ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей химии

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие для аудиторной и внеаудиторной работы студентов II и III курсов фармацевтического факультета КГМУ

Краснодар 2009 УДК 54(075.8) ББК 24 Л12

Составители:

доктор хим. наук, профессор Н.В. Шельдешов канд. пед. наук, ассистент О.В. Балачевская

Под редакцией зав. кафедрой общей химии КГМУ, профессора, доктора пед. наук Т.Н. Литвиновой

Репензенты:

- зав. кафедрой общей и биоорганической химии Волгоградской государственной медицинской академии, профессор, д.х.н. **А.К. Брель**;
- зав. кафедрой биоорганической и биофизической химии Ярославской медицинской академии, к.б.н. **Т.Ю. Широкова**.

«Лабораторные работы по физической и коллоидной химии»: учебно-методическое пособие. – Краснодар, 2009. – 92 с.

Учебно-методическое пособие составлено на основе программы по физической и коллоидной химии, утвержденной в 2002 г., и предназначено для студентов II и III курсов фармацевтического факультета.

Рекомендовано к изданию ЦМС КГМУ

протокол №15 от 5 июня 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
Лабораторная работа № 1	7
Определение теплового эффекта процесса растворения безводн	ой
соли	
Лабораторная работа № 2	.12
Определение константы равновесия гомогенной реакции	
Лабораторная работа № 3	
Определение коэффициента распределения	.16
Лабораторная работа № 4	
Буферные системы	.20
Лабораторная работа № 5	.26
Электрическая проводимость растворов электролитов	
Лабораторная работа № 6	.32
Изучение принципа работы ионоселективного электрода с	
натриевой функцией на примере определения NaCl в	
лекарственном препарате	.32
Лабораторная работа № 7	.35
Изучение кинетики реакции окисления иодоводородной кислот	Ы
пероксидом водорода, катализируемой молибдатом аммония	.35
Лабораторная работа № 8	.39
Применение метода рефрактометрии на примере определения	
состава бинарного раствора	.39
Лабораторная работа № 9	.47
Изучение скорости инверсии сахарозы	.47
Лабораторная работа № 10	.53
Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела	
«жидкость – газ»	.53
Лабораторная работа № 11	.58
Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела	
«твердая фаза – жидкость »	.58
Лабораторная работа № 12	
Получение и свойства лиофобного золя	
Лабораторная работа № 13	.67
Определение молекулярной массы поливинилового спирта	
вискозиметрическим методом	.67

Исследование свойств суспензий 72 Лабораторная работа № 15 77 Исследование свойств эмульсий 77 Предметный указатель 86 ПРИЛОЖЕНИЕ 87 1. Основные единицы измерения физических величин 87 2. Основные физические постоянные 88 3. Интегральные энтальпии растворения солей 88 4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов 88 5. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89 Литература 90	Лабораторная работа № 14	72
Лабораторная работа № 15 77 Исследование свойств эмульсий 77 Предметный указатель 86 ПРИЛОЖЕНИЕ 87 1. Основные единицы измерения физических величин 87 2. Основные физические постоянные 88 3. Интегральные энтальпии растворения солей 88 4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов 88 5. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89		
Исследование свойств эмульсий 77 Предметный указатель 86 ПРИЛОЖЕНИЕ 87 1. Основные единицы измерения физических величин 87 2. Основные физические постоянные 88 3. Интегральные энтальпии растворения солей 88 4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов 88 5. Зависимость поверхностного натяжения воды от 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89	-	
Предметный указатель 86 ПРИЛОЖЕНИЕ 87 1. Основные единицы измерения физических величин 87 2. Основные физические постоянные 88 3. Интегральные энтальпии растворения солей 88 4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов 88 5. Зависимость поверхностного натяжения воды от 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89		
ПРИЛОЖЕНИЕ	·	
1. Основные единицы измерения физических величин 87 2. Основные физические постоянные 88 3. Интегральные энтальпии растворения солей 88 4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов 88 5. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89	=	
2. Основные физические постоянные		
3. Интегральные энтальпии растворения солей 88 4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов 88 5. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89	1	
5. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры 89 6. Плотность растворов ПАВ 89 7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C 89	•	
температуры	4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов.	88
температуры	5. Зависимость поверхностного натяжения воды от	
6. Плотность растворов ПАВ	.	89
7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C89		
-		

Предисловие

Учебно-методическое пособие «Лабораторные работы по физической и коллоидной химии» предназначены для аудиторной и внеаудиторной работы студентов фармацевтического факультета 2 и 3 курсов.

Данное пособие включает краткую теоретическую часть, описание учебно-исследовательских лабораторных работ, вопросы для самоконтроля по изучаемой теме, список основной и дополнительной литературы.

