

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



РАБОЧАЯ ТЕТРАДЬ для лекций

по

физической и коллоидной химии

Студента ____ курса ____ группы
Фармацевтического факультета

Краснодар

2020

УДК 615:544:544.7(075)
ББК 24
Л 36

Составитель:

Старший преподаватель кафедры фундаментальной и клинической биохимии,
к.п.н. О.В. Балачевская

Под редакцией зав. кафедрой фундаментальной и клинической биохимии
ФГБОУ ВО КубГМУ Минздрава России, профессора И.М. Быкова

Лекционная тетрадь по физической и коллоидной химии: учебно-методическое пособие для студентов фармацевтического факультета. – Краснодар: ФГБОУ ВО КубГМУ Минздрава России; 2020. – 103 с.

Рецензенты:

Профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», д.х.н., профессор Н.В. Шельдешов

Доцент кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, к.х.н., доцент ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Т.П. Стороженко

Учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физическая и коллоидная химия», составленной на основании ФГОС ВО по направлению подготовки 33.05.01 Фармация и предназначено для студентов фармацевтического факультета.

Рекомендовано к изданию ЦМС ФГБОУ ВО КубГМУ Минздрава России, протокол № 11 от 29 июня 2020 г.

УДК 615:544:544.7(075)
ББК 24
Л 36
О.В. Балачевская

МОДУЛЬ 5	53
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ	53
1.8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ	53
1.8.1. Термодинамика поверхностного слоя	53
1.8.2. Адсорбция на границе «жидкость – газ»	57
1.8.3. Адсорбция на границе «твердое тело – газ» и «твердое тело – жидкость»	57
2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	68
МОДУЛЬ 6	68
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	68
2.1. Структура и свойства дисперсных систем	68
2.1.1. Классификация дисперсных систем	69
2.1.2. Методы получения дисперсных систем	70
2.1.3. Методы очистки дисперсных систем	71
2.2. Коллоидные растворы	73
2.2.1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	73
2.2.2. Оптические явления	76
2.2.3. Строение коллоидных систем	76
2.2.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	79
2.2.5. Гелеобразование	82
МОДУЛЬ 7	84
РАЗНЫЕ КЛАССЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	84
2.3. Классы дисперсных систем	84
2.3.1. Порошки	84
2.3.2. Аэрозоли	86
2.3.3. Эмульсии	88
2.3.4. Суспензии	91
2.3.5. Пены	92
2.3.6. Коллоидные системы, образованные поверхностно-активными веществами	94
2.3.7. Высокомолекулярные соединения	99

1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МОДУЛЬ 1

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

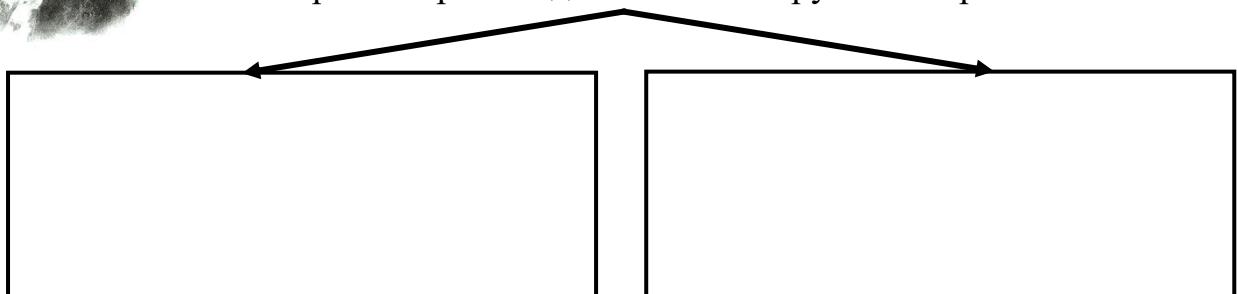
Физическая химия	– наука, изучающая взаимосвязь химических и физических явлений, выявляющая закономерности химических процессов, опираясь на общие принципы физики
-------------------------	---

Основные задачи	



Само понятие «*физическая химия*» было введено великим русским ученым Ломоносовым в 18 веке.

Физическая химия
рассматривает две основные группы вопросов:



В курсе физической химии обычно выделяют *несколько разделов*:

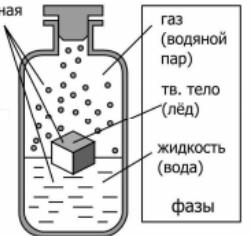
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

Термодинамика	
----------------------	--

Термодинамика изучает:

1	
2	
3	

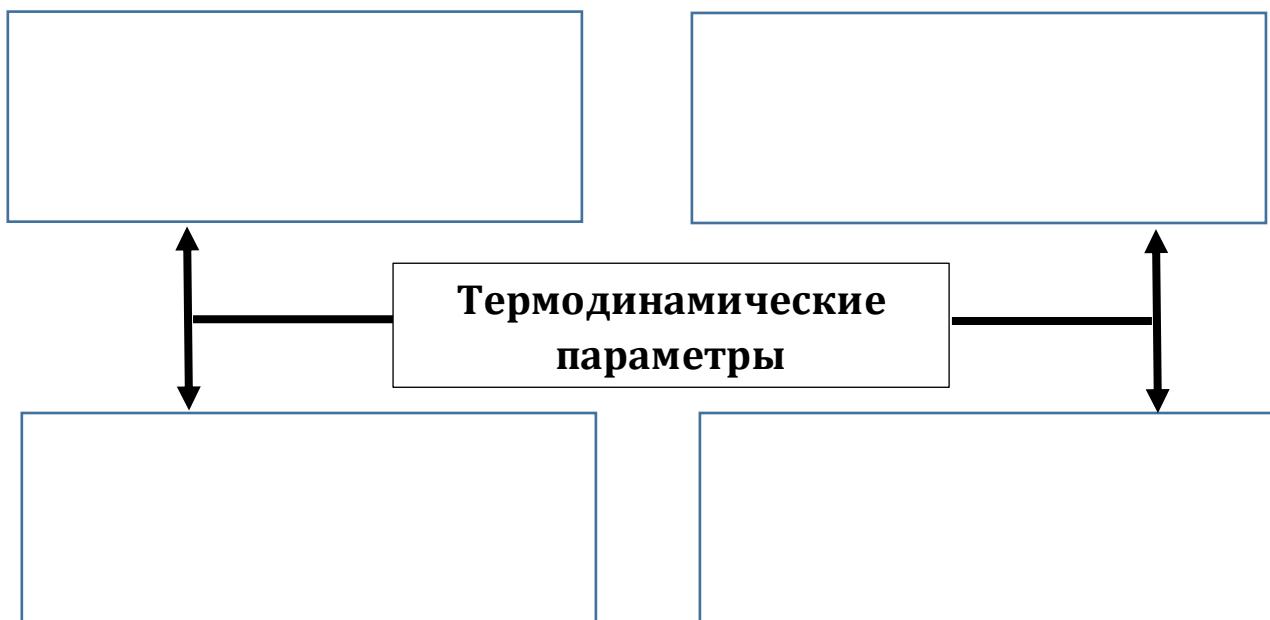
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамическая система		
Фаза		
Гомогенная система		 <p>гомогенная система граница</p>
Гетерогенная система		 <p>гетерогенная система газ (водяной пар) тв. тело (лёд) жидкость (вода) фазы</p>
Изолированная система		

Закрытая система		<p>закрытая система изолированная система адиабатическая (теплокомпенсированная) система</p>
Открытая система		<p>открытая система</p>

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её состояние.

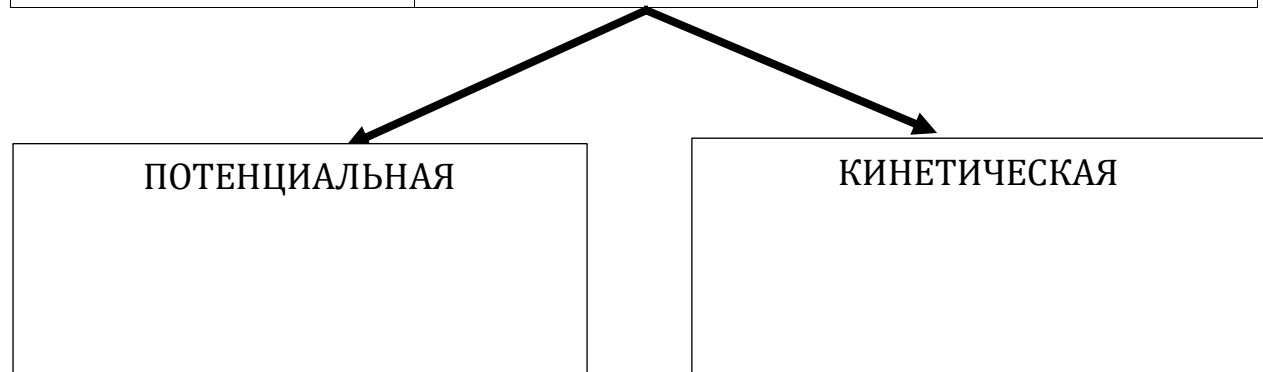
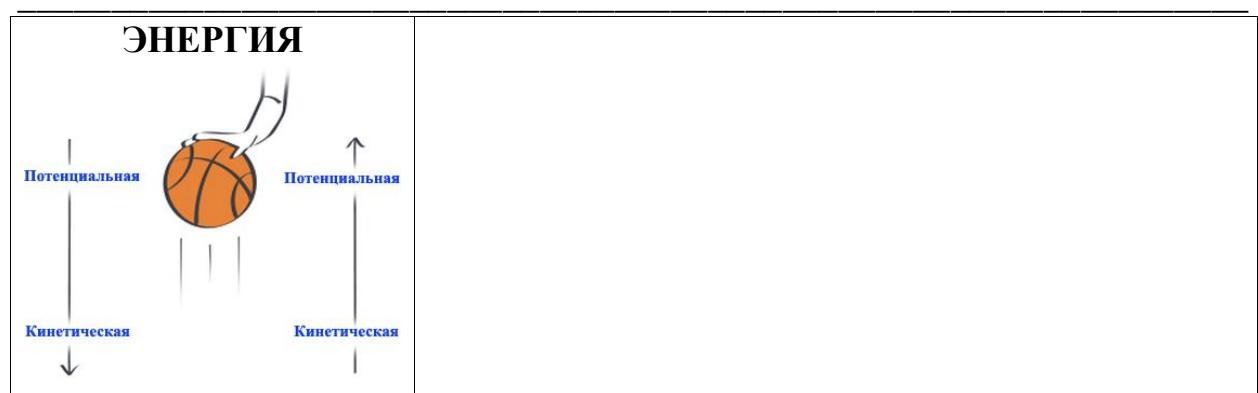
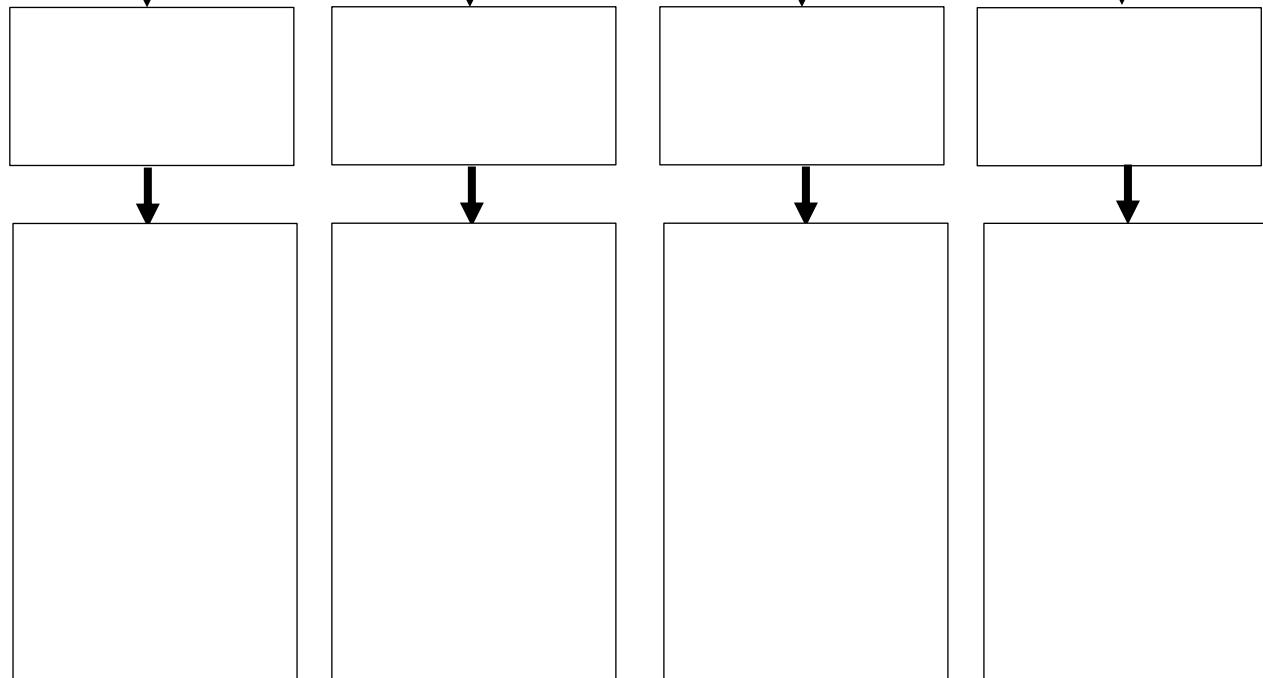
Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы – термодинамические параметры состояния.



Термодинамические параметры

КЛАССИФИКАЦИЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Признак классификации



Внутренняя энергия системы

Теплота

Работа

1.1.1. Первое начало термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

Энтропия

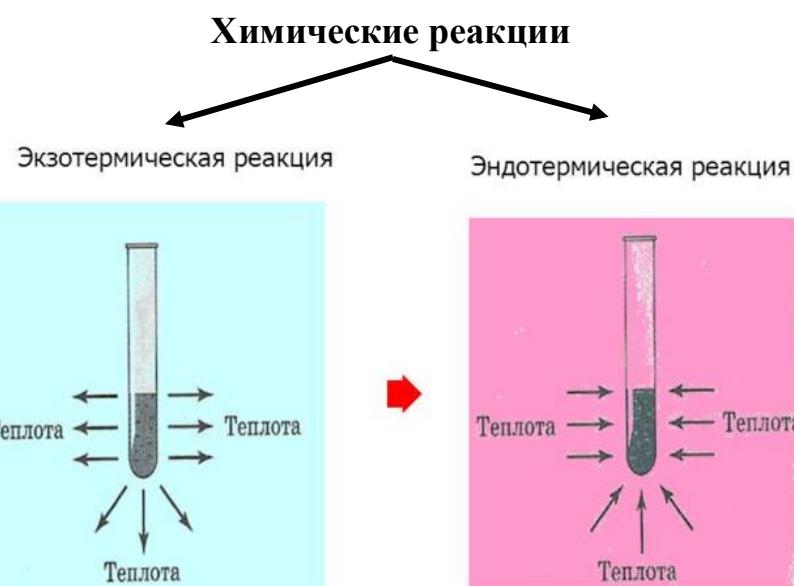
Энтальпия

Энергия Гиббса

Энергия Гельмгольца

Термодинамические процессы

Изохорный про- цесс	Изотермиче- ский процесс	Изобарный про- цесс	Адиабатический процесс
$(V = \text{const}; \Delta V = 0)$	$(T = \text{const})$	$(P = \text{const})$	$(Q = 0)$



Тепловой эффект химической реакции

Теплота образования вещества

Теплота сгорания вещества

Теплота растворения вещества

1.1.2. Термохимия

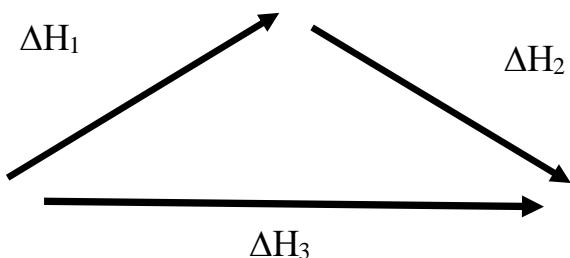
Калорийность

Энергетическая ценность			
№	наименование	ккал/г	кДж/моль
1	Белки		
2	Жиры		
3	Углеводы		
4	Вода		

Основным законом термохимии является **закон Гесса**, являющийся частным случаем первого начала термодинамики.

Закон Гесса

Закон Гесса



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Тепловой эффект химической реакции образования веществ

$$\Delta H_{r,298} = \sum (v_i H_{i,298}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i H_{i,298}^0)_{\text{исх}}$$

Тепловой эффект химической реакции сгорания веществ

$$\Delta H_{r,298} = \sum (v_i H_{i,298}^0)_{\text{исх}} - \sum (v_i H_{i,298}^0)_{\text{прод}}$$

**Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
Закон Кирхгоффа**

Уравнение Кирхгофа позволяет рассчитать изменение теплоемкости при протекании химической реакции, если известна зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (для этого используется дифференциальная форма уравнения)

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

или рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре T_2 , если он известен при другой температуре T_1 (для этого используется интегральная форма уравнения).

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

1.1.3. Второе начало термодинамики. Энтропия

Второе начало термодинамики дает возможность определить:

1	
2	
3	
4	

Формулировки второго начала термодинамики:

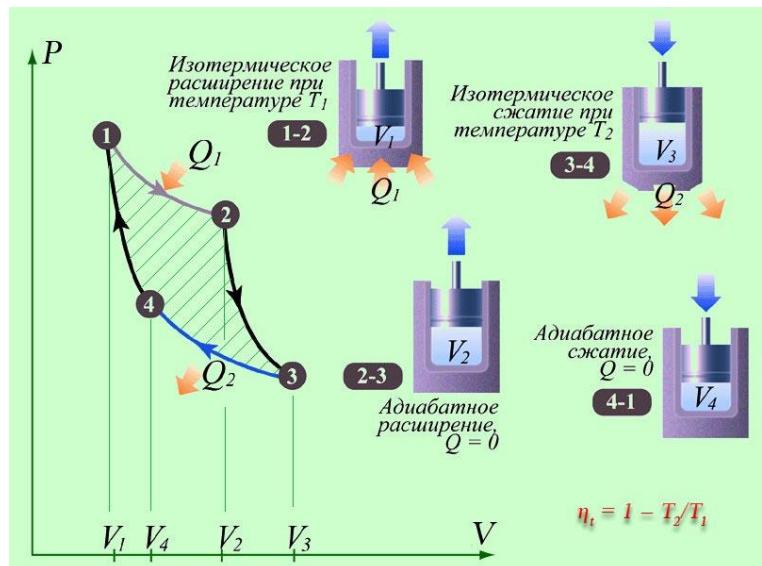
1	
2	
3	

Энтропия



Цикл Карно

Это идеальный круговой процесс, состоящий из двух адиабатных и двух изотермических процессов. В процессе Карно термодинамическая система выполняет механическую работу за счет обмена теплотой с двумя тепловыми резервуарами, имеющими постоянные, но различающиеся температуры.



Основные положения тепловой теоремы заключаются в следующем:

№	формулировка	формула
1		
2		

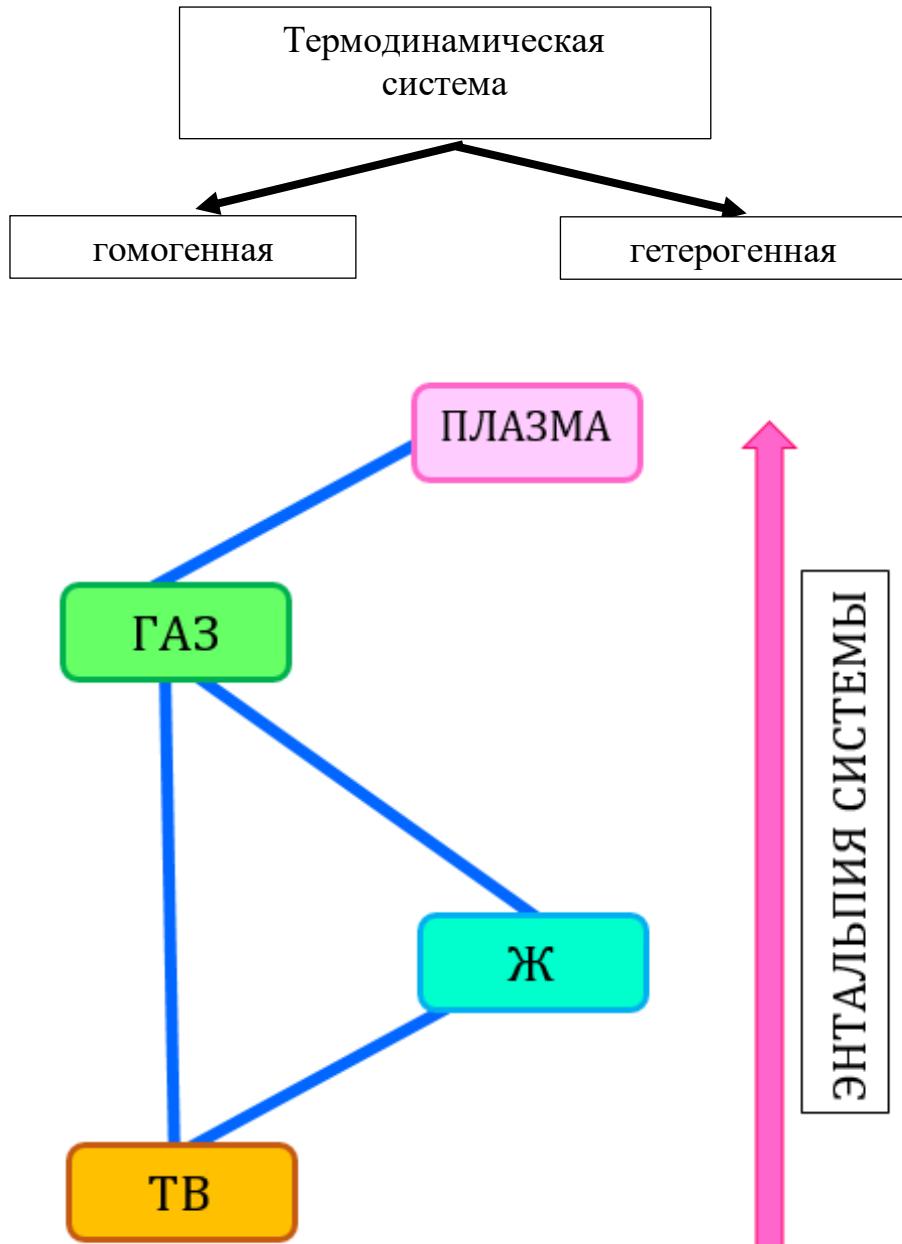
Постулат Планка

1.1.4. Термодинамические потенциалы. Функции Гиббса, Гельмгольца

№	определение	формула	Единицы измерения
1	Функция Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях		
2	Функция Гельмгольца – это та часть внутренней энергии системы, определяющая работоспособность и может быть применена для совершения максимальной работы.		

МОДУЛЬ 2
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
1.3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

1.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Уравнения Клапейрона, Клапейрона – Клаузиуса



№	наименование	определение
1	<i>Фазовое равновесие</i>	
2	<i>Компонент K</i>	
3	<i>Число степеней свободы C</i>	
4	<i>Параметры Системы n</i>	

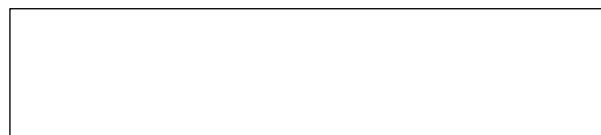
Правило фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + n$$

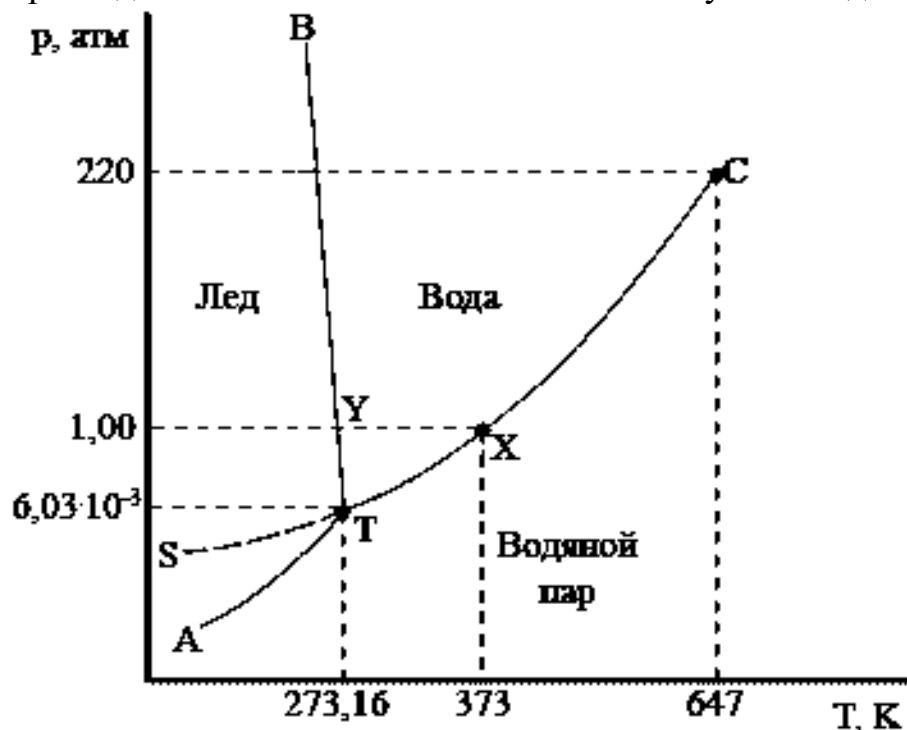
Если из внешних параметров на систему оказывают влияние p и T , то $n = 2$ и правило фаз принимает вид:

$$C = K - \Phi + 2$$

Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса имеет вид:



Примером однокомпонентной системы может служить вода.



Характеристика диаграммы состояния воды

Уравнение Клапейрона

Уравнение Клапейрона (1834) связывает между собой давление, при котором происходит фазовый переход, и температуру фазового перехода. Для процесса испарения воды в дифференциальной форме оно имеет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{H_2O}^{\pi} - S_{H_2O}^{*}}{V_{H_2O}^{\pi} - V_{H_2O}^{*}} = \frac{\Delta S_{\phi,\pi}}{\Delta V_{\phi,\pi}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi,\pi}}{T_{\phi,\pi}\Delta V_{\phi,\pi}} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi,\pi}}{RT^2} p \quad \frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\phi,\pi}}{R}$$

После перехода к интегральной форме уравнения Клапейрона – Клаузиуса оно позволяет рассчитывать значение давления, при котором устанавливается фазовое равновесие, в зависимости от температуры

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\phi,\text{II}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\phi,\text{II}}(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

1.3.2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах, перегонка

Значения для фармации

Если система состоит из двух компонентов, а на состояние равновесия влияют такие внешние факторы, как температура и давление, то правило фаз Гиббса имеет вид:

$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi.$$

Равновесие «твердое вещество – жидкость».

Фазовая диаграмма системы с простой эвтектикой

Фазовая диаграмма или диаграмма плавкости

Диаграммы плавкости строятся на основании результатов термического анализа, который заключается в наблюдении за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их смесей.

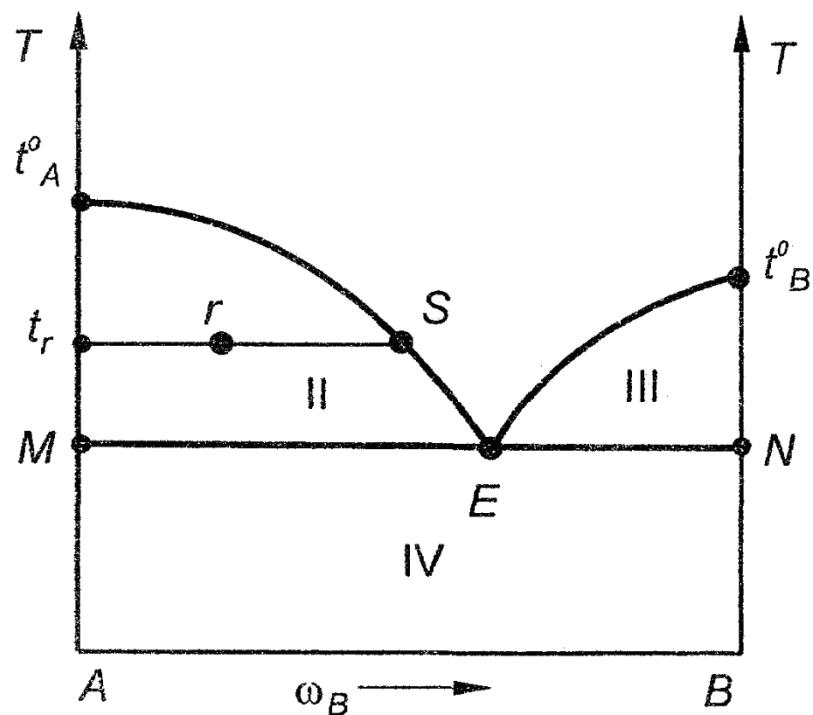


Рис. Фазовая диаграмма системы с простой эвтектикой

Линия солидус

Линия ликвидус

Температура эвтектики

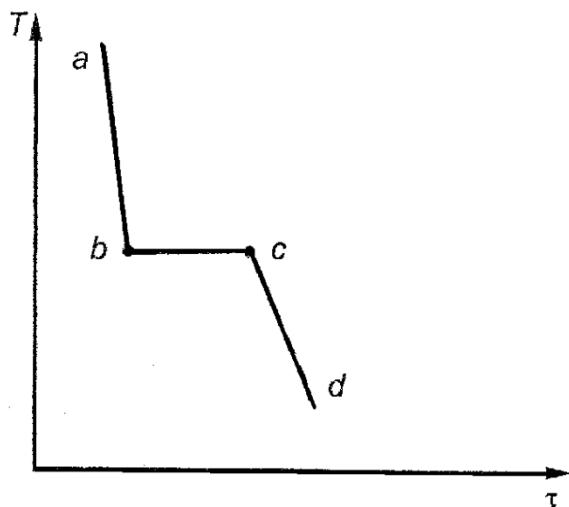


Рис. Кривая охлаждения чистого вещества

Характеристика кривой охлаждения чистого вещества

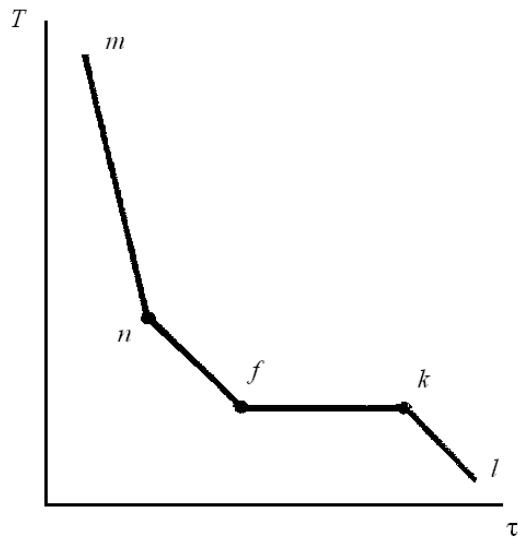


Рис. Кривая охлаждения смеси

Характеристика кривой охлаждения смеси

Таким образом, каждая кривая охлаждения дает возможность определить две температуры –*начала и конца кристаллизации*.

Пример применения фазовых равновесий, кривых охлаждения

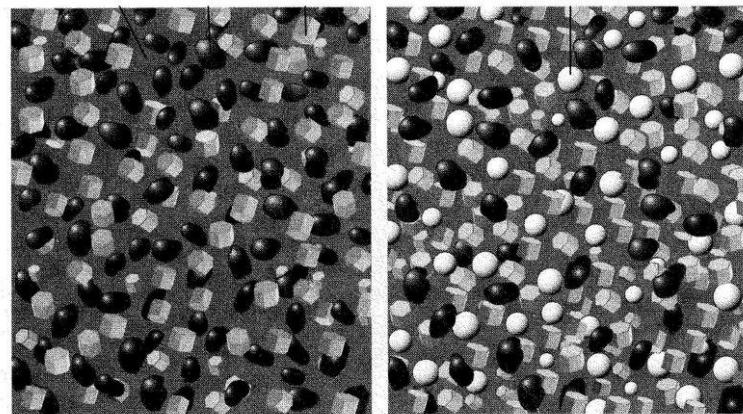
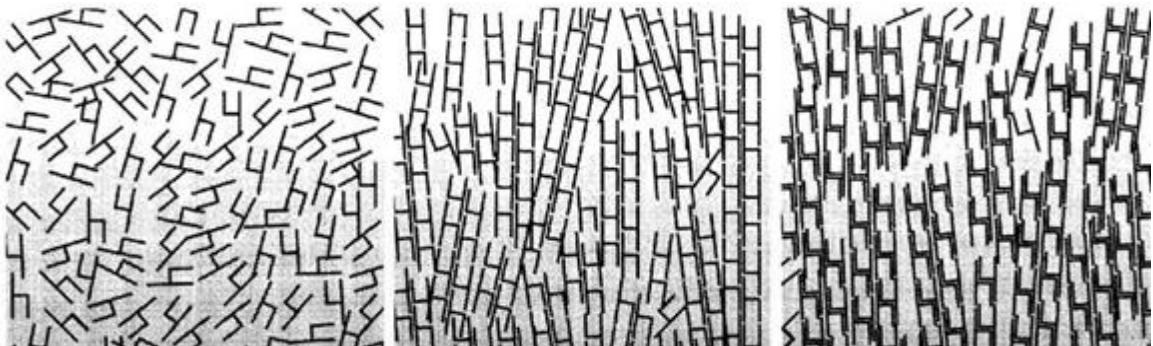


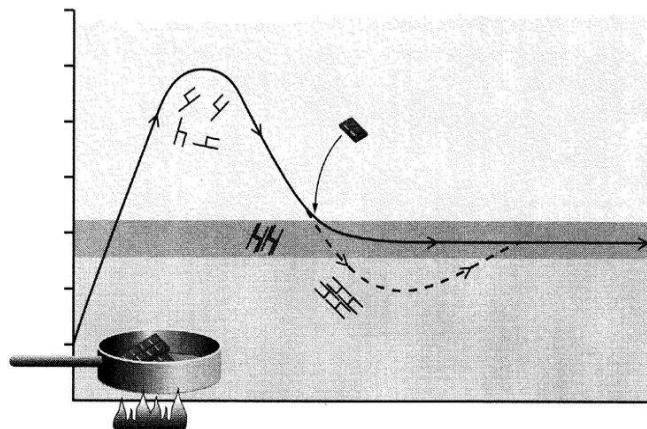
Рисунок. Структура горького (слева) и молочного (справа) шоколада.

№	шоколад	Какао тертое	Сахар	Молочный белок	Какао масло
1	Темный				
2	Молочный				



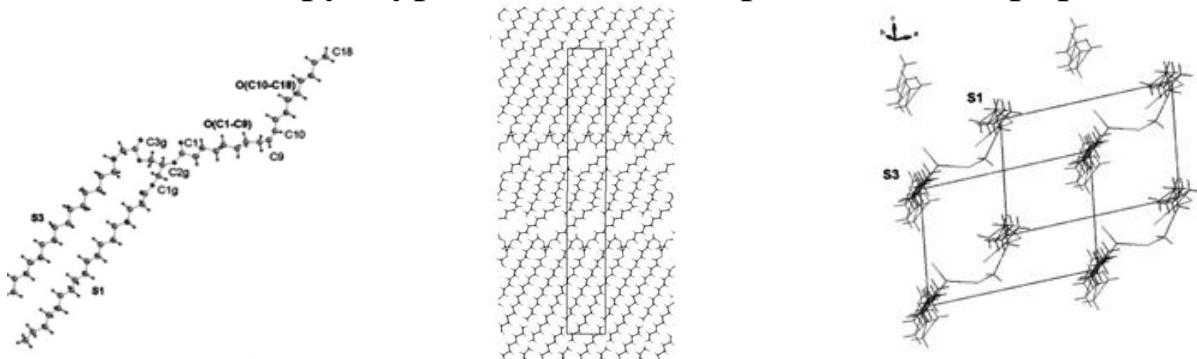
Когда шоколад охлаждают без соблюдения специальных правил, молекулы образуют рыхлую структуру из нестабильных кристаллов, такой шоколад мягкий и липкий. Если шоколад охлаждать правильно, молекулы формируют правильную структуру из стабильных кристаллов, такой шоколад твердый и хрустящий.

Конширование



Темперирование

Изменение структуры шоколада в процессе темперирования



МОДУЛЬ 3
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

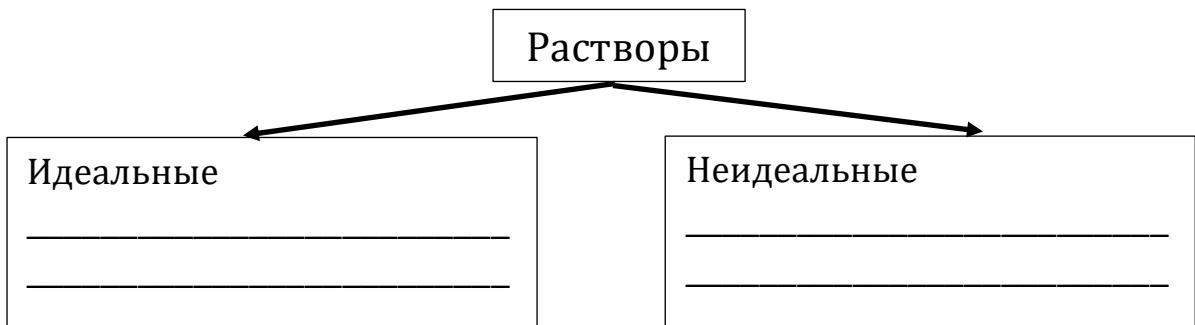
**1.4. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ,
ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЛЛИГАТИВНЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

Коллигативные свойства растворов



Значение для медицины и фармации:

1.4.1. Давление пара растворителя над разбавленными растворами. Закон Рауля



Закон Рауля

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_1 –

n_2 –

Согласно закону Рауля, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества, а зависит только от его мольной доли.

Для учета процессов электролитической диссоциации и ассоциации молекул в растворах Вант-Гофф предложил использовать *изотонический коэффициент* i :

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

где $\sum n_j$ –

$n_{\text{исх}}$ –

α –

v –

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и не ассоциируют, $i = 1$. Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации $i > 1$, причем максимальное его значение при полной диссоциации для данного электролита равно числу ионов в его молекуле ($i_{\max} = v$):

	NaCl	CaCl ₂	Na ₃ PO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
i_{\max}	2	3	4	5

Для электролитов закон Рауля приобретает вид:

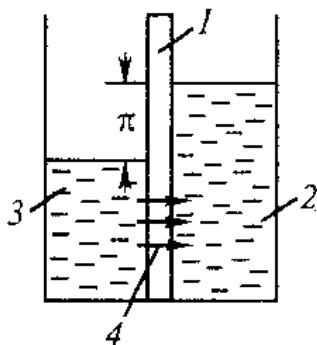
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = i \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

1.4.2. Осмотическое давление растворов

Оsmос

Осмотическое давление растворов

3.



1 – полупроницаемая мембрана;
2 – раствор;
3 – растворитель;
4 – поток растворителя.

Схема, поясняющая явление осмоса

Вант-Гофф для объяснения зависимости осмотического давления разбавленных растворов от их концентрации предложил уравнение:

$$p_{\text{осм}} = c \cdot RT,$$

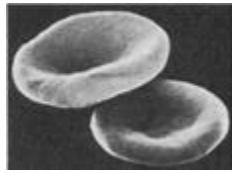
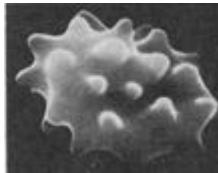
где $p_{\text{осм}}$ –

c –

Для растворов электролитов уравнение Вант-Гоффа имеет вид:

Применение в медицине и фармации

Оsmотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют **гипертонические, гипотонические и изотонические растворы**.

$P_{\text{осм плазмы}} < P_{\text{осм р-ра}}$	$P_{\text{осм плазмы}} = P_{\text{осм р-ра}}$	$P_{\text{осм плазмы}} > P_{\text{осм р-ра}}$
		
Гипо- Гемолиз «лаковая кровь»	Изо- тургор (для растений), гомеостаз	Гипер- Плазмолиз
Эндоосмос		Экзоосмос
Осмотический шок		Осмотический конфликт

Осмотический гемолиз может возникнуть в гипотонической среде. Концентрация раствора NaCl, при которой начинается гемолиз, носит название *осмотической резистентности эритроцитов*. Для здоровых людей границы минимальной и максимальной стойкости эритроцитов находятся в пределах от 0,4 до 0,34%.