В каждой лабораторной работе выделена актуальность данной темы для фармации, что позволяет усилить интерес и мотивацию студента к изучению курса физической и коллоидной химии.

Введение

Физическая и коллоидная химия занимает важное место в структуре фармацевтического образования. В большей степени она является наукой экспериментальной, поэтому для ее изучения недостаточно только знаний теории, но также необходимо приобретение навыков экспериментального исследования.

Целью лабораторного практикума является углубление и расширение знаний, получаемых на лекциях и семинарах, развитие научного мышления, овладение в определенном объеме техникой экспериментирования, умениями и навыками, необходимыми в дальнейшей профессиональной деятельности.

Лабораторная работа № 1

Определение теплового эффекта процесса растворения безводной соли

Цель работы

Экспериментально определить энтальпию растворения безводной соли с использованием калориметра. Теоретически рассчитать энтальпию растворения соли по справочным данным, используя закон Гесса.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Первый закон термодинамики.
- 2. Термохимические уравнения.
- 3. Закон Гесса, следствия из него.
- 4. Теплоты образования, сгорания, растворения, гидратации, нейтрализации.
- 5. Теплоемкость. Истинная и средняя теплоемкость. Методы измерения теплоемкости.

Актуальность для фармации

Производство подавляющего большинства лекарственных форм является многостадийным процессом, состоящим из ряда химических реакций. Информация о тепловых эффектах реакций позволяет оптимизировать процесс в целом. Однако определение теплового эффекта каждой отдельной стадии затруднительно и не всегда возможно. Закон Гесса позволяет сделать это расчетным путем. Закон Гесса справедлив для сложных биохимических превращений в живых организмах, для реакций с участием лекарственных препаратов в организме, применим к процессам растворения, испарения, кристаллизации, адсорбции и к другим, использующимся в фармацевтическом производстве.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Калориметр 1 шт.
- 2. Термометр 1 шт.
- 3. Мешалка − 1 шт.
- 4. Безводные соли (навески по 2 г).
- 5. Цилиндр на 50 мл 1 шт.

- 6. Воронка коническая 2 шт.
- 7. Вода дистиллированная.

Теоретическая часть

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называются термохимией. В основе изучения термохимических процессов лежит *первый закон термодинамики*:

$$Q = \Delta U + A,\tag{1}$$

где Q — количество сообщенной системе теплоты; $\Delta U = U_2 - U_1$ — приращение внутренней энергии; A — работа, совершенная системой.

В случае изобарного процесса:

$$Q_{p} = H_2 - H_1 = \Delta H, \qquad (2)$$

где ΔH – энтальпия.

Следствием I закона термодинамики является закон Гесса: «энтальпия реакции зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, то есть от числа и характера промежуточных стадий»

Из закона Гесса следует, что энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий реакции продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_r = \sum_{i=1}^{n} v_i \Delta H_{f,298,i(\text{прод})}^0 - \sum_{i=1}^{m} v_i \Delta H_{f,298,i(\text{мсx})}^0$$
(3)

где $\Delta H_{f,298,i}^{o}$ — теплота образования соединения в стандартных условиях.

При растворении соли в воде происходят два процесса: разрушение кристаллической решетки — эндотермический процесс и сольватация ионов — экзотермический процесс. В зависимости от соотношения этих энтальпий, определяемых природой растворенного вещества и растворителя, энтальпия растворения соли может быть положительной ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$) и отрицательной ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).



Порядок выполнения работы

Опыт проводится в калориметре упрощенной конструкции (рис. 1).

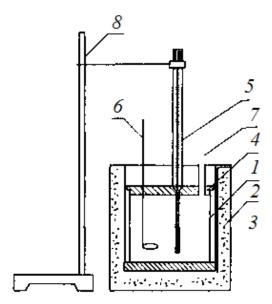


Рис. 1. Схема калориметра

1 – калориметрический стакан; 2 – термостат;

3 – подставка; 4 – крышка; 5 – термометр;

6 – мешалка;

7 – отверстие, через которое высыпается соль;

8 -штатив

Воздушная прослойка между двумя сосудами обеспечивает теплоизоляцию внутреннего сосуда, в котором происходит процесс растворения.

1. Во внутренний сосуд налейте 50 мл дистиллированной воды, опустите в воду термометр, и 5-7 раз измерьте температуру воды в калориметре с точностью до 0.1 °C с интервалом 1 мин. Результаты записываются в таблицу 1.

Построение температурной кривой

Время от начала	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	7
опыта τ , мин										
Температура <i>t</i> , °С										

2. Аккуратно высыпьте в сосуд с водой 2 г соли. Осторожно и не быстро перемешивая раствор, измеряйте температуру в течение следующих 5-7 мин. Записывайте в таблицу показания термометра с точностью до $0.1\,^{\circ}$ С с интервалами 30 сек. (0.5 мин) в течение первых 3 мин, дальше через 1 мин. Если в течение этих 5-7 мин температура все еще изменяется, продолжите измерения еще 5-7 мин.