Химический гемолиз может быть вызван хлороформом, эфиром, разрушающими белково-липидную оболочку эритроцитов.

Биологический гемолиз встречается при действии ядов змей, насекомых, микроорганизмов, при переливании несовместимой крови под влиянием иммунных гемолизинов.

Температурный гемолиз возникает при замораживании и размораживании крови в результате разрушения оболочки эритроцитов кристалликами льда.

Механический гемолиз происходит при сильных механических воздействиях на кровь, например, встряхивании ампулы с кровью.

1.4.3. Криоскопия. Эбуллиоскопия

Температура замерзания чистого растворителя или раствора

Понижение температуры замерзания идеальных растворов нелетучих веществ прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества c_m :

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c_m,$$

где $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам, р-ля}} - T_{\text{зам, р-ра}}$

Криоскопическая константа

Для растворов электролитов уравнение Рауля имеет вид:

Температура кипения чистого растворителя или раствора

Повышение температуры кипения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} c_m,$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип, р-ра}} - T_{\text{кип, р-ля}}$

Эбулиоскопическая константа

Для растворов электролитов уравнение Рауля имеет вид:

Применение в медицине и фармации

1.5. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одной из основных характеристик растворов электролитов является pH. Поддержание постоянства pH крови и других жидкостей организма – важнейшая функция любого живого организма.

При приготовлении жидких лекарственных форм для инъекций следует учитывать, что количество содержащихся в них кислот и оснований различной природы при внутривенном введении не должно приводить к отклонениям pH крови от нормы.

Кроме того, в качестве буферных систем, применяемых для приготовления лекарственных препаратов, должны использоваться лишь те, что имеются в организме – гидрокарбонатная, фосфатная, белковая, аминокислотная, гемоглобиновая системы.

Правильно выбранное значение pH и состав буферной системы способствует лучшему усвоению вводимого лекарственного средства и, как следствие, усилинию лечебного эффекта.

1.5.1. Теория растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля

Ионная сила раствора

$$I = 0,5 \sum_i z_i^2 c_i .$$

где z –

c –

Теория Дебая и Хюкеля позволяет по энергии электростатического взаимодействия центрального иона и его ионной атмосферы рассчитать *коэффициент активности ионов электролита* в растворе.

$$a_i = \gamma_i c_i .$$

где γ –

Уравнение первого приближения теории Дебая – Хюкеля:

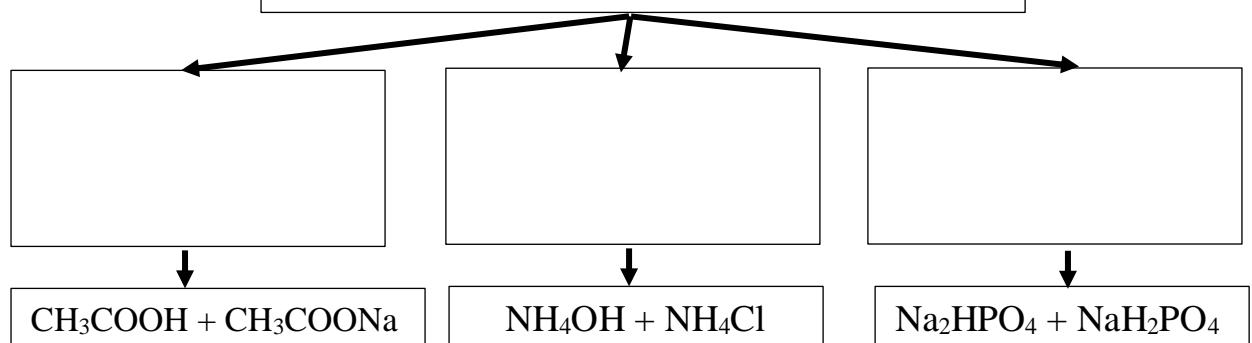
$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I} ,$$

Если в растворе находится несколько электролитов, то на величину коэффициента активности каждого иона влияют концентрации всех ионов в растворе.

1.5.2. Буферные системы и растворы

Буферный раствор

Компоненты буферной системы



Например, в растворе, содержащем 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa , в результате полной диссоциации соли:



анионы CH_3COO^- подавляют диссоциацию слабой кислоты



Если к раствору, содержащему уксусную кислоту и ацетат натрия, добавить сильную кислоту, то содержащиеся в ней ионы водорода H^+ будут реагировать с анионами CH_3COO^- , образуя недиссоциированные молекулы CH_3COOH . При этом изменения pH раствора, содержащего такую буферную систему, будут значительно меньше, чем при добавлении такого же количества сильной кислоты к такому же объему чистой воды.

Если к раствору, содержащему уксусную кислоту и ацетат натрия, добавить сильное основание, то добавляемые ионы гидроксила будут реагировать с ионами водорода, содержащимися в растворе, образуя молекулы воды:



Расходование ионов H^+ в реакции приводит к диссоциации молекул CH_3COOH в реакции и образованию новых ионов H^+ . При этом изменения pH раствора, содержащего буферную систему, будут значительно меньше, чем при добавлении такого же количества сильного основания к такому же объему чистой воды.

Для расчета pH кислотной буферной системы используется *уравнение Гендерсона-Хассельбаха*

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}},$$

где $c_{\text{кислоты}}$ и $c_{\text{соли}}$ —

$\text{p}K_a$ —

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}^{\text{исх}} V_{\text{к-ты}}^{\text{исх}}}{c_{\text{соли}}^{\text{исх}} V_{\text{соли}}^{\text{исх}}}.$$

Уравнение для расчета pH буферного раствора, содержащего слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты, выводится аналогично и также называется уравнением Гендерсона – Хасельбаха:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{осн}}^{\text{исх}} V_{\text{осн}}^{\text{исх}}}{c_{\text{соли}}^{\text{исх}} V_{\text{соли}}^{\text{исх}}},$$

Величину буферного действия характеризуют с помощью буферной емкости.

Буферная емкость раствора

Буферная емкость

$$B_a = \frac{c_{\text{моль-экв.к-ты}} \cdot V_{\text{k-ты}}}{|\Delta \text{pH}| V_{\text{буф.р-ра}}}$$

$$B_b = \frac{c_{\text{моль-экв.щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}}}{|\Delta \text{pH}| V_{\text{буф.р-ра}}}$$

где $c_{\text{экв}}$ и V –

ΔpH –

$V_{\text{буф.р-ра}}$ –

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов в буферном растворе и их отношения. Чем выше концентрация компонентов, тем больше буферная емкость. При разбавлении буферного раствора величина буферной емкости уменьшается вследствие снижения концентрации всех компонентов раствора.

1.6. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1.6.1. Электропроводность растворов электролитов

Электрохимия

Проводники электрического тока

проводники первого рода

проводники второго рода

Электрическая проводимость

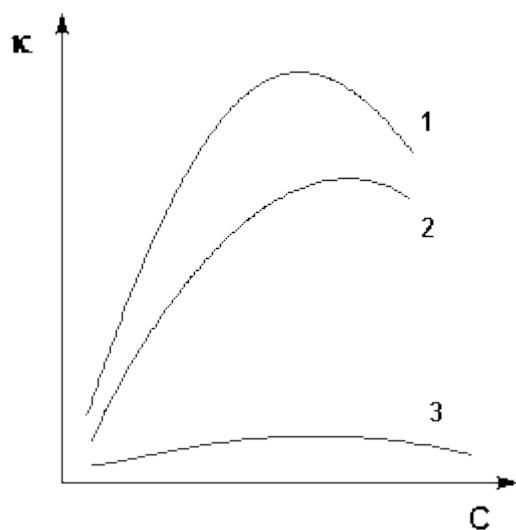
$$G = 1/R, \text{ См}/\text{м} \text{ или } \Omega^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$$

Удельная электрическая проводимость

$$\kappa = 1/\rho, \text{ См}/\text{м}$$

Молярная электрическая проводимость

$$\lambda = \kappa/c, \Omega^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1} \text{ или } \text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$$



Удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов, и, прежде всего, от природы электролита, его концентрации, температуры и природы растворителя.

- 1 – H_2SO_4 ,
2 – KOH ,
3 – CH_3COOH

Предельная молярная электрическая проводимость

Уравнение Кольрауша

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

или в бесконечно разбавленном растворе:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Для слабых электролитов это уравнение имеет другой вид:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

или

$$\lambda = \alpha\lambda^0$$

Используя уравнение Кольрауша для слабой одноосновной кислоты



можно вывести уравнение, связывающее молярную электропроводность электролита и его концентрацию. Для этого, вводя в уравнение для константы диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

степень диссоциации, получим уравнение закона разбавления Оствальда:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}.$$

1.6.2. Электродные потенциалы и электродвижущие силы гальванических элементов

1.6.2.1. Электроды и электродные потенциалы

ДЭС (двойной электрический слой)

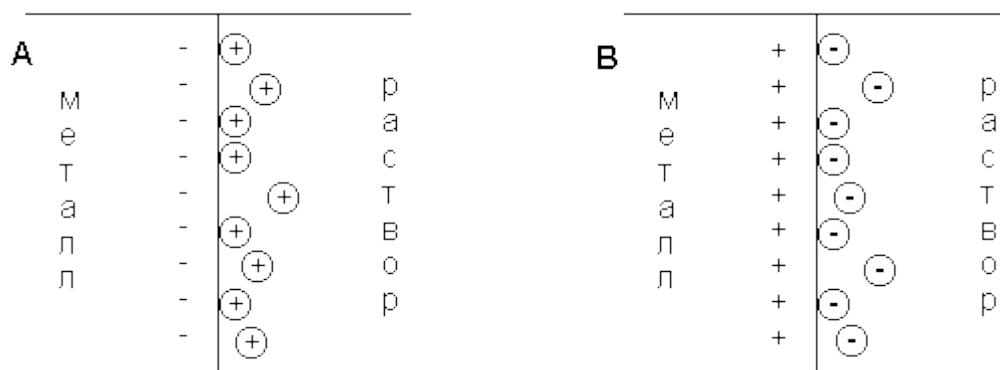
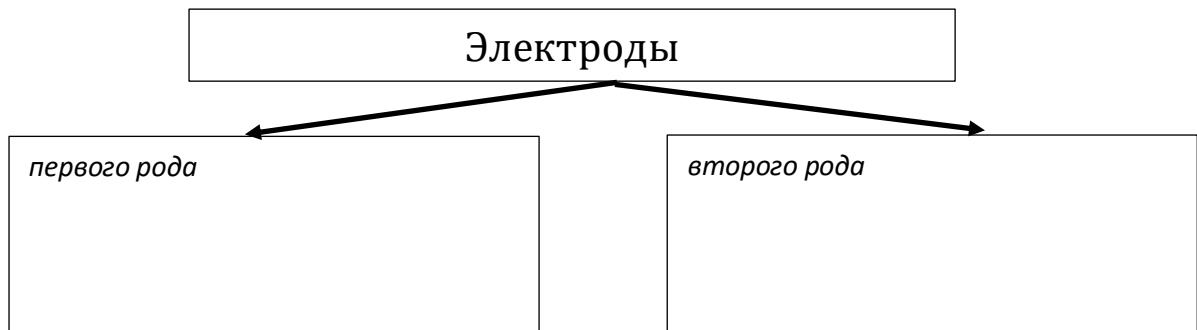


Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор

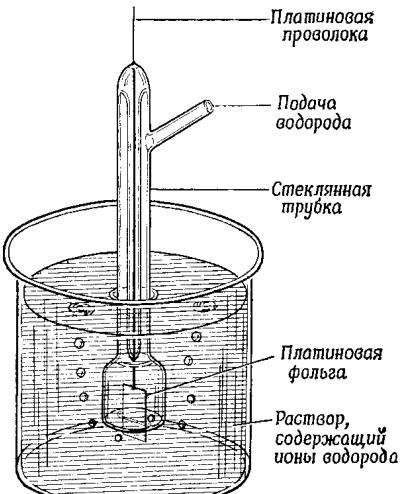


уравнение Нернста

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{z+}}$$

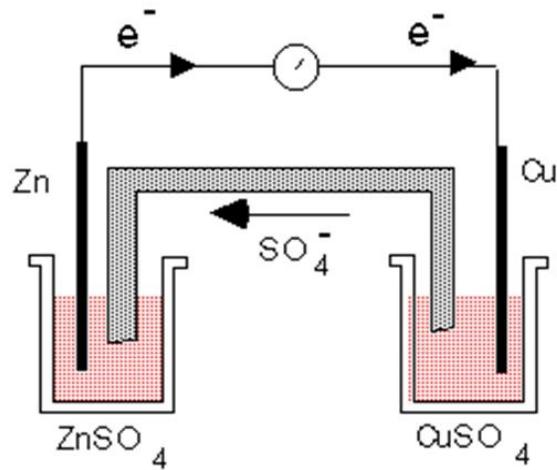
<i>Хлорсеребряный электрод</i>	$\text{Ag}, \text{AgCl} \text{Cl}^-$
	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$
1 -; 2 -; 3 -; 4 -	$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

<i>Каломельный электрод</i>	$\text{Pt} \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl}$
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ $E_{1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg},\text{Cl}^-} = E_{1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg},\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

Водородный электрод 	Pt, H₂ H⁺ $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$
$E_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = E_{2\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$	

1.6.2.2. Гальванические элементы и ЭДС

Гальванический элемент



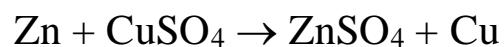
ЭДС

$$E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

ЭДС (*элемент Даниэля – Якоби*) равна:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

и в ней при замыкании левого и правого электрода самопроизвольно протекает процесс растворения цинка на левом электроде и выделение меди на правом



МОДУЛЬ 4
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И КАТАЛИЗ
1.7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Законы химической термодинамики позволяют определить

Предметом химической кинетики являются

1.7.1. Скорость химической реакции

Средняя скорость химической реакции

$$v_i = -\frac{c_{A,i+1} - c_{A,i}}{t_{i+1} - t_i}$$

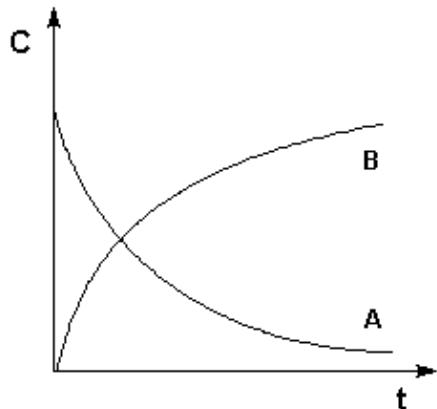
Среднее время

$$t_i = \frac{t_{i+1} + t_i}{2}$$

Истинная (мгновенная) скорость химической реакции

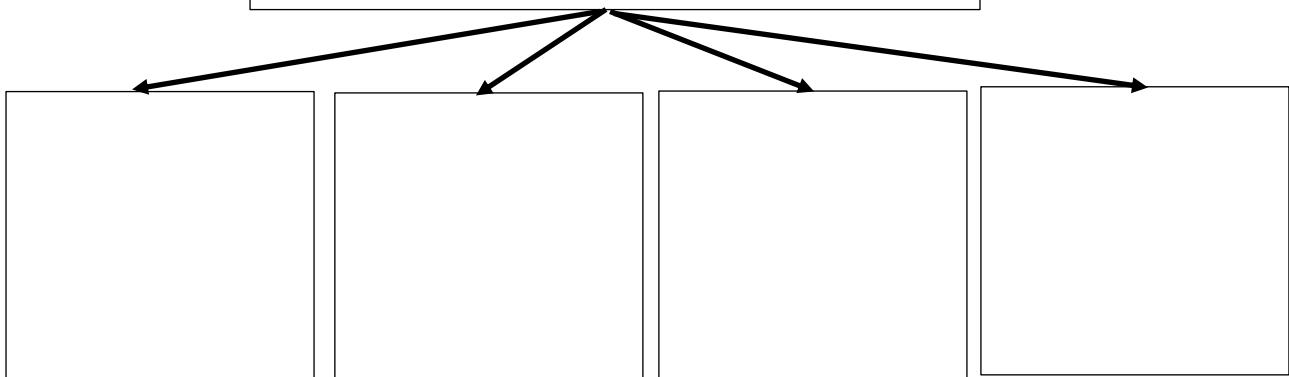
$$v_{ucm} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Кинетическая кривая



1.7.2. Формальная кинетика необратимых реакций нулевого, первого и второго порядков

Скорость химических реакций зависит от множества факторов



Закон действующих масс для кинетики

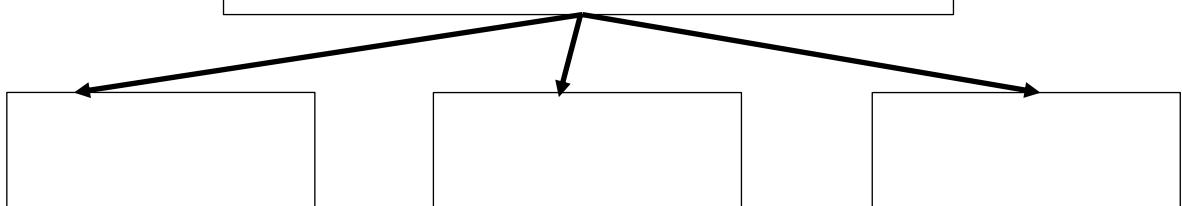
Т. е. для реакции



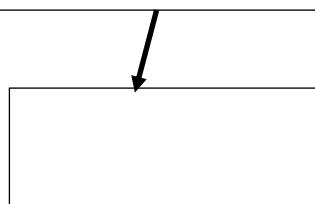
можно записать:

Константа скорости химической реакции

Константа скорости **ЗАВИСИТ** от



Константа скорости **НЕ ЗАВИСИТ** от

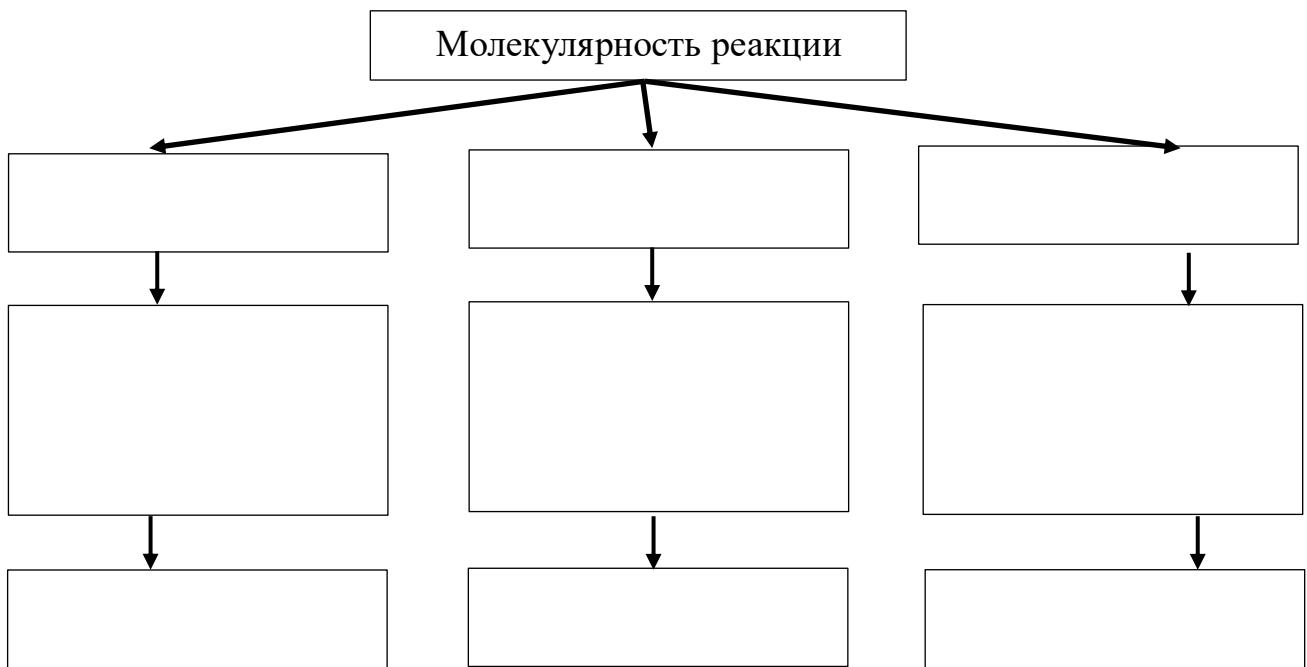
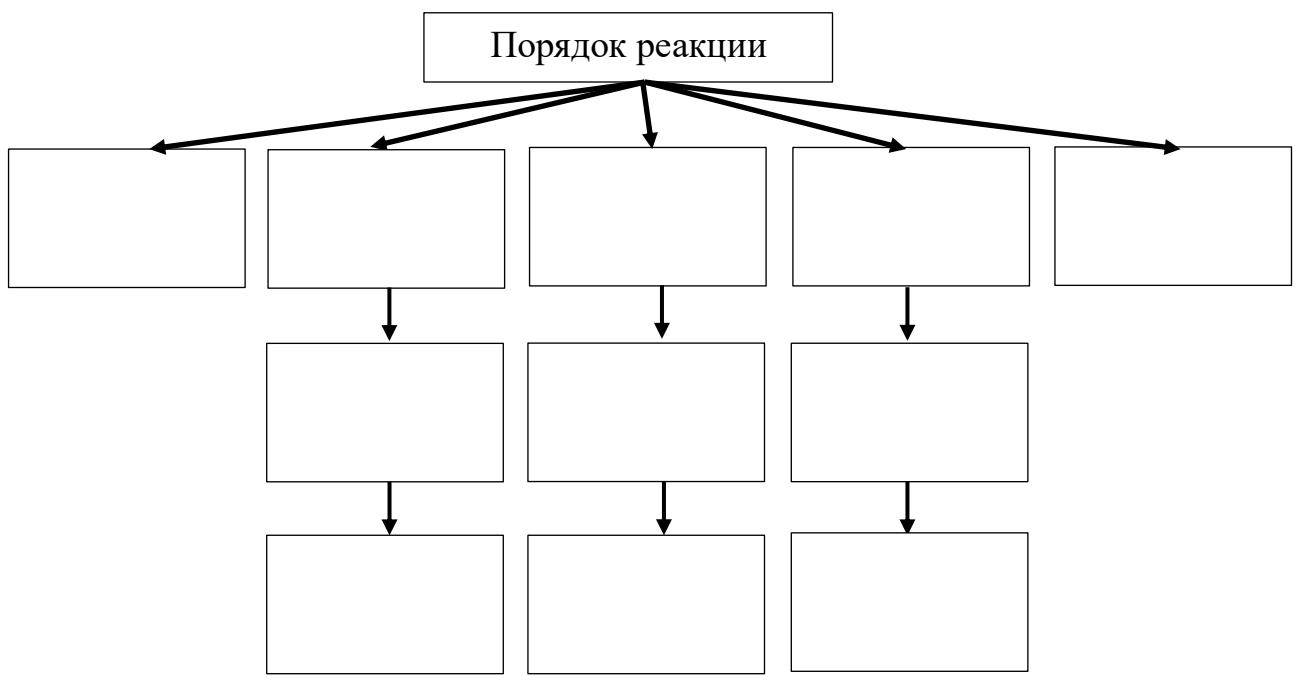


Кинетическое уравнение

Порядок реакции по веществу

Общий порядок реакции

Молекулярность химической реакции



Значение для медицины и фармации:

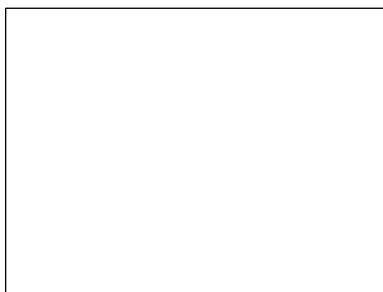
1.7.3. Методы определения порядков и констант скоростей реакций

Для определения порядка реакций используют две группы методов: *интегральные методы* и *дифференциальные методы*.

Интегральные методы

Метод подстановки

Графический метод



Метод определения порядка реакции по периоду полупревращения

Дифференциальные методы

Дифференциальный метод, предложенный Вант-Гоффом, заключается в следующем. Пусть изучается кинетика химической реакции



Если начальная концентрация реагента B значительно больше начальной концентрации реагента A, то концентрация B в процессе протекания реакции изменяется незначительно и может быть принята постоянной (метод избытка реагента). Тогда кинетическое уравнение:

$$\nu = k^* c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

упрощается

$$\nu = k c_A^{n_A},$$

где $k = k^* c_B^{n_B}$.

Логарифмирование последнего уравнения приводит к линеаризованному уравнению:

$$\ln \nu = \ln k + n_A \ln c_A.$$

Для нахождения порядка и константы скорости реакции по коэффициентам уравнения строим график в координатах " $\ln \nu - \ln c_A$ ".

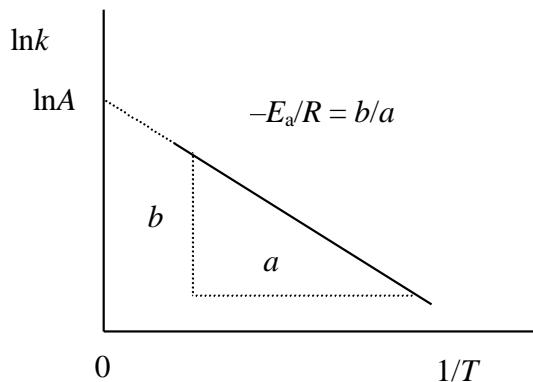
1.7.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Уравнение Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



Угловой коэффициент прямой равен $-E_a/R$, а ордината точки пересечения прямой с вертикальной линией, проведенной через точку $1/T = 0$ на оси абсцисс, равна $\ln A$.

Для ускоренного определения срока годности лекарственного препарата при обычной (25°C) температуре необходимо определить срок годности при хранении этого препарата при повышенной (обычно на 15 К) температуре, порядок по лекарственному веществу реакции, приводящей к потере лекарственного вещества в лекарственном препарате, и энергию активации этой реакции.

$$t_{25} = t_{40} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{273+40} - \frac{1}{273+25}\right)\right)$$

1.7.5. Сложные реакции

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют **принцип независимости химических реакций**

Классификация сложных реакций

	название	схема
1		$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$
2		$\begin{array}{ccc} & k_1 & \\ A & \swarrow & \searrow \\ & B & D \end{array}$
3		$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$
4		<p>1. Зарождение цепи (инициация): $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow 2 \text{Cl}\cdot$</p> <p>2. Развитие цепи: $\text{H}_2 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$</p> <p>3. Обрыв цепи (рекомбинация): $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \longrightarrow \text{H}_2$ $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$ $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{HCl}$</p>

Каталитические процессы

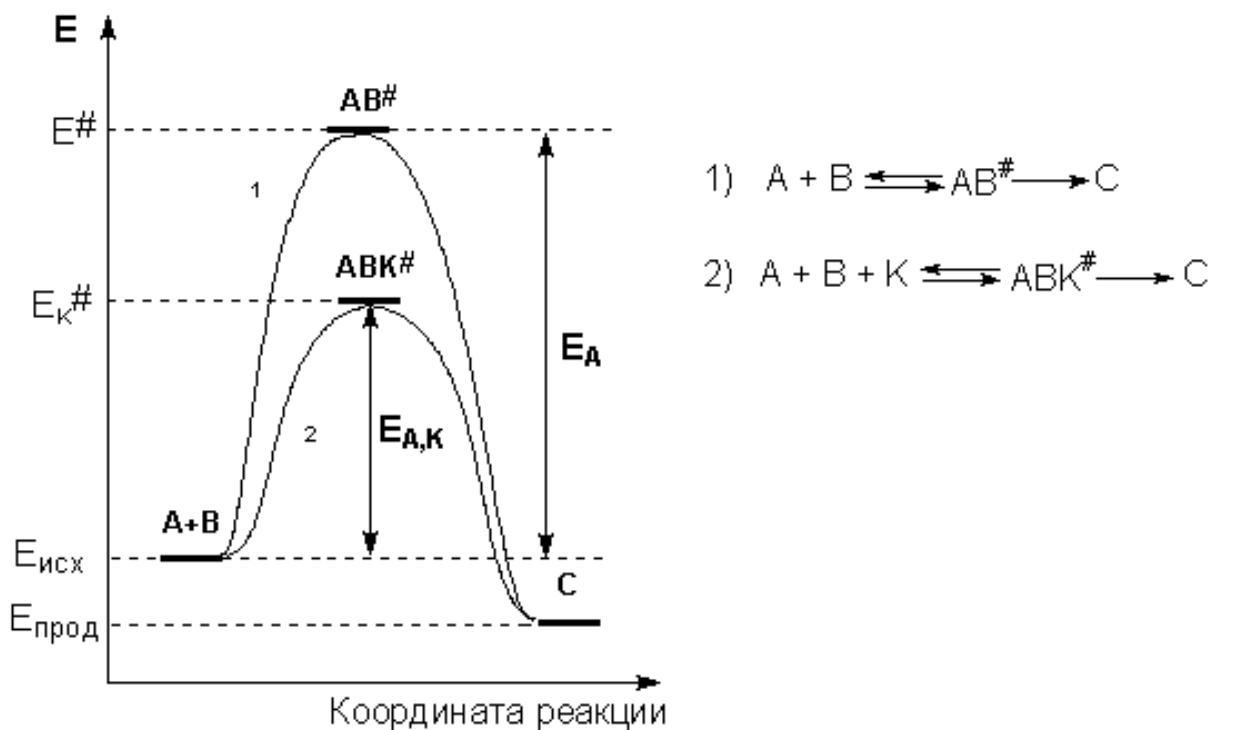
Катализ



Катализаторы обладают:

Селективностью

Специфичностью



Энергетическая диаграмма химической реакции
без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:



Области применения ферментов в биологии и медицине

№	Фермент	Назначение
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		

Классы ферментов:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.

Ферментативные процессы:

№	название	процесс
1.		
2.		
3.		
4.		

Ферменты -лекарственные препараты

- 1.**
- 2.**
- 3.**
- 4.**
- 5.**
- 6.**
- 7.**

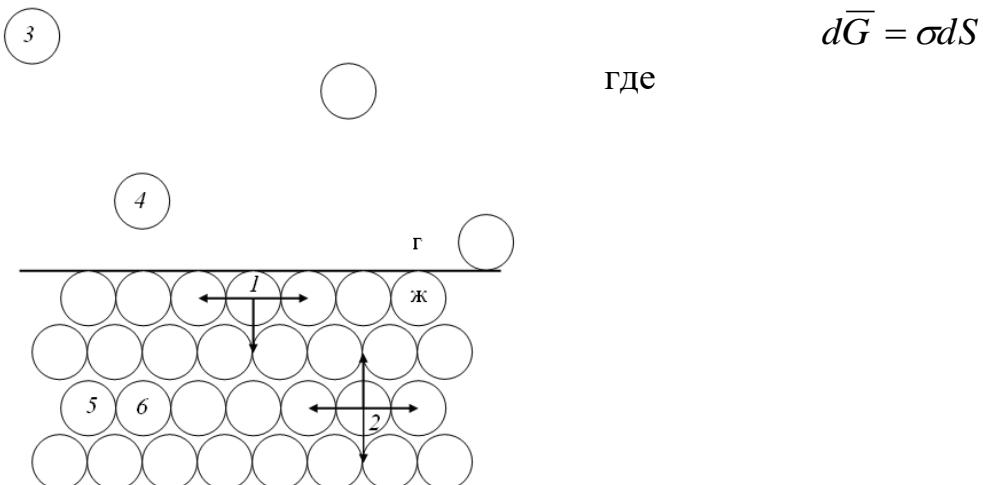
МОДУЛЬ 5

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

1.8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

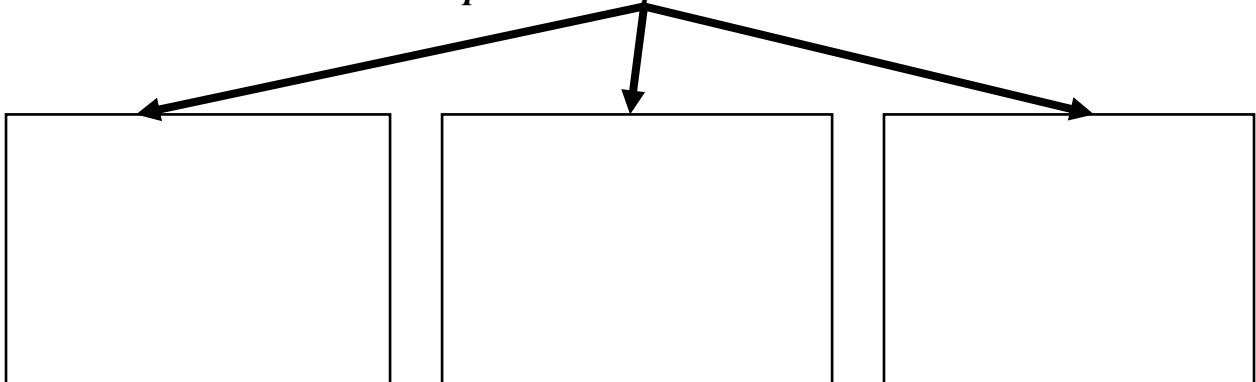
1.8.1. Термодинамика поверхностного слоя

Поверхности раздела фаз (межфазные границы) могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Межфазные границы являются сложными и своеобразными объектами. Главная их особенность определяется тем, что на очень малых расстояниях вглубь от межфазной поверхности (в пределах нескольких молекулярных размеров) физические и химические свойства вещества существенно отличаются от аналогичных свойств макроскопической (объемной) фазы того же вещества.



Межмолекулярные взаимодействия в жидкой и газообразной фазах

Методы измерения поверхностного натяжения

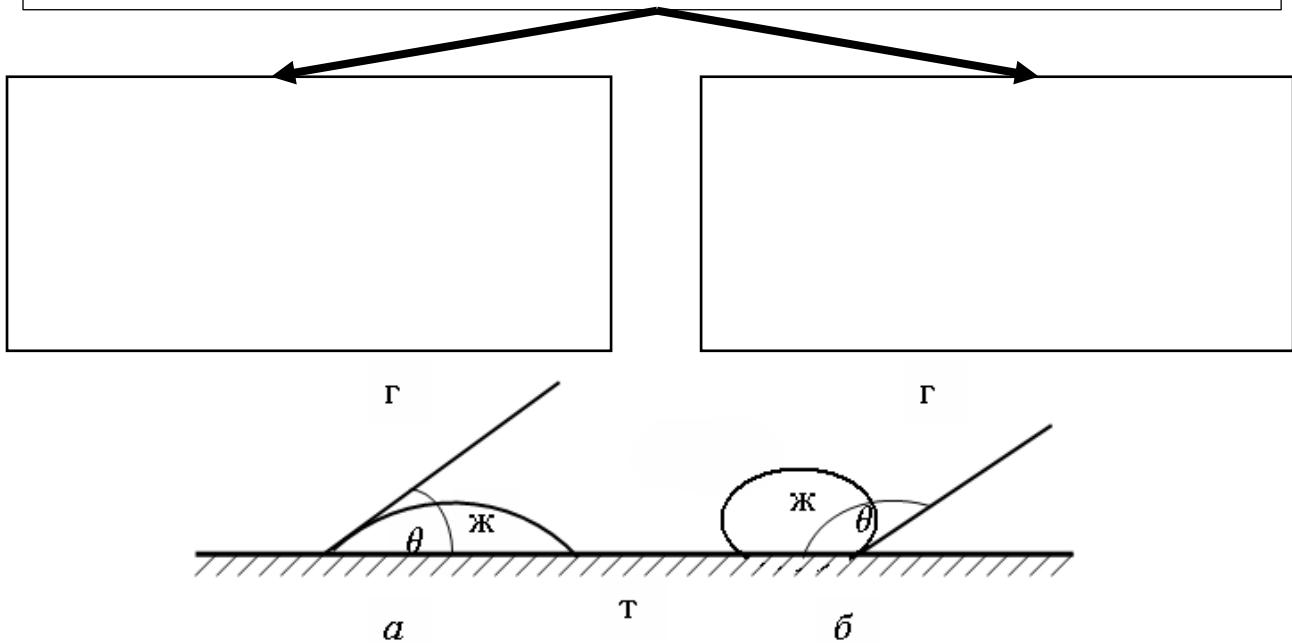


$$\sigma = \frac{\sigma_0 n_0 \rho}{n \rho_0}$$

где

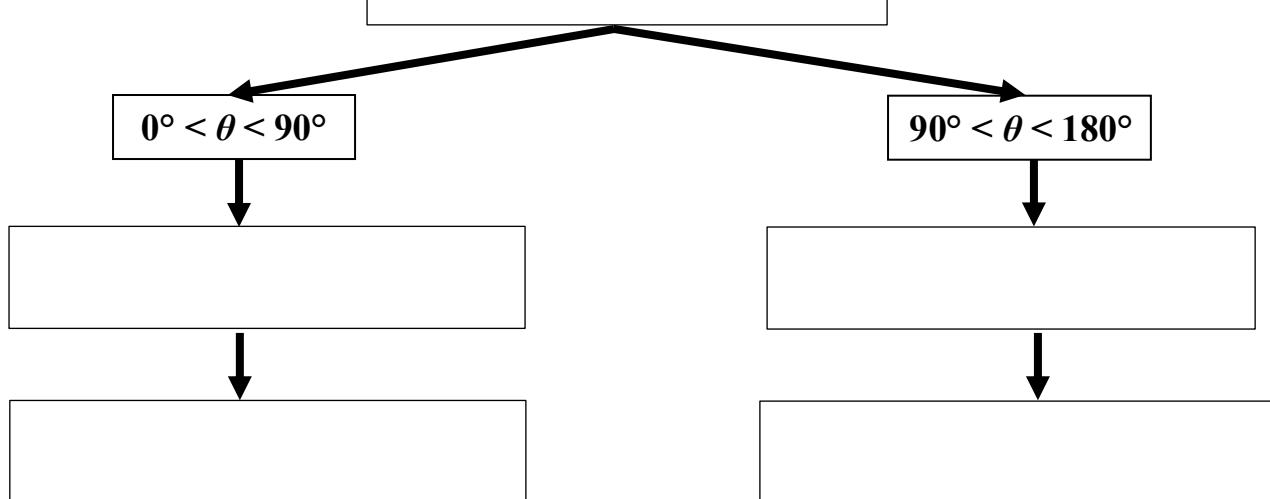
Краевой угол смачивания

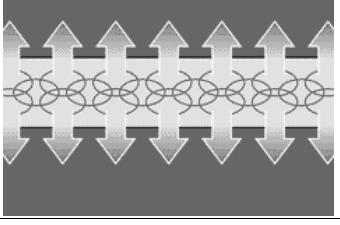
По числу фаз, участвующих в процессе, различают **два типа смачивания**:



Где

Краевой угол смачивания



Когезия – это	Работа когезии	
Адгезия – это	Работа адгезии	

Поверхностное натяжение σ зависит от:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

$$H^s = G^s + TS^s$$

где

Энталпия смачивания

$$\Delta H_{\text{см}} = -H^s S_{\text{уд}}$$

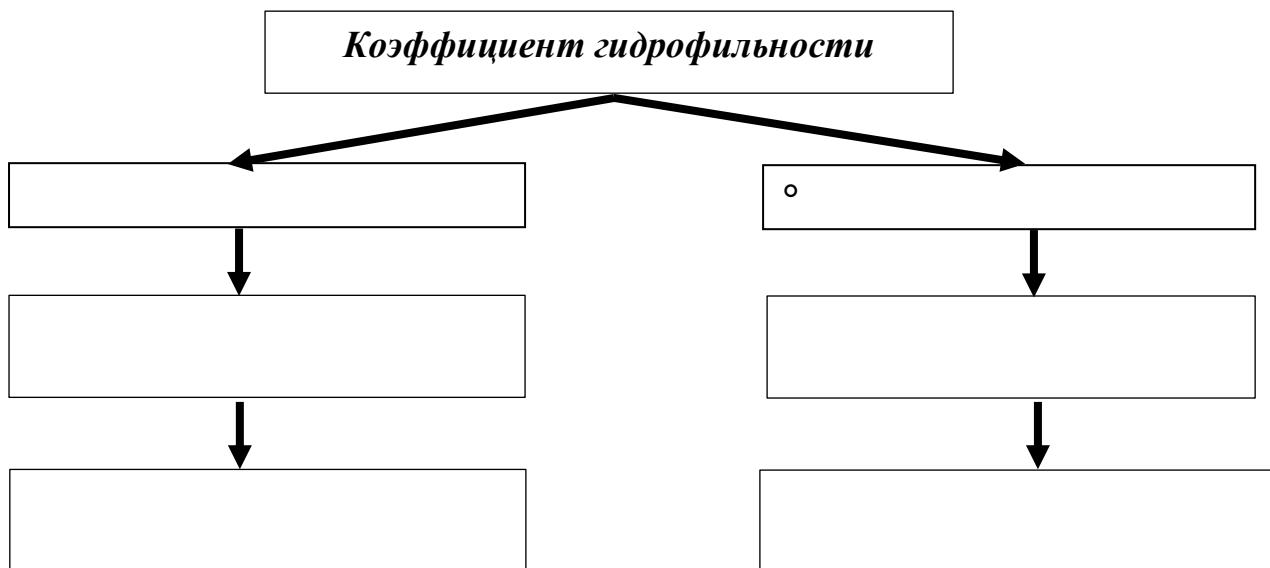
где

Поверхностное натяжение на границе твердая поверхность – воздух всегда больше, чем на границе твердая поверхность – жидкость, поэтому при смачивании теплота выделяется.