Обработка результатов

1. По полученным данным постройте кривую «температура – время», откладывая по оси ординат – температуру, а по оси абцисс – время в минутах. Типичный вид температурной кривой калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта показан на рисунке 2. Определите по графику (рис. 2) максимальное и минимальное значение температуры и рассчитайте по формуле 4 скачок температуры при растворении соли.

$$\Delta t = t_{\text{max}} - t_{\text{min}} . \tag{4}$$

2. Зная общую массу раствора, равную сумме массы соли и массы воды и приближенно принимая удельную теплоемкость раствора c_p равной теплоемкости чистой воды 4,184 Дж/(Γ ·К), рассчитайте экспериментальное значение энтальпии растворения (кДж/моль) безводной соли в расчете на 1 моль безводной соли:

$$\Delta H_{\text{раств. безв. соли}} = -\frac{c_p (m_{\text{соли}} + m_{\text{воды}}) \Delta t M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} 1000}$$
 (5)

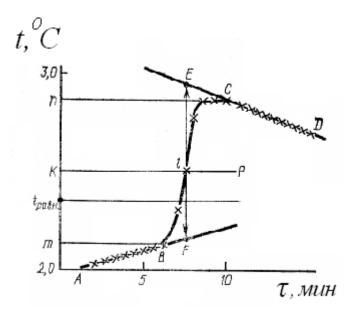


Рис. 2. Вид температурной кривой калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта

3. Рассчитайте теоретическое значение энтальпии растворения безводной соли по закону Гесса (рис. 3) и сравните его с энтальпией, найденной экспериментально. Учтите, что при растворении безводной соли происходит ее гидратация и последующее растворение кристаллогидрата в воде.

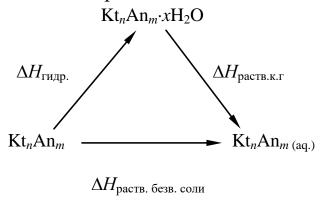


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая закон Гесса

Процессы гидратации соли и растворения получающегося кристаллогидрата могут быть выражены следующими термохимическими уравнениями на примере соли Na₂CO₃:

$$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$
, $\Delta H_{\text{гидр.}} = -91,21 \text{ кДж}$ $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + \text{aq.} = Na_2CO_{3(\text{aq.})}$, $\Delta H_{\text{раств.к.r}} = 67,61 \text{ кДж}$

В соответствии с законом Гесса энтальпия растворения безводной соли равна алгебраической сумме энтальпии образования кристаллогидрата и энтальпии его растворения:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{раств.к.r.}}.$$
 (6)

4. Рассчитайте абсолютную $\delta(\Delta H_{\text{раств}})$ и относительную ε ошибки измерения энтальпии растворения безводного Na₂CO₃:

$$\delta(\Delta H_{\text{pactb}}) = \Delta H_{\text{pactb.9kcII}} - \Delta H_{\text{pactb.teop}}, \tag{7}$$

$$\mathcal{E}(\Delta H_{\text{pactb}}) = \frac{\delta(\Delta H_{\text{pactb}})}{\Delta H_{\text{pactb, Treop}}} \cdot 100\% \ . \tag{8}$$

Лабораторная	Определение константы равновесия гомо-
работа № 2	генной реакции

Цель работы

Исследовать равновесие гомогенной реакции в растворе и определить константу равновесия данной реакции и энергию Гельмгольца и Гиббса по уравнению изотермы Вант-Гоффа.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Химическое равновесие. Его основные характеристики.
- 2. Закон действующих масс для гомогенного химического равновесия. Константа равновесия и способы ее выражения.
- 3. Расчет констант равновесия с помощью стандартных значений энергий Гиббса и Гельмгольца.
- 4. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Влияние температуры на химическое равновесие.
- 5. Принцип Ле-Шателье как качественная характеристика химического равновесия.

Актуальность для фармации

С помощью фундаментальных уравнений химического равновесия (изотермы, изобары и изохоры) можно установить направление протекания реакций синтеза лекарственных препаратов. По значению константы равновесия процесса можно рас-

считать глубину протекания реакции, а также состав реакционной смеси в момент равновесия.

По уравнению изотермы Вант-Гоффа можно рассчитать концентрации или парциальные давления реагентов, которые необходимо создать в реакционной смеси для получения фармакологического продукта. По уравнениям изобары и изохоры можно рассчитать константу равновесия химической реакции синтеза лекарственного вещества при произвольной температуре.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Колбы конические с притертыми пробками на 100 мл 2 шт.
- 2. Колбы для титрования на 100 мл 8 шт.
- 3. Цилиндры мерные, 100 мл 2 шт.
- 4. Бюретка на 25 мл 1 шт.
- 5. Пипетка, 10 мл 1 шт.
- 6. Часы.
- 7. Груша резиновая 1 шт.
- 8. Раствор $Na_2S_2O_3$ (0,015 M) 200 мл.
- 9. Раствор KI (0.03 M) 200 мл.
- 10. Раствор крахмала (1%) 10 мл.
- 11. Раствор $FeCl_3(0,03 \text{ M}) 200 \text{ мл.}$
- 12. Дистиллированная вода -1 л.
- 13. Лед в кювете 0,5 кг.

Теоретическая часть

Исследуется гомогенная реакция в растворе:

$$2FeCl_3+2 KI \Leftrightarrow 2FeCl_2+I_2+2KCl$$

Концентрационная константа равновесия K_c для этой реакции равна:

$$K_c = \frac{\left[\text{FeCl}_2\right]^2 \left[\text{I}_2\right] \left[\text{KCl}\right]^2}{\left[\text{FeCl}_3\right]^2 \left[\text{KI}\right]^2},\tag{9}$$

где [FeCl₂], [I₂], [KCl], [FeCl₃], [KI] – равновесные концентрации.

Константа K_c связана со стандартным изменением энергии Γ ельмгольца:

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln K_{c}, \qquad (10)$$

Энергия Гиббса

$$\Delta G^{\circ} \approx \Delta F^{\circ}, \tag{11}$$

так как при протекании этой реакции не происходит изменения объема системы.

Так как реакционная смесь готовится смешением исходных веществ, то в первый момент в смеси практически отсутствуют продукты реакции, самопроизвольно протекает прямая реакция и $\Delta F < 0$:

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln \frac{\left[\text{FeCl}_{2}\right]^{2} \left[\text{I}_{2}\right] \left[\text{KCl}\right]^{2}}{\left[\text{FeCl}_{3}\right]^{2} \left[\text{KI}\right]^{2}},$$
(12)

В правую часть уравнения изотермы химической реакции входят произвольные, в общем случае неравновесные концентрации.

После достижения состояния равновесия в реакции концентрации веществ в уравнении (12) становятся равновесными и $\Delta F = 0$. При этом скорости прямой и обратной реакции уравниваются (состояние динамического равновесия).



Порядок выполнения работы

1. Залить реактивы в колбы, согласно таблице 2.

Таблица 2.

Объемы исходных растворов, используемые для приготовления реакционных смесей

Do own or	Колба							
Раствор	1	2	3	4				
0,03 M FeCl ₃ , мл	50	_	55	_				
0,03 М КІ, мл	_	50	_	45				

- 2. В каждую коническую колбу налить по 30 мл дистиллированной; колбы поставить охлаждаться в емкость с колотым льдом. Это необходимо для того, чтобы остановить процесс выделения йода при введении в колбу аликвоты реакционной смеси.
- 3. Слить содержимое колбы 2 в колбу 1. Момент сливания отметить по часам.
- 4. Перед титрованием в бюретку долить до нулевой отметки раствор $Na_2S_2O_3$. Каждые 2 минуты необходимо вносить аликвоту (10 мл) раствора в коническую колбу с охлажденной водой и быстро титровать до соломенно-желтой окраски раствором тиосульфата натрия из бюретки. Добавить 1-2 капли раствора крахмала и



- продолжить титрование до полного обесцвечивания раствора. 5. Титровать пробы следует до получения постоянного объема
- тиосульфата натрия, пошедшего на титрование двух последовательно взятых проб, что указывает на достижение состояния равновесия.
- 6. Слить содержимое колбы 4 в колбу 3, отметив время сливания. Повторите операции, указанные в п. 4, 5.



Обработка результатов

1. Результаты титрования проб раствором тиосульфата натрия внести в таблицу 3.

Таблица 3.

Результаты титрования

№ пробы	1	2	3	4	5	6
Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл						
Время отбора пробы, мин						

2. Рассчитать равновесные концентрации реагентов и продуктов:

a)
$$[I_2] = \frac{1}{2} [Na_2S_2O_3] \frac{V(Na_2S_2O_3)}{V_{\text{mpoden}}} =$$

=
$$\frac{1}{2} \cdot 0.015 \text{M} \cdot \frac{V(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3)}{10 \text{ cm}^3} = 7.5 \cdot 10^{-4} \cdot V(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3)$$

где $V(Na_2S_2O_3)$ — объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование в момент равновесия, мл.

б)
$$[Fe^{2+}] = 2[I_2]_p = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot V(Na_2S_2O_3);$$

в) $[Fe^{3+}]_p = [Fe^{3+}]_{Ha^{4}} - [Fe^{2+}]_p = [Fe^{3+}]_{Ha^{4}} - 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot V(Na_2S_2O_3);$
 Γ $[Fe^{3+}]_{Ha^{4}} = c(Fe^{3+}) \cdot \frac{V(FeCl_3)}{V(FeCl_3) + V(KI)},$

где $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.03 \text{ M}$; $V(\text{FeCl}_3)$ и V(KI) — объемы растворов FeCl₃ и KI, взятые для приготовления реакционной смеси, мл.

д)
$$[I^{-}] = [KI]_{\text{нач}} - 2[I_{2}] = [KI]_{\text{нач}} - 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot V(\text{Na}_{2}\text{S}_{2}\text{O}_{3});$$
 $[KI]_{\text{нач}} = c(\text{KI}) \cdot \frac{V(\text{KI})}{V(\text{FeCl}_{3}) + V(\text{KI})}, c(\text{KI}) = 0,03\text{M}$

Аналогичные расчеты проведите для колб 3 и 4.

Лабораторная работа № 3	Определение коэффициента распределения
-------------------------	--

Цель работы

Определение коэффициента распределения иода (I_2) между водой (H_2 О) и четыреххлористым углеродом (CCl_4).

Вопросы для самоконтроля

- 1. Закон распределения, коэффициент распределения.
- 2. Экстракция однократная и дробная. Степень извлечения.
- 3. Применение процессов экстракции в фармации.

Актуальность для фармации

Закон распределения характеризует равновесное состояние в трехкомпонентной системе. Этот закон используется для решения задач, связанных с экстракцией. Подобные системы используются в процессах получения антибиотиков, галеновых препаратов и других веществ, а также при анализе лекарственных препаратов. Экстракцию широко применяют в фармации для извлечения из растительного сырья эфирных масел, алкалоидов и других физиологически активных веществ, для разделения и очистки многокомпонентных смесей.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Колбы с притертыми пробками на 100 мл 4 шт.
- 2. Делительная воронка на 100 мл 4 шт.
- 3. Колба для разделения слоев на 100 мл 8 шт.
- 4. Бюретка для титрования 8 шт.
- 5. Микробюретка для отбора органических жидкостей 2 шт.
- 6. Конические колбы для титрования на 100 мл 24 шт.
- 7. Пипетки для отбора проб на 10 мл и 1 мл по 5 шт.
- 8. Цилиндр на 25 мл и на 50 мл 8 шт.
- 9. Раствор $Na_2S_2O_3$ 0,001 M 50 мл
- 10. Раствор $Na_2S_2O_3\,0,05\,M-50\,$ мл
- 11. Раствор крахмала 1%
- 12. Раствор I₂ 0,05 М в ССI₄ 50 мл

Теоретическая часть

Экстракция — метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами. В качестве одной из них чаще всего используют воду, в качестве другой — органический растворитель.

Если к системе, состоящей из двух практически не смешивающихся друг с другом жидкостей, добавить третье вещество, то после установления равновесия и растворенное вещество в обеих жидкостях имеет одинаковую молярную массу (то есть не происходит ни ассоциация, ни диссоциация его молекул), то оно будет находиться в обоих жидких слоях в строго определенном и постоянном при данной температуре соотношении. В этом случае закон распределения имеет вид:

$$K = \frac{a_i^{\mathrm{I}}}{a_i^{\mathrm{II}}},\tag{13}$$

где $a_i^{\rm I}$ и $a_i^{\rm II}$ — активность растворенного (i-го) вещества в жидкости I и II соответственно; K — коэффициент распределения, который зависит только от температуры и природы всех веществ, находящихся в системе.

Для разбавленных растворов вместо активностей можно использовать молярные концентрации:

$$K = \frac{c_i^{\mathrm{I}}}{c_i^{\mathrm{II}}},\tag{14}$$

В случаях, когда растворенное вещество может подвергаться ассоциации или диссоциации, применяется уравнение Шилова:

$$K = \frac{(c_i^{\mathrm{I}})^n}{c_i^{\mathrm{II}}},\tag{15}$$

где n —показатель, который не зависит от концентрации и характеризуется свойствами данных трех компонентов.

Извлечение вещества тем полнее, чем больше коэффициент его распределения отличается от единицы.



Порядок выполнения работы

В колбах с притертыми пробками на 100 мл готовят 4 смеси в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4. Объемы исходных растворов, используемые для приготовления двухфазных смесей

$N_{\underline{0}}$	Объем раствора	Объем CCl ₄ , мл	Объем воды,
смеси	иода в CCl ₄ , мл	OUBCM CC14, MII	МЛ
1	1,25	3,75	40
2	2,5	2,5	40
3	3	2	40
4	3,75	1,25	40

Колбы с закрытыми пробками необходимо энергично встряхивать в течение 30-40 минут. Затем двухфазные смеси переливают в делительные воронки и оставляют на 15-20 минут в по-

кое для расслоения жидкостей и достижения состояния равновесия в системе. После этого разделяют водный и неводный слои и помещают их в разные колбы. Концентрацию иода в каждом из растворов (водном и неводном) определяют титрованием.

Титрование неводного слоя



В колбу для титрования помещают 25 мл дистиллированной воды, отбирают пипеткой 1 мл пробы, добавляют 5 капель раствора крахмала и титруют 0.05 М раствором $Na_2S_2O_3$. Вода добавляется в пробу для титрования в связи с тем, что тиосульфатом натрия можно титровать только водный раствор. В процессе титрования

колбу встряхивают, чтобы йод постепенно экстрагировался в водный слой. Титрование продолжают до момента обесцвечивания неводного слоя, при условии полной экстракции иода из органического слоя в водный. При титровании происходит реакция:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Каждый раствор титруют три раза и берут средний результат.

Титрование водного слоя

В колбу для титрования помещают 10 мл водного слоя, добавляют 5 капель крахмала и титруют $0{,}001$ М раствором $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания.



Каждый раствор титруют три раза и берут средний результат.



Обработка результатов

Концентрацию иода в водном и неводном слоях рассчитывают по формуле:

$$c_{I_2}V_{I_2} = c_{Na_2S_2O_3}V_{Na_2S_2O_3}. (16)$$

Результаты эксперимента заносят в таблицу 5.

Результаты эксперимента

		Водный слой					Неводный слой				
$N_{\underline{0}}$	Объе	ем 0,00	01 M			Объем 0,05 М					
сме	N	Ja ₂ S ₂ C)3	$V_{ m cp}$	c_i^I	$Na_2S_2O_3$		$V_{ m cp}$	$c_i^{{\hspace{0.3mm} {\scriptscriptstyle II}}}$	K	
си	V_1	V_2	V_3			V_1	V_2	V_3			
1											
2											
3											
4											

Лабораторная работа № 4	Буферные системы	
----------------------------	------------------	--

Цель работы

Расчет параметров и приготовление буферных растворов с заданным значением рН.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Виды буферных систем.
- 2. Механизм действия буферов. Буферная емкость.
- 3. Буферные системы организма.

Актуальность для фармации

Одной из основных характеристик растворов электролитов является рН. Поддержание постоянства рН 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 рН крови от нормы.

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

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

Приборы, материалы и реактивы

- 1. рН-метр.
- 2. Пипетки Мора на 10 мл 2 шт.
- 3. Колбы конические на 50, 100 мл 3 шт.
- 4. Бюретка, 25 мл 1 шт.
- 5. Цилиндр мерный, 50 мл 1 шт.
- 6. Бумага фильтровальная 10 шт.
- 7. Груша резиновая 1 шт.
- 8. Раствор CH₃COOH 0,1 моль/л 100 мл.
- 9. Раствор $CH_3COONa\ 0,1\ моль/л 100\ мл.$
- 10. Раствор NaH_2PO_4 0,1 моль/л 100 мл.
- 11. Раствор $Na_2HPO_4\ 0,1\ моль/л 100\ мл.$
- 12. Раствор HCl 0,1 моль/л 100 мл.
- 13. Индикатор метилрот или метилоранж.
- 14. Вода дистиллированная 500 мл.

Теоретическая часть

Буферными называют растворы, способные поддерживать значение рН достаточно постоянным при разбавлении или добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

К таким растворам относят:

- 1) растворы слабой кислоты и ее соли (ацетатный буфер CH₃COOH + CH₃COONa);
- 2) растворы слабого основания и его соли (аммиачный буфер NH₄OH + NH₄Cl);
- 3) растворы, содержащие соли многоосновных кислот (фосфатный буфер Na₂HPO₄ + NaH₂PO₄);
- 4) ионы и молекулы амфолитов аминокислотные и белковые буферные системы.

Механизм буферного действия

В основе действия ацетатной буферной системы лежит равновесие:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
 $pK_a = 4,876$

Главный источник ацетат-ионов – сильный электролит CH₃COONa:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

При добавлении в буферную смесь небольшого объема раствора сильной кислоты, ионы H^+ этой кислоты, которые могли бы привести к изменению pH раствора, будут связываться ацетатионами в практически недиссоциирующую уксусную кислоту:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

при этом рН буферного раствора изменяется намного меньше, чем рН воды такого же объема при добавлении раствора сильной кислоты.

Если к буферной смеси добавить небольшой объем щелочи, то OH⁻-ионы будут связываться уксусной кислотой:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$

при этом значение рН раствора также мало изменяется.

В основе расчета рН буферных систем лежит закон действующих масс для кислотно-основного равновесия.

Математическим выражением его является уравнение Гендерсона – Xассель δ аха:

$$pH = pK_a + lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{кислоты}}}$$
 (17)

для буферных систем, образованных слабой кислотой и ее солью или

$$pH = 14 - pK_b + lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{основания}}}$$
 (18)

- для буферных систем образованных слабым основанием и его солью, где K_a и K_b — константы диссоциации по типу кислоты и основания соответственно.

Из уравнения Гендерсона – Гассельбаха следует, что:

- 1. рН буферного раствора зависит от соотношения концентраций компонентов и от разбавления раствора водой.
- 2. Значение pK_a и pK_b можно рассчитать по измеренному pH (рис. 4) раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

3. По уравнению можно рассчитать соотношения компонентов буферной смеси, которые надо взять для получения заданного рН раствора.



Рис. 4. Портативный рН-метр рН-150М

Величина, характеризующая способность буферной системы поддерживать pH, называется *буферной емкостью*. Это количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Она выражается в моль/л или ммоль/л и определяется по формуле:

$$B = \frac{cV_{\text{\tiny 2M}}}{\Delta p H \cdot V_6}, \tag{19}$$

где B — буферная емкость; c — концентрация сильной кислоты или основания (моль/л); $V_{9л}$ — объем добавленного сильного электролита (л); Δ pH — изменение pH; V_6 — объем буферного раствора (л).

Наибольшая величина буферной емкости буферной смеси достигается при равенстве концентраций обоих компонентов, когда pH = pK. Поэтому применение любой буферной смеси ограничено определенной областью pH, называемой областью буферирования: $pH = pK \pm 1$.



Порядок выполнения работы

Опыт 1. Приготовление буферных растворов

1. Рассчитать соотношения кислоты и соли, которые необходимо взять для получения раствора с заданным значением рН по уравнению (17). Так как концентрации соли и кислоты равны, то:

$$pH = pK + \lg \frac{V_{\text{соли}}}{V_{\text{K-TbI}}}.$$
 (20)

Соотношение объемов равно:

$$\frac{V_{\text{соли}}}{V_{\text{к-ты}}} = 10^{\text{pH-pK}} , \qquad (21)$$

Так как общий объем буферной смеси 60 см³, то $V_{\text{соли}} = 60 - V_{\text{к-ты}}$.

$$\frac{60 - V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{K-ТЫ}}} = 10^{\text{pH-pK}} . {(22)}$$

$$60 - V_{\text{кислоты}} = V_{\text{кислоты}} 10^{\text{pH-p}K}$$
, (23)

$$V_{\text{K-TM}} = \frac{60}{10^{\text{pH-p}K} + 1} \ . \tag{24}$$

- 2. Приготовить буферные растворы по проведенным расчетам.
- 3. Измерить рН полученных растворов, сопоставить с заданным значением рН, рассчитать абсолютную и относительную ошибки.
 - 4. Полученные данные внести в таблицу.



Обработка результатов

- 1. Результаты эксперимента запишите в таблицу.
- 2. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку эксперимента.

Таблица 6.

Результаты эксперимента

Ацетатный буфер

· · · J T								
3,81	4,16	4,39	4,58	4,76	4,94	5,13	5,36	5,71
		3,81 4,16						

Фосфатный буфер

$V_{ ext{ iny K-TM}}$									
$V_{ m conu}$									
$pH_{\text{Teop.}}$	6,25	6,60	6,83	7,02	7,2	7,38	7,57	7,80	8,15
$pH_{практ.}$									
$\delta(\Delta pH)$									
$\frac{\delta(\Delta pH)}{\varepsilon(\Delta pH)}$									

Опыт 2. Определение буферной емкости раствора

- 1. Приготовить фосфатный буферный раствор с рН 7,2 и 6,6 объемом 30 мл (используя расчеты по п.1).
- 2. Для определения буферной емкости раствора в коническую колбу отобрать 10 мл буферного раствора. Добавить 2 капли индикатора (метилрот), оттитровать 0,1 н. раствором HCl до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование провести 3 раза.



3. Результаты эксперимента записать с таблицу 7.

4. Рассчитать рН раствора по формуле:

$$pH_{KOH} = pK(HPO_4^-) + lg \frac{V(HPO_4^{2-}) - V(HCl)}{V(H_2PO_4^-) + V(HCl)},$$
(25)

где $V(H_2PO_4^{2-})$ — объем раствора Na_2HPO_4 , взятый для приготовления буферной смеси, мл; $V(H_2PO_4^-)$ — объем раствора NaH_2PO_4 , взятый для приготовления буферной смеси, мл; V(HCl) — средний объем раствора HCl, пошедший на титрование буферной смеси, мл.

5. Рассчитать буферную емкость раствора по формуле (19), где $\Delta pH = pH_{\text{исх.}} - pH_{\text{кон.}}$



Обработка результатов

Таблица 7.

Результаты эксперимента

рН _{исх} буферного раствора	ΔрН	V_1	V_2	V_3	$V_{ m cp}$	B_a
7,2						
6,6						

Лабораторная	Электрическая проводимость растворов
работа № 5	электролитов

Цель работы

Установление зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации раствора, а также определение степени диссоциации, константы диссоциации слабого электролита и коэффициентов в уравнении Кольрауша для сильных электролитов.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Теория растворов слабых электролитов Аррениуса
- 2. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Связь между этими величинами.
- 3. Основные положения теории сильных электролитов Дебая— Хюккеля.

- 4. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора.
- 5. Удельная и эквивалентная электрические проводимости.
- 6. Закон Кольрауша.
- 7. Кондуктометрия.
- 8. Кондуктометрическое титрование.

Актуальность для фармации

Методы измерения электрической проводимости (прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование) применяют для исследования свойств лекарственных препаратов и в контроле производства различных фармацевтических продуктов.

Кондуктометрию применяют для определения общего содержания электролитов в лечебных минеральных водах, продуктах детского, диетического и парентерального питания, растворах для внутривенного вливания.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Кондуктометр с электрохимической ячейкой для измерения электропроводности растворов.
- 2. Пипетка Мора на 10 мл 2 шт.
- 3. Раствор $CH_3COOH\ 0,1\ моль/\pi 50\ мл.$
- 4. Раствор HCl 0,1 моль/л -50 мл.
- 5. Вода дистиллированная 100 мл.

Теоретическая часть

Удельная электропроводность раствора электропита (к) — это электропроводность столба раствора длиной в 1 см и площадью поперечного сечения в 1 см 2 .

$$\kappa = \frac{l}{RS} \,, \tag{26}$$

Температурная зависимость κ в небольшом интервале температур выражается уравнением:

$$\kappa_t = \kappa_{(25)}^{\circ}(1 + a(t - 25)),$$
(27)

где $\kappa_{(25}{}^{\rm o}{}_{\rm C)}$ – удельная электропроводность при 25°C; a – температурный коэффициент, зависящий от природы электролита.

Эквивалентной электрической проводимостью λ называется электропроводность столба раствора длиной в 1 см и такой площадью поперечного сечения, что в межэлектродном пространстве помещается объем жидкости, содержащий 1 моль-экв растворенного вещества:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c},\tag{28}$$

где c – концентрация раствора, моль/дм³.

Удельная электрическая проводимость κ зависит от концентрации электролита: с увеличением концентрации удельная проводимость возрастает, проходит через максимум и при больших концентрациях (> 3 - 5 M) уменьшается. В случае слабых электролитов это связано с уменьшением степени диссоциации.

Эквивалентная электрическая проводимость λ возрастает с уменьшением концентрации вещества и достигает при разбавлении раствора некоторого предельного значения λ_0 При разбавлении степень диссоциации слабых электролитов возрастает и стремится к единице, и $c_i \to c$; при разбавлении сильных электролитов ослабевает взаимное притяжение ионов разного заряда. При бесконечном разбавлении концентрация ионов c_i становится равной c — концентрации растворенного вещества.

По закону Кольрауша:

$$\lambda_0 = \lambda_0(Kt^{n+}) + \lambda_0(An^{n-}), \tag{29}$$

где λ_0 — эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении.

Для слабых электролитов *степень диссоциации* определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \,, \tag{30}$$

По закону разбавления Оствальда константа диссоциации слабого электролита определяется по формуле:

$$K_{_{\mathrm{I}}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha},\tag{31}$$

Из уравнений (30) и (31) следует, что:

$$K_{_{\pi}} = \frac{c\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)},\tag{32}$$

По уравнению (32) можно на основании измерений электропроводности вычислить *константу диссоциации*.

Преобразуя уравнение (32) к линейному виду, получаем:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{\pi} \lambda_0^2} \cdot \lambda c \,, \tag{33}$$

Построив график $\frac{1}{\lambda} - f(\lambda c)$, методом экстраполяции определяют $\frac{1}{\lambda_0}$, а по тангенсу угла наклона прямой определить $\frac{1}{K_{\rm H}\lambda_0^2}$, откуда находят $K_{\rm H}$.

Для сильных электролитов при концентрациях ниже $1\cdot 10^{-2}$ моль-экв/л изменение эквивалентной электропроводности с концентрацией раствора подчиняется уравнению:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c} \,, \tag{34}$$

где A — постоянная, зависящая от природы растворителя и температуры.

Построив график $\lambda - f(\sqrt{c})$ экстраполяцией определяют λ_0 .

Опыт 1. Изучение электропроводности слабого электролита



Порядок