Для гидрофильных поверхностей теплота смачивания водой больше, чем органическими жидкостями; для гидрофобных поверхностей наблюдается обратная зависимость.

Коэффициентом гидрофильности

$$\left(\frac{H_{\text{см}}^{\text{в}}}{H_{\text{см}}^{\text{м}}} \right) = b$$



Примеры:

1.8.2. Адсорбция на границе «жидкость – газ»

Адсорбция

Абсорбция

Хемосорбция

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса

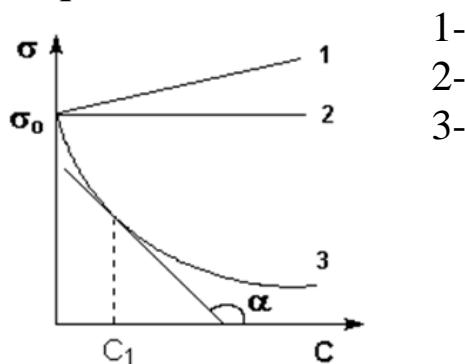
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

где

Схема процесса адсорбции на силикагеле (видеоролик)

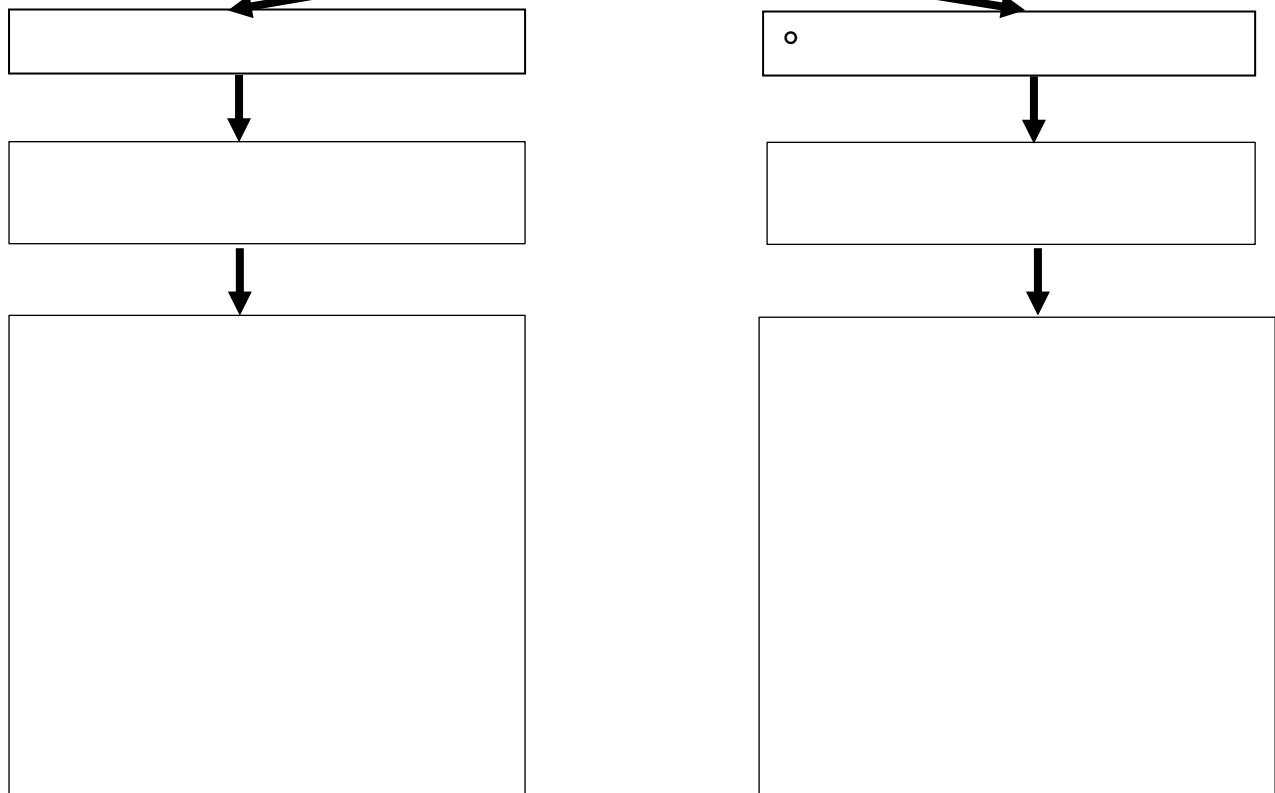
Адсорбция является поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических сил.

Поверхностное натяжение растворов, как правило, отличается от σ чистого растворителя. Зависимость σ раствора от концентрации растворенного вещества при условии $T = \text{const}$ называют *изотермой поверхностного натяжения* (рис.).



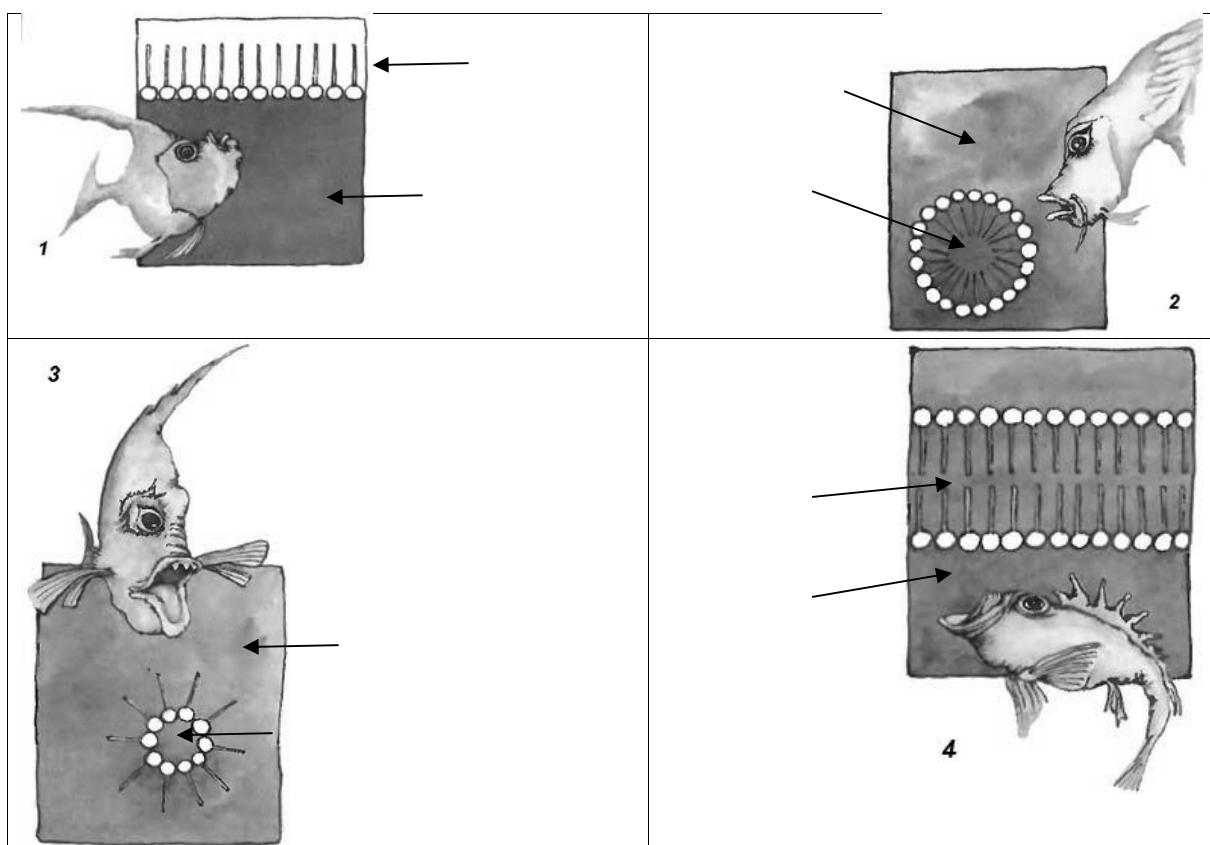
Поверхностная активность

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$$



Ориентация молекул в поверхностном слое

Для изображения ПАВ приняты условные обозначения:



Уравнение Шишкинского

Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации в растворе описывается *уравнением Шишкинского*

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Kc)$$

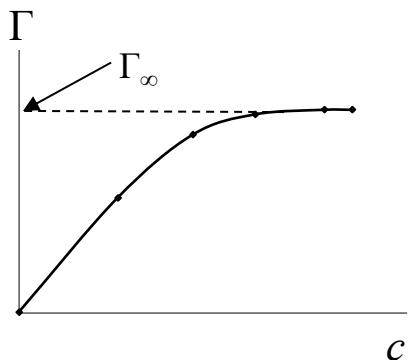
$$\sigma = (\sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln K) - RT\Gamma_\infty \ln c$$

Правило Траубе-Дюкло

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5$$

Уравнение Ленгмюра

Изотерма адсорбции Ленгмюра для раздела "жидкость – газ" и "жидкость – жидкость" имеет вид



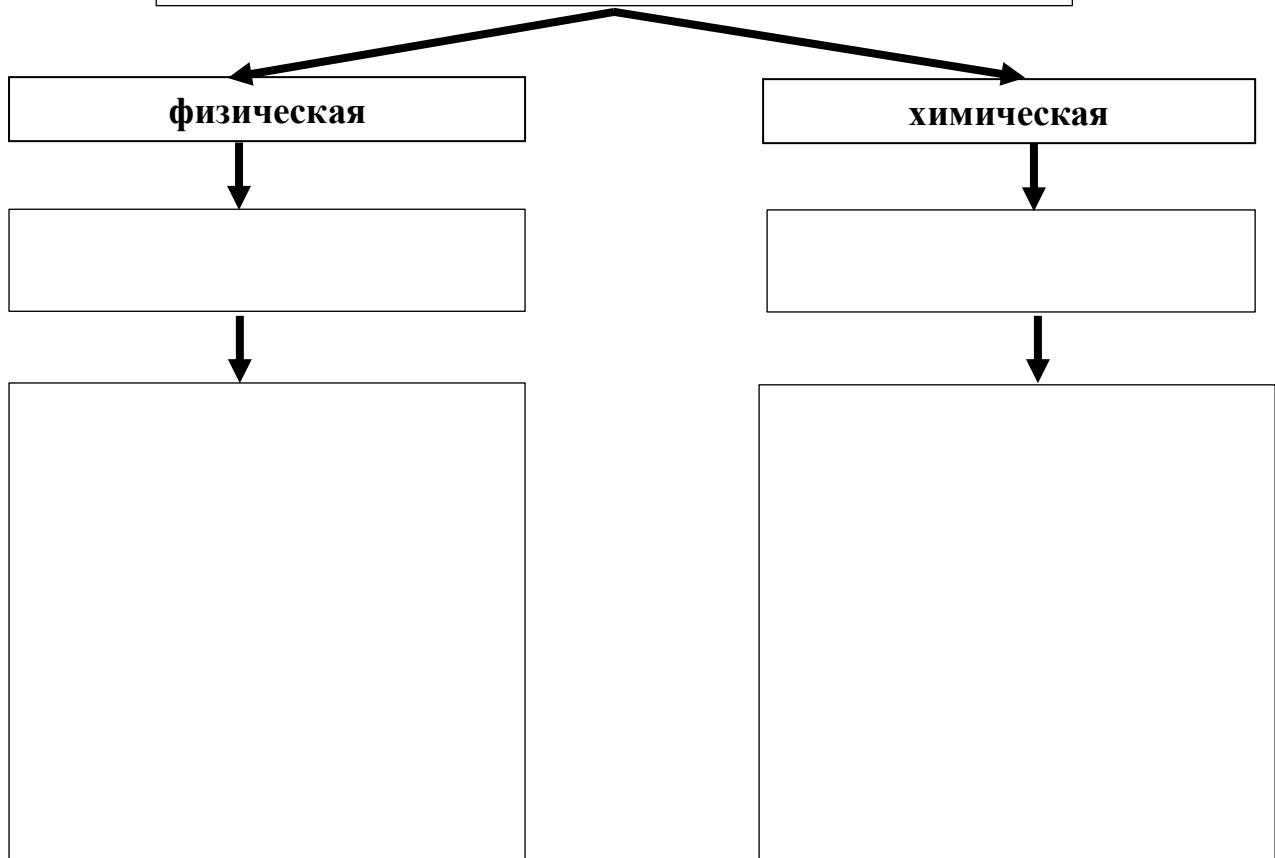
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

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

Где

Предельная адсорбция

Адсорбция на границе твердое тело - газ



Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

1	
2	
3	
4	

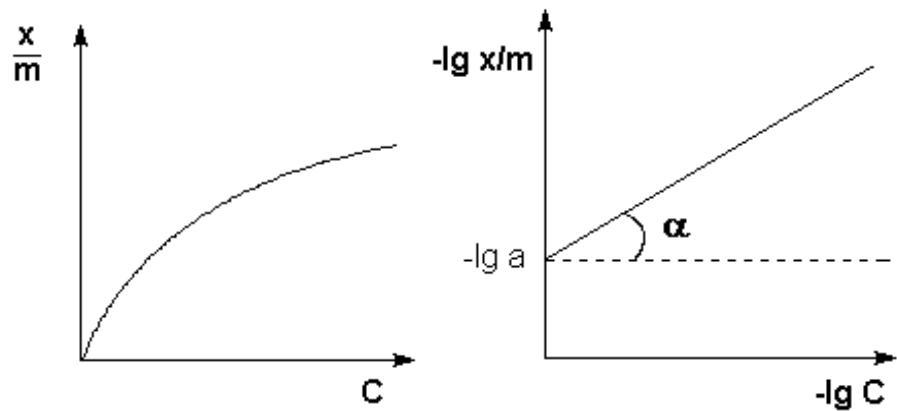
Для расчета адсорбции вещества из раствора на 1 г адсорбента используют формулу:

Степень адсорбции

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

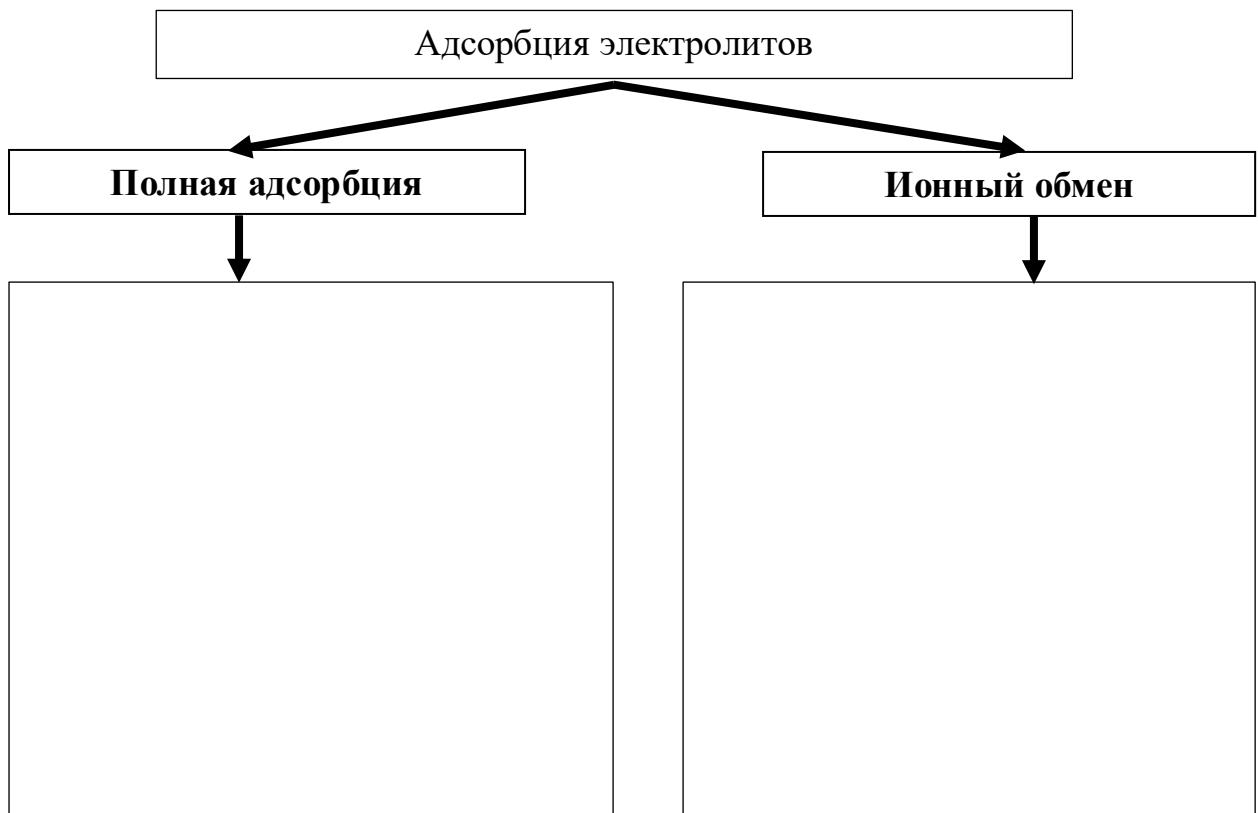
1	
2	
3	
4	
5	

Уравнение Фрейндлиха

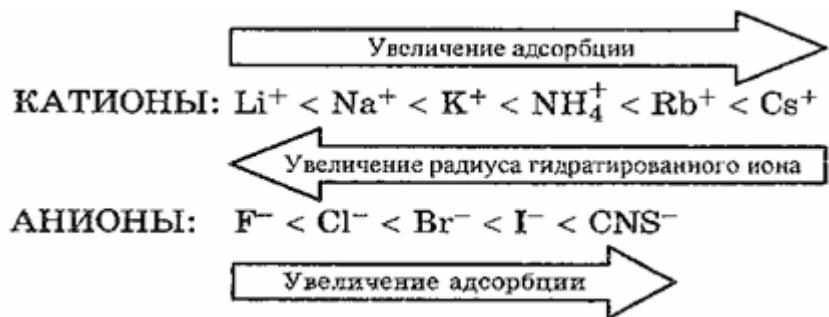


$$a = \frac{x}{m} = Kc^{1/n} \quad a = \frac{x}{m} = Kp^{1/n}$$

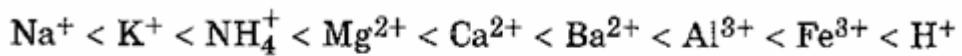
$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c$$



По величине адсорбции ионы располагаются в так называемые *лиотропные ряды*, которые для водных систем выглядят так:

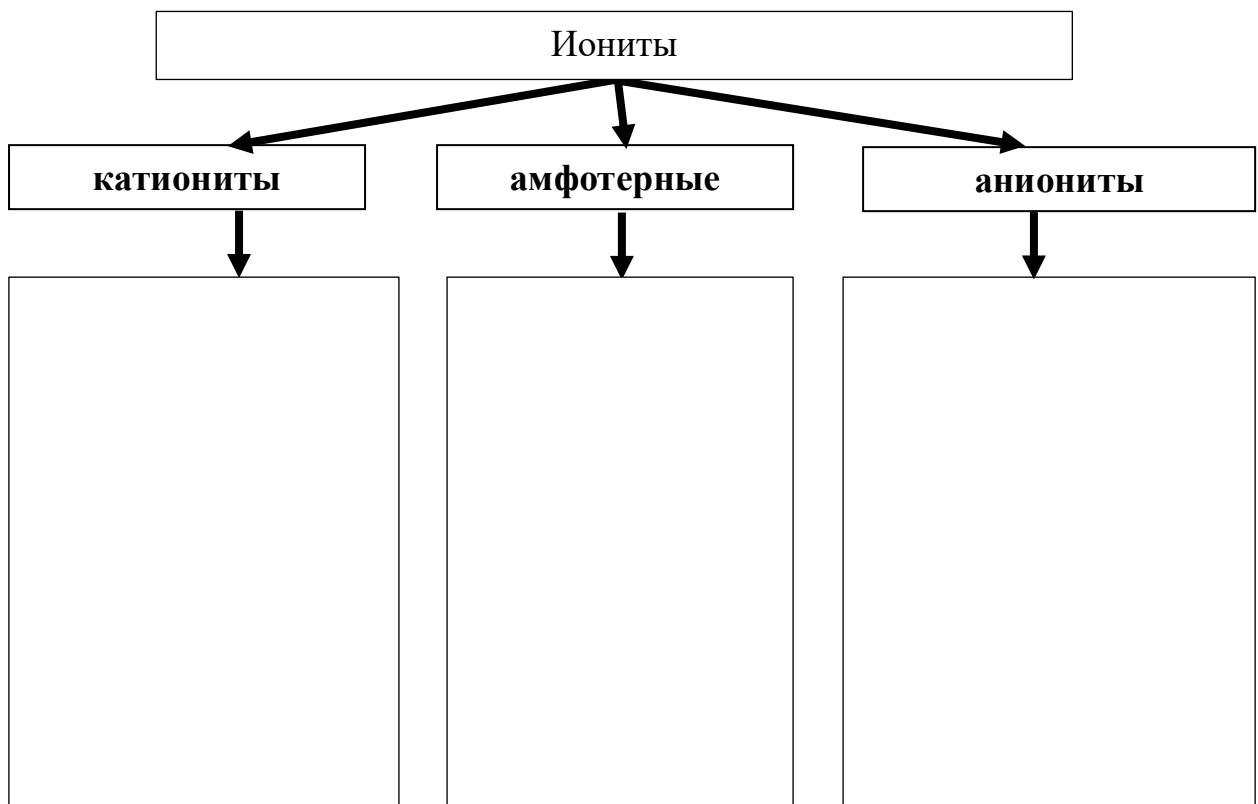


Многозарядные ионы адсорбируются лучше однозарядных, исключение составляет катион водорода:



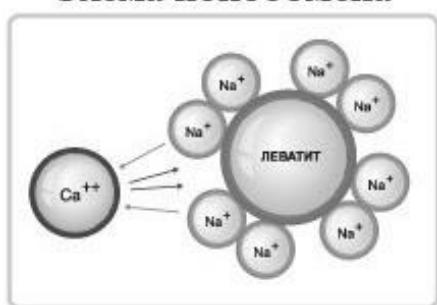
→ Увеличение адсорбции

Правило Панета-Фаянса

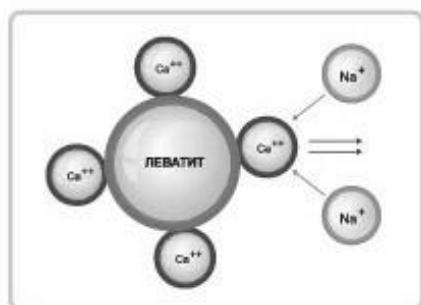


Ионообменная смола

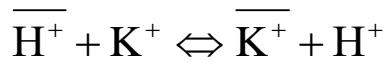
Схема ионообмена



$$\text{ПОЕ} = \frac{cV_{\text{общ}}}{m}$$



Константа ионного обмена



$$K_{\text{K}^+/\overline{\text{H}^+}} = \frac{[\overline{\text{K}^+}][\overline{\text{H}^+}]}{[\text{K}^+][\text{H}^+]}$$

**2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
МОДУЛЬ 6
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

2.1. Структура и свойства дисперсных систем

Дисперсная система

Дисперсная фаза (ДФ)

Дисперсионная среда (ДС)



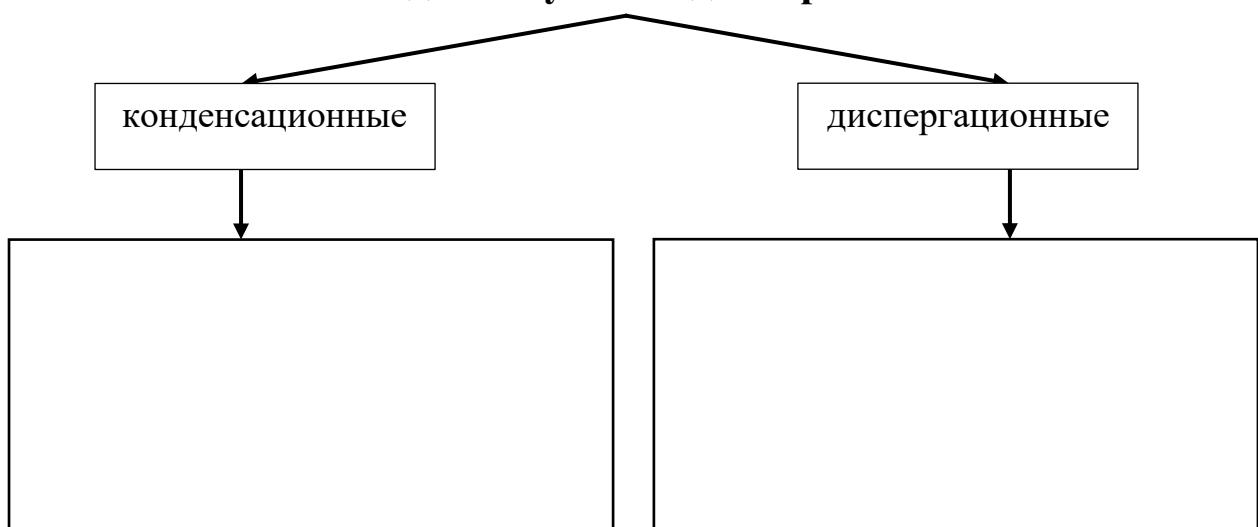
$$D = \frac{1}{a}$$

Дисперсность (D)

Удельная поверхность (S_{yD})

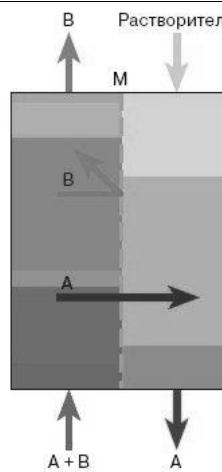
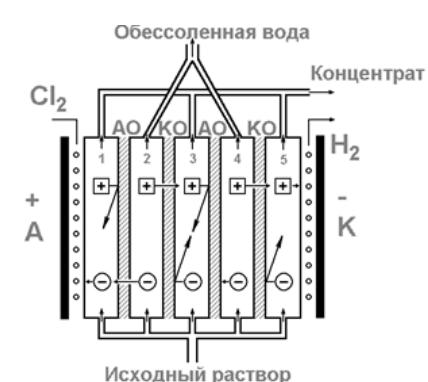
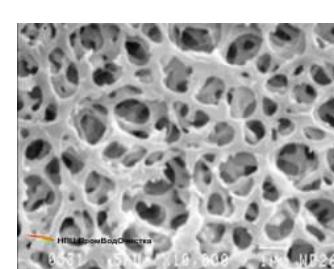
2.1.1. Классификация дисперсных систем

2.1.2. Методы получения дисперсных систем

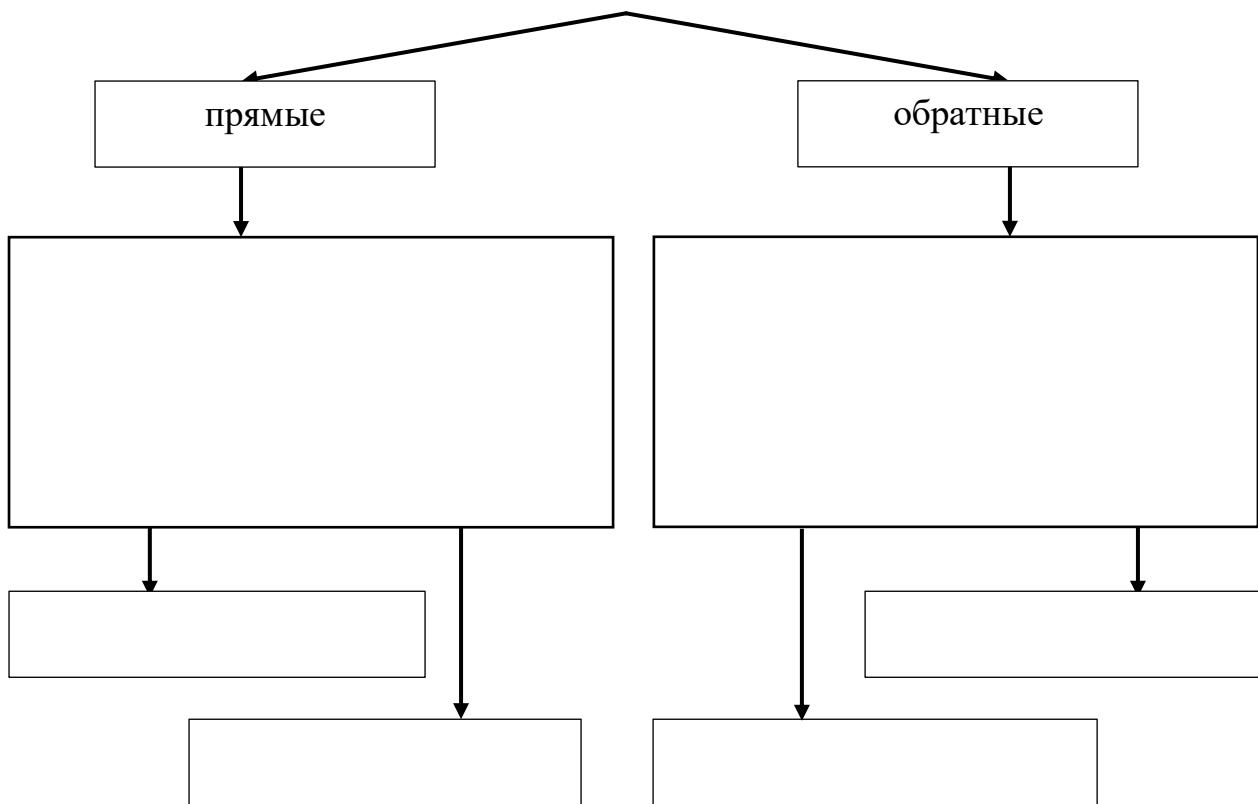


Конденсационные методы	Химическая конденсация	Диспергационные методы
Физическая конденсация		

2.1.3. Методы очистки дисперсных систем

№	Название метода	Суть метода	Схема
1	<i>Диализ</i>		
2	<i>Электродиализ</i>		
3	<i>Ультрафильтрация</i>		

Электрокинетические явления



Электрофорез

$$u_{\text{эф}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 E}{\eta}$$

Где

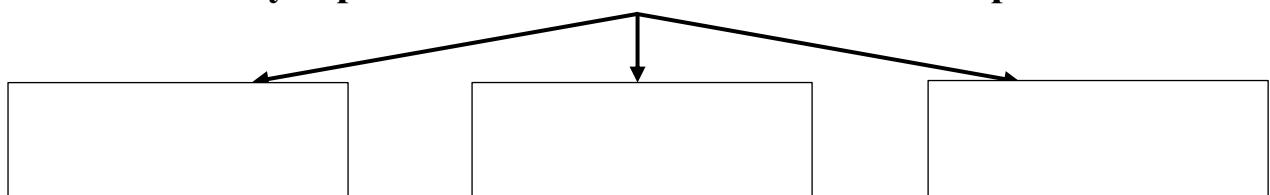
Электроосмос

$$u_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E \xi}{\eta}$$

Где

2.2. Коллоидные растворы

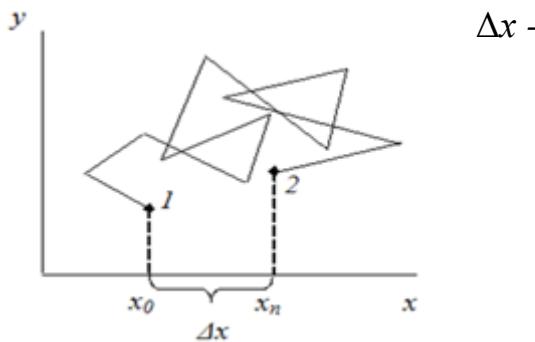
2.2.1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем



Коллоидные растворы

Броуновское движение

Частицы дисперсной системы, испытывая с разных сторон многочисленные удары молекул жидкости, могут перемещаться поступательно в различных направлениях. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию.



Средний сдвиг

Уравнение Эйнштейна – Смолуховского позволяет определить размер частиц золей и молекулярную массу полимеров.

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \quad \overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t \quad D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

Диффузия

$$j_{\text{дифф}} = -D \frac{dc}{dx}$$

Первый закон Фика

Оsmотическое давление

$$P_{osm} = cRT$$

Первый закон Вант-Гоффа

Оsmотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц.

Седиментация

Обратная седиментация

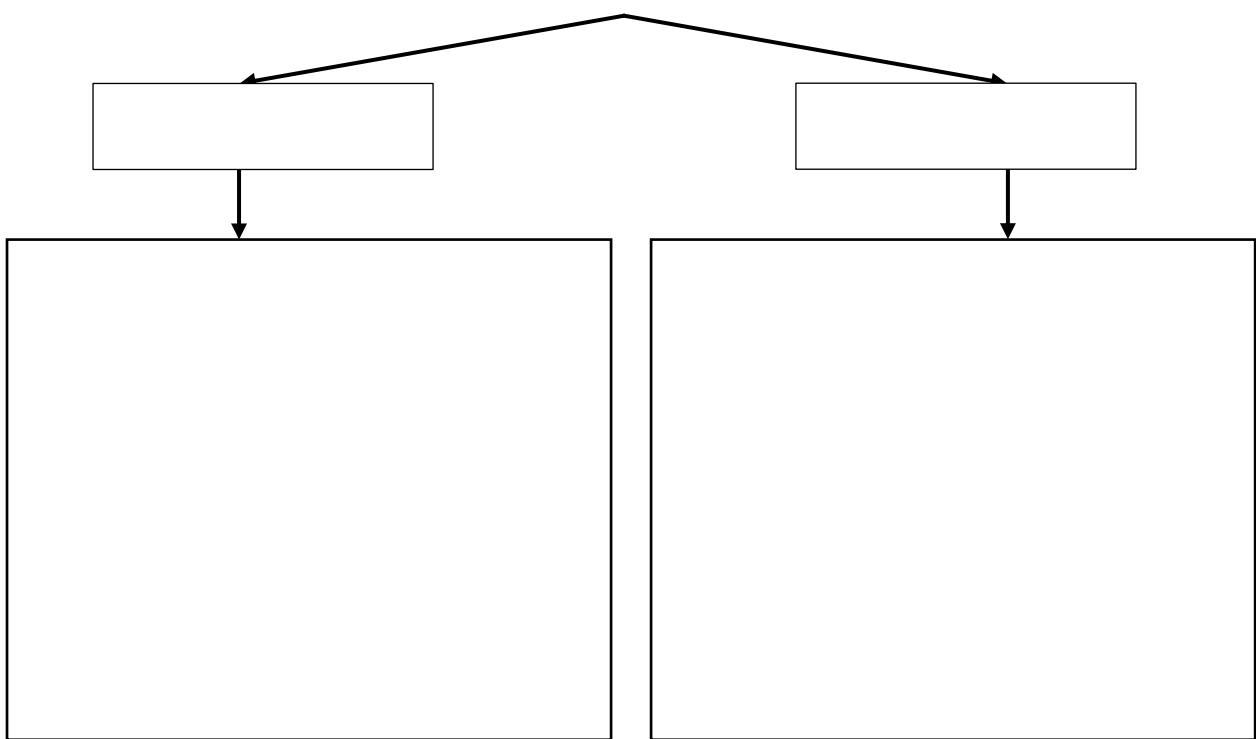
Скорость оседания

$$S_{\text{сед}} = \frac{v}{g}$$

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

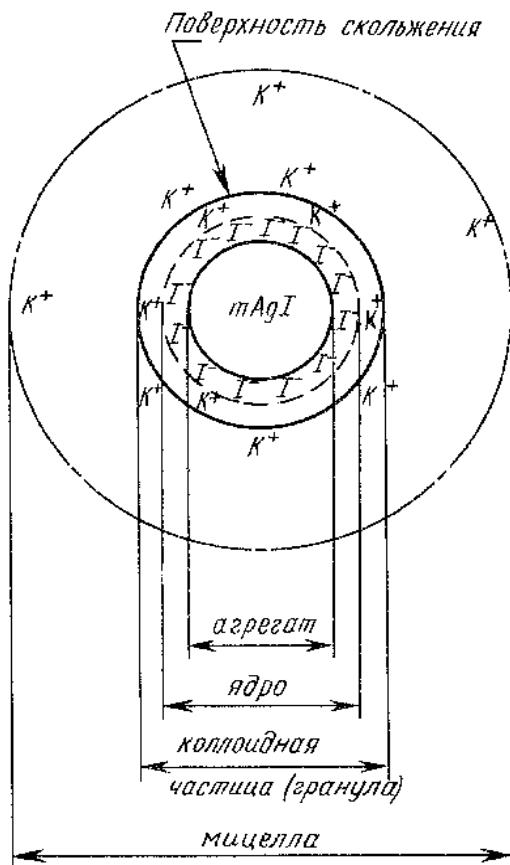
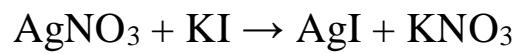
Закон Стокса

2.2.2. Оптические явления



2.2.3. Строение коллоидных систем

Мицелла



Стабилизатор

Агрегат

ПОИ

Противоионы

Ядро

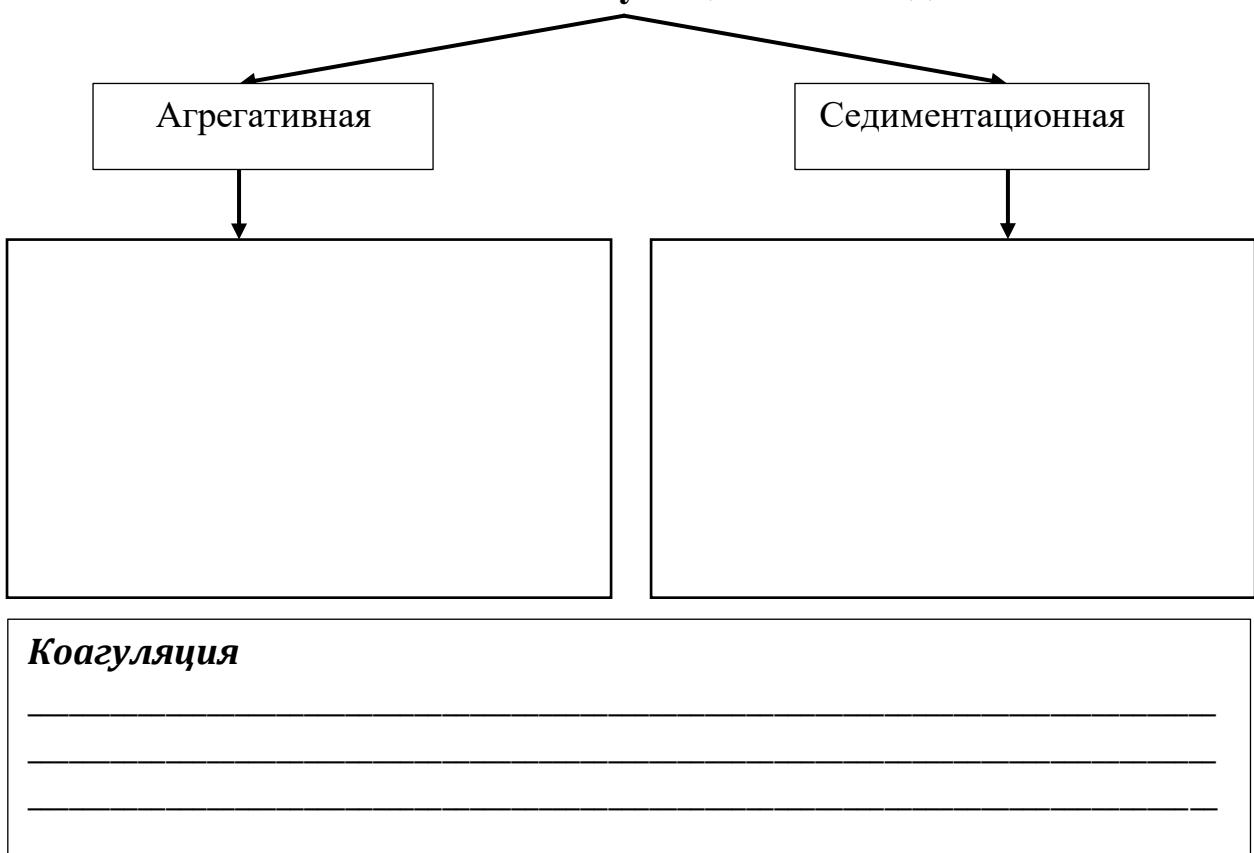
Адсорбционный слой

Диффузионный слой

Электрокинетический потенциал

Межфазный потенциал

2.2.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем



<i>Факторы, вызывающие коагуляцию</i>	
1	
2	
3	
4	

<i>Механизмы коагуляции</i>	
1	
2	
3	
4	

Коагулянты

Флокулянты

В результате коагуляции укрупненные частицы дисперсной фазы легко седimentируют, и происходит расслоение системы. Таким образом, причиной коагуляции является потеря *агрегативной устойчивости* колloidным раствором, а следствием коагуляции – уменьшение его *седиментационной устойчивости*.

Порог коагуляции

$$c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}}$$

где

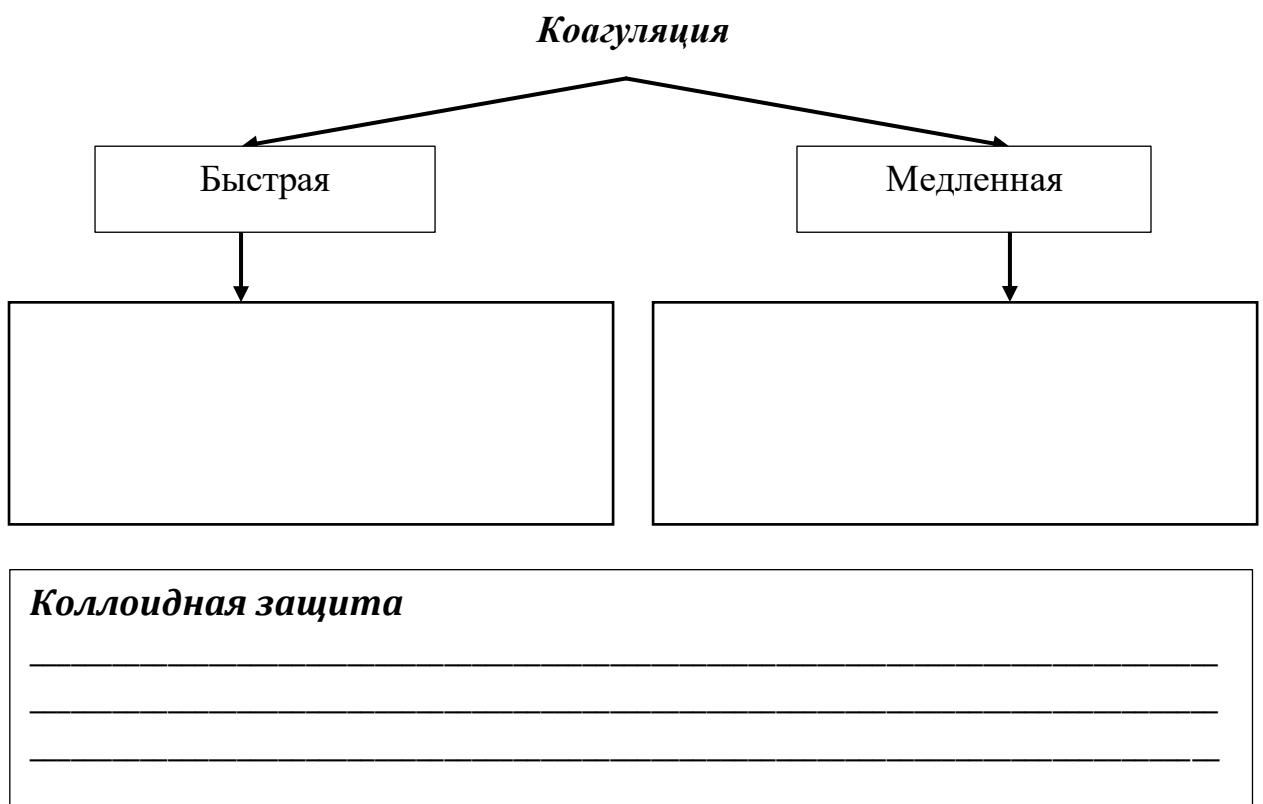
Правило Шульце-Гарди

По теории ДЛФО порог коагуляции можно рассчитать по уравнению:

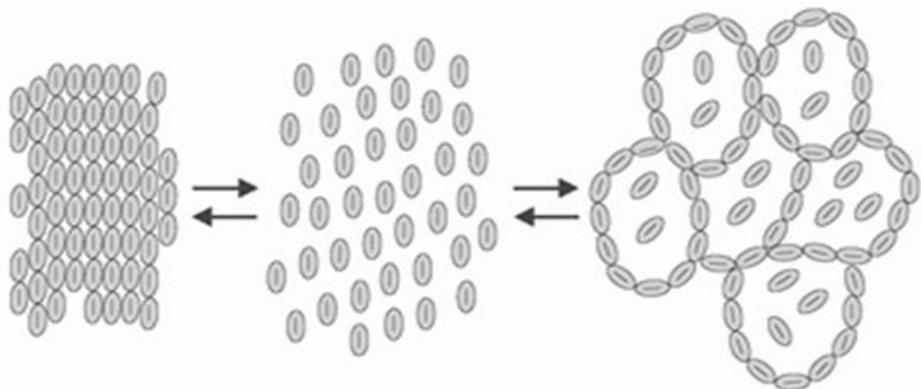
$$c_{\text{пк}} = \frac{\text{const}}{z^6}$$

На основании опытных данных правило Шульце – Гарди дает соотношение для порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов:

$$c_{\text{пк}}^I : c_{\text{пк}}^{II} : c_{\text{пк}}^{III} = 500 : 25 : 1.$$

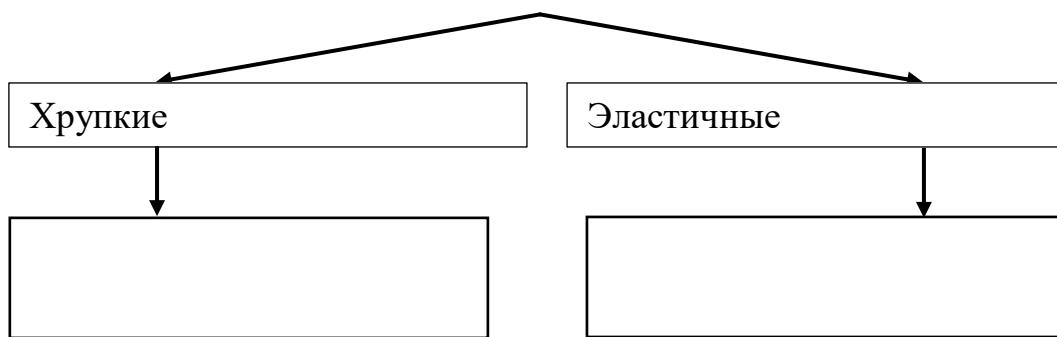


2.2.5. Гелеобразование



Гель

Гели



Точка гелеобразования

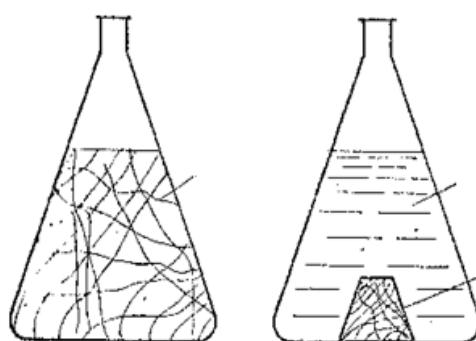
Например:

Большинство гелей проявляют эластичность, которая обусловлена конформационными изменениями фрагментов цепей между сшивками под действием внешней нагрузки.

Тиксотропия

Например:

Синерезис



Например:

Гелеобразователи

Например:

Применение в фармации

МОДУЛЬ 7
РАЗНЫЕ КЛАССЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

2.3. Классы дисперсных систем

2.3.1. Порошки

Порошки

<i>Специфические свойства порошков</i>	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

Таблетирование

Методы таблетирования:

- 1.
- 2.
- 3.

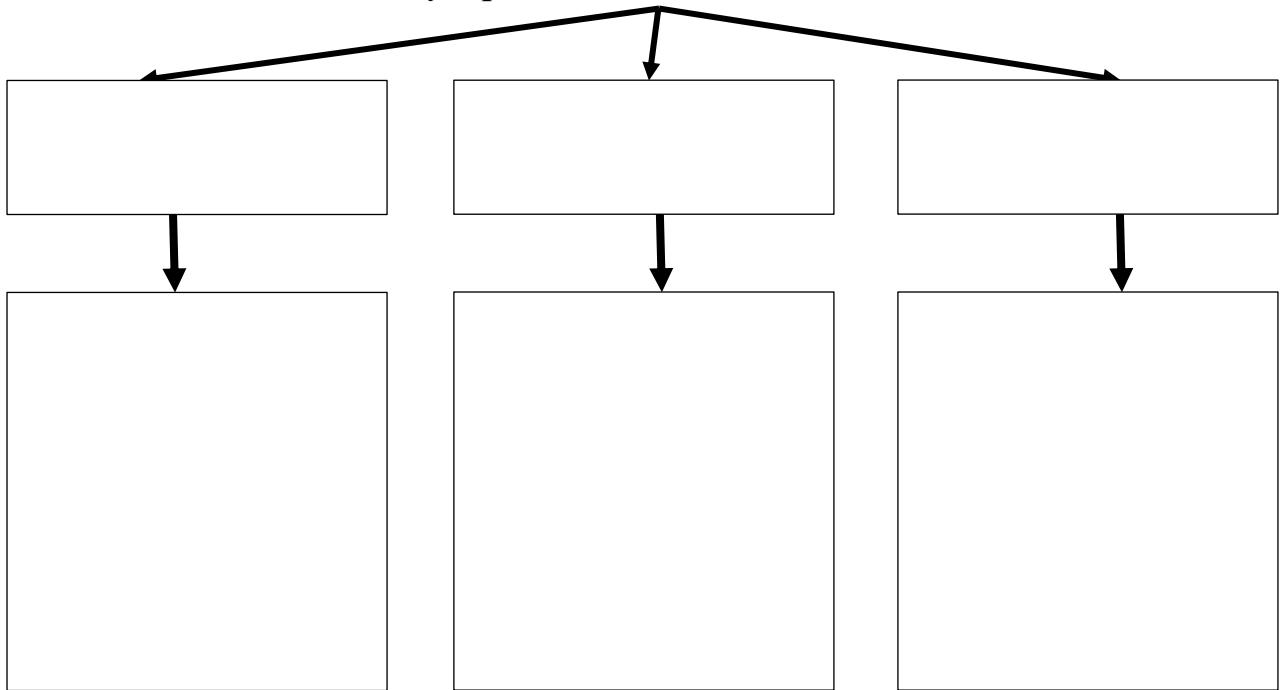
Применение в фармации

2.3.2. Аэрозоли**Аэрозоли**

Аэрозоли, как и другие виды дисперсных систем, могут быть получены методами диспергации и конденсации. Соответственно различают диспергационные и конденсационные аэрозоли.

Оптические свойства аэрозолей

Молекулярно-кинетические свойства



Электрические свойства аэрозолей

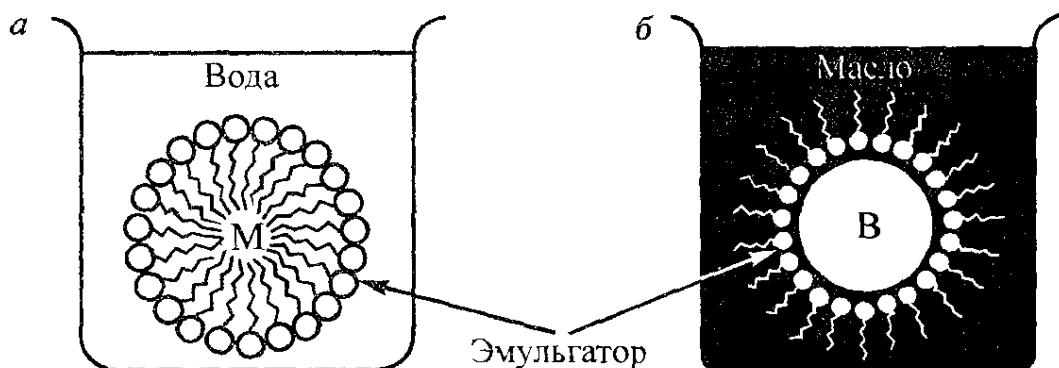
Применение в фармации

2.3.3. Эмульсии

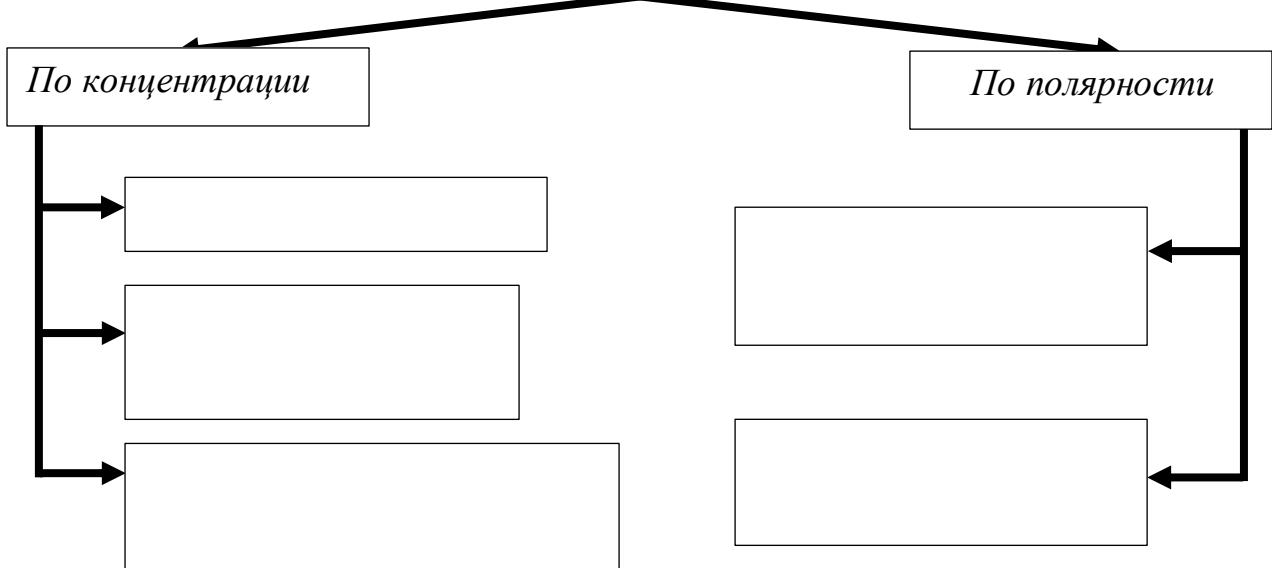
Эмульсии

К эмульсиям относятся

В организме человека

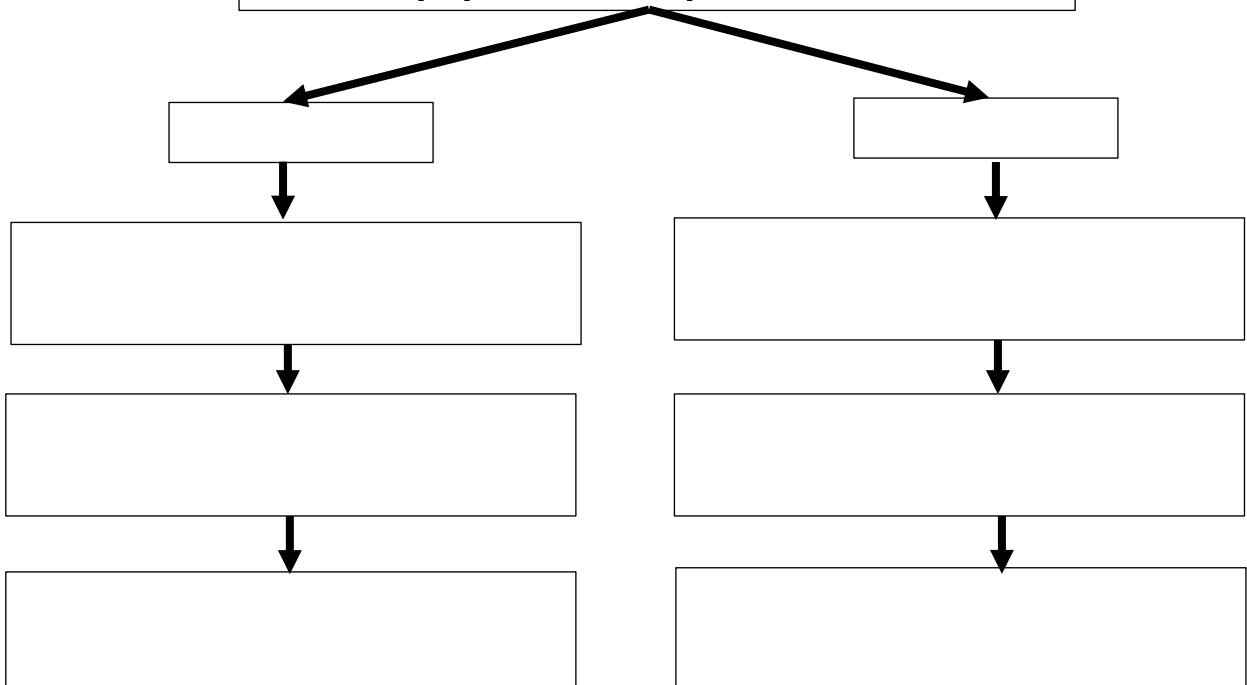


Классификация эмульсий



Эмульгатор

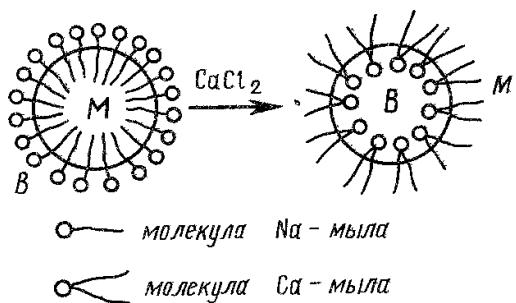
Гидрофильно-липофильный баланс



Обращение фаз эмульсий

Типы эмульгаторов:

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____

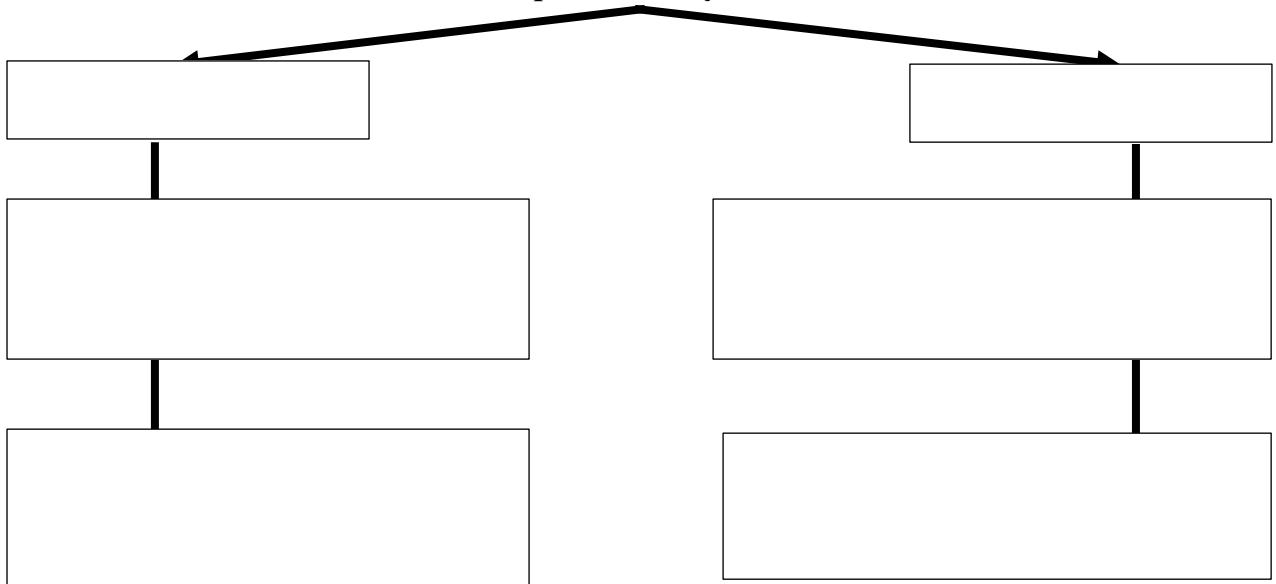


Применение в фармации

2.3.4. Суспензии

Суспензии

Классификация суспензий

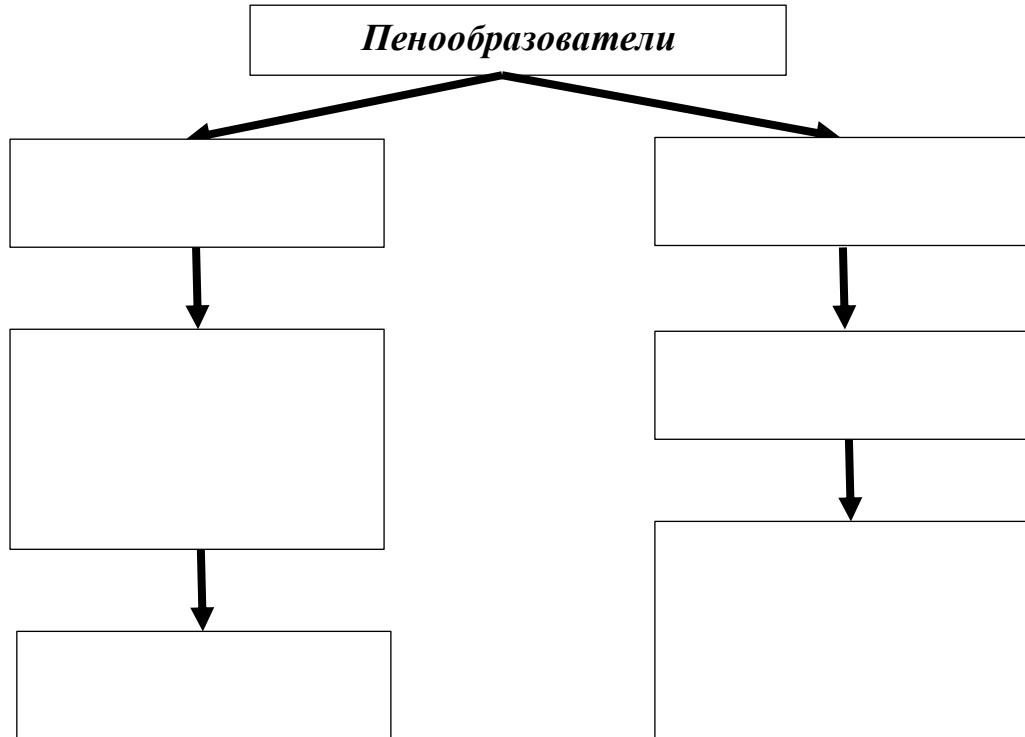


Стабилизатор

Применение в фармации

2.3.5. Пены

Пены



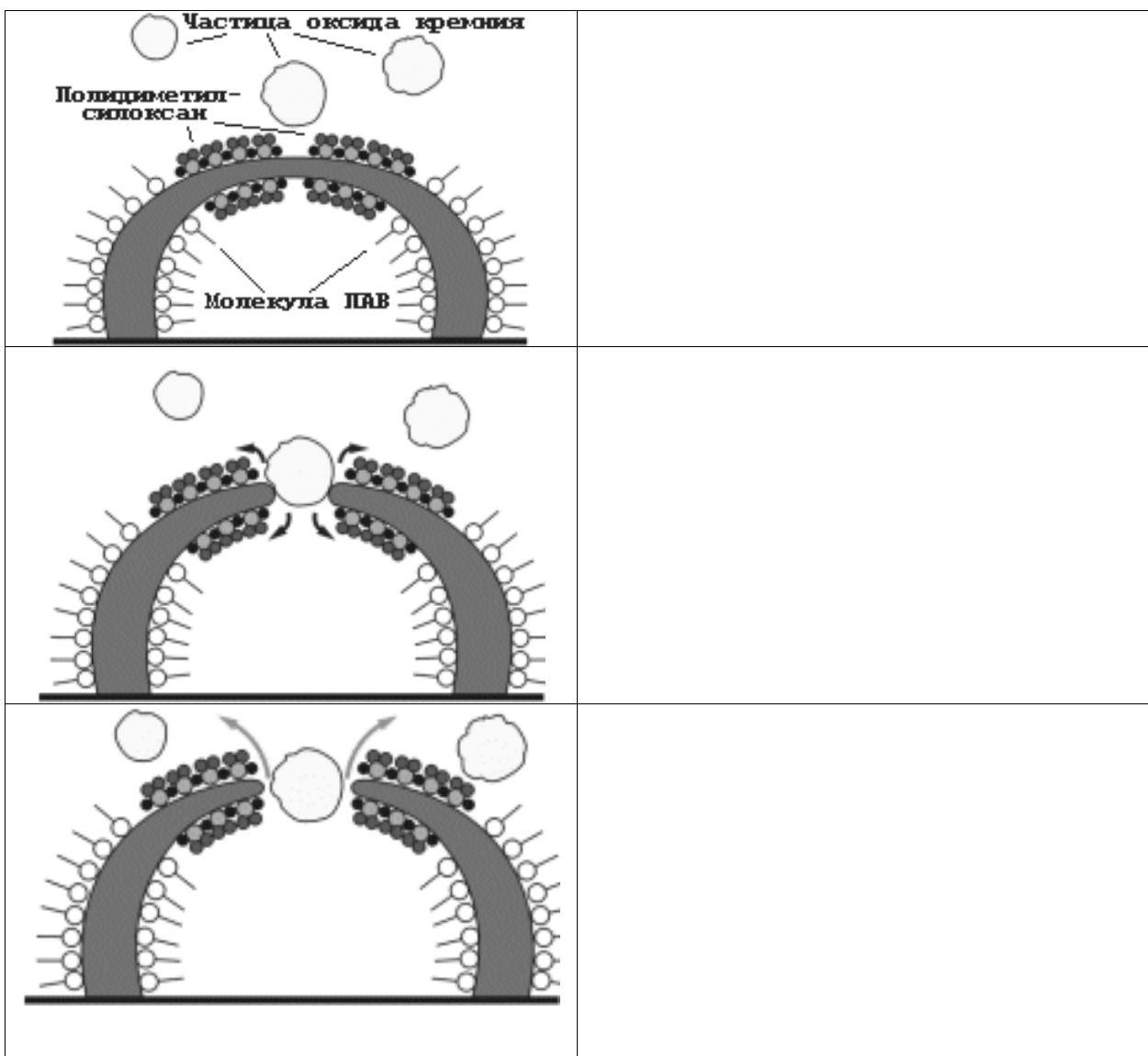
Как и все дисперсные системы, пены получают методами диспергирования и конденсации.

Пены характеризуются

Пенообразование может быть нежелательным в производственных процессах. В таких случаях применяют способы **пеногашения**, в основе которых лежит разрушение адсорбционных слоев, стабилизирующих пену.

Пеногасители

Механизм дестабилизации пены



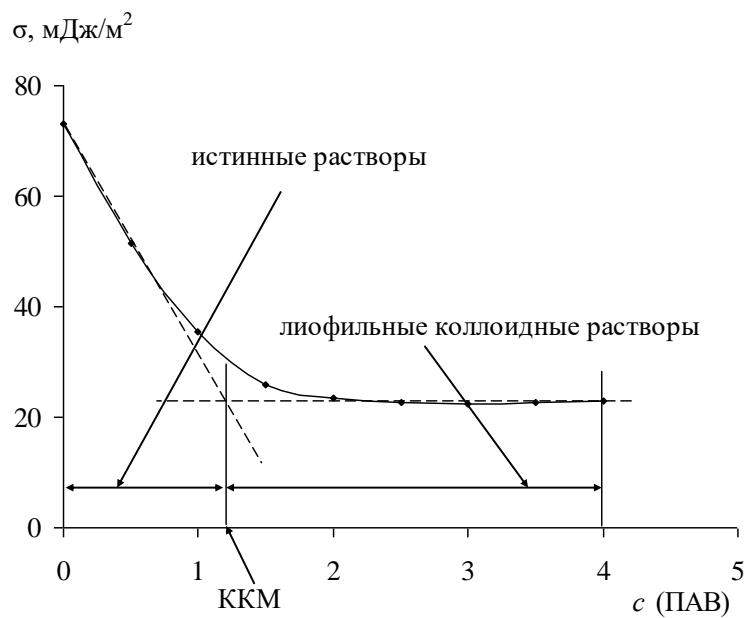
Применение в фармации

2.3.6. Коллоидные системы, образованные поверхностью-активными веществами

Коллоидными поверхностно-активными веществами

Мицеллы лиофильных коллоидных растворов

KKM



Гидрофильные группы	Групповое число
– OSO ₃ Na	38,7
– COONa	19,1
–COOH	2,1
OH	1,9
– CH ₂ –	– 0,475
– CH ₃	– 0,475
– CH =	– 0,475
– (CH ₂ – CH ₂ – O) –	– 0,15

$$N_{ГЛБ} = 7 + \sum n_i \Delta_i$$

$N_{ГЛБ}$	<i>Применение ПАВ</i>
1 – 4	
3 – 6	
6 – 8	
8 – 13	
13 – 20	
Больше 20	

Энталпия мицеллообразования

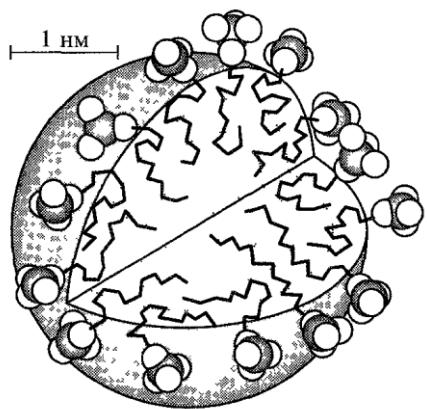
$$\ln KKM = \frac{\Delta H_m^0}{RT} + const$$

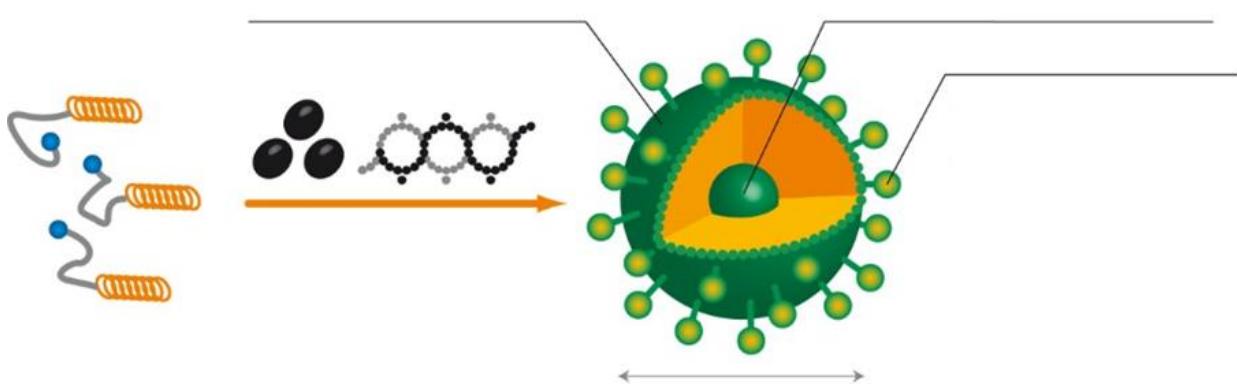
Энергия Гиббса

$$\Delta G_M^0 = RT \ln KKM$$

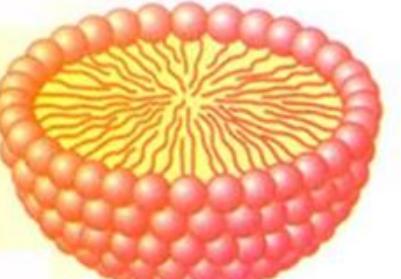
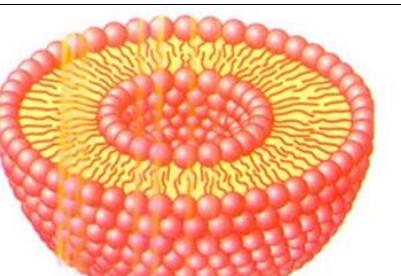
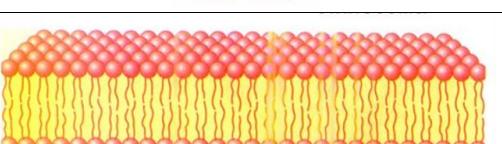
Энтропия мицеллообразования

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_M^0 - T\Delta S_M^0$$





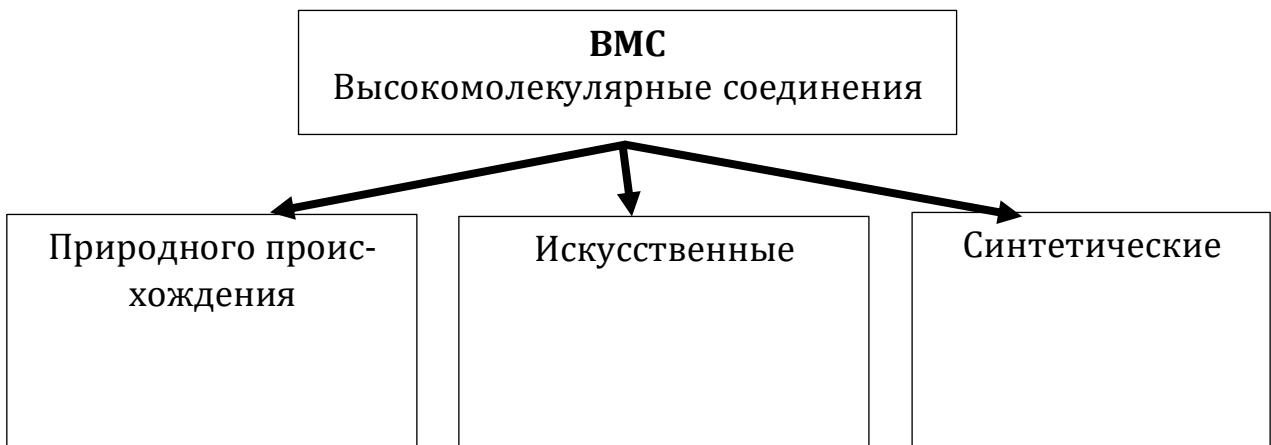
Липосомы

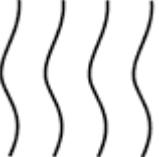
<i>№</i>	<i>Строение</i>	<i>Название</i>
1		
2		
3		

Применение в фармации

2.3.7. Высокомолекулярные соединения

ВМС	
------------	--



<i>Классификация полимеров на основе строения их цепей</i>		
<i>Линейные</i>		
<i>Разветвленные</i>		
<i>Пространственные</i>		

Специфические свойства полимеров обусловлены:

1. _____
2. _____
3. _____

Полиэлектролиты – высокомолекулярные соединения, имеющие ионогенные группы.

По характеру образуемых ионов полимеры делят на три группы:

Полиэлектролиты кислотного типа	содержащие группы – COO ⁻ – OSO ₃ ⁻	
Полиэлектролиты основного типа	Имеющие группу –NH ₃ .	
<i>Полиамфолиты</i>	содержащие и кислот- ную, и основную группы	

Количественной мерой набухания является _____, а, которая может иметь объемное и массовое выражение и выражается в _____. .

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0} \qquad \qquad \qquad \alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

где V _____

V_0 _____

m _____

m_0 _____

Степень набухания зависит от:

1. _____

2. _____

ВИДЫ НАБУХАНИЯ	
Ограниченнное	Неограниченное

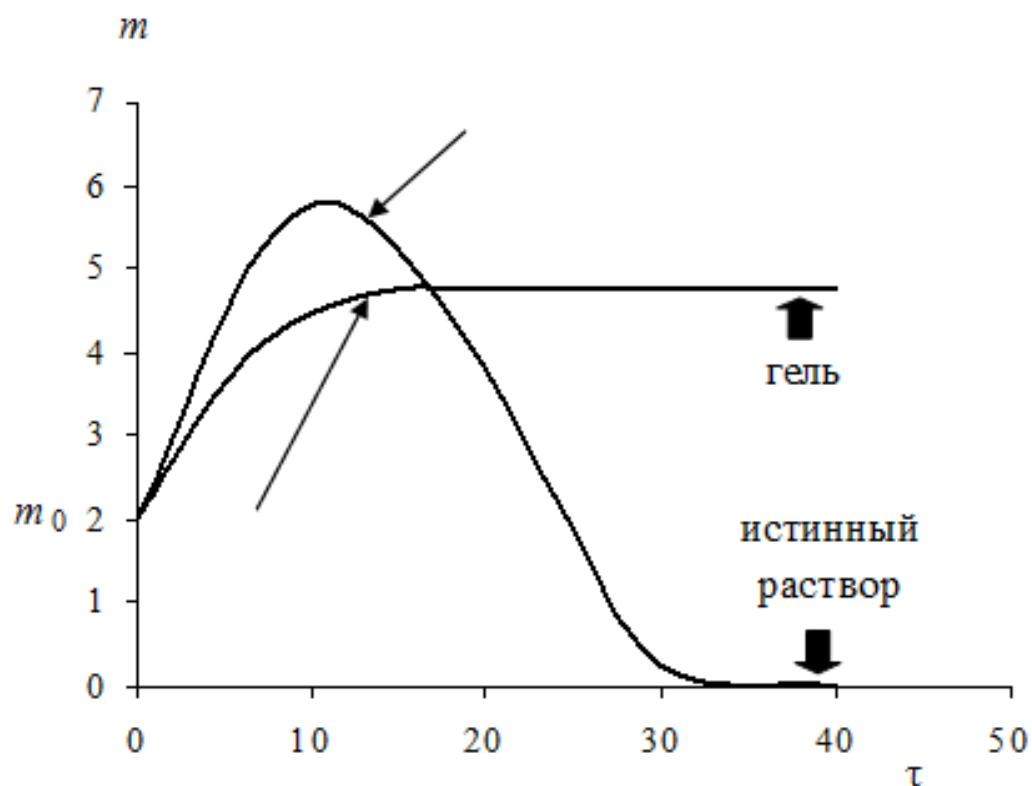


Рис. Кинетика набухания различных ВМС

На процесс набухания полимеров в воде влияет и _____.

Влияние электролитов своеобразно прежде всего тем, что влияние оказывают в основном *анионы*, а катионы – лишь в незначительной степени. Причем одни анионы усиливают набухание, а другие ослабляют:



Влияние pH среды на набухание полимера больше всего проявляется в растворах белков, поскольку их молекулы – полиамфолиты.

Минимум набухания белков лежит в области их изоэлектрической точки $\text{pH} = \text{pI}$.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – _____

По разные стороны этой точки степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь уменьшается. Такое влияние pH на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке конформация макромолекул белка наиболее плотная и поэтому степень его гидратации, а, следовательно, и склонность к набуханию и растворению минимальны. Появление максимумов в кислой и щелочной среде связано с переходом белка в этих средах в катион или анион:

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляева, А.П. Физическая и коллоидная химия: учебник / А. П. Беляев, Кучук В.И., Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 704 с.
2. Балачевская, О.В. Задачи по физической и коллоидной химии, часть 1. Физическая химия: учебно-методическое пособие / Шельдешов Н.В., Балачевская О.В., Хосроева Д.А., под ред. Т.Н. Литвиновой. Краснодар, 2007 – с. 343.
3. Балачевская, О.В. Задачи по физической и коллоидной химии, часть 2. Коллоидная химия: учебно-методическое пособие / Шельдешов Н.В., Балачевская О.В., Хосроева Д.А., под ред. Т.Н. Литвиновой Краснодар, 2007. – с. 138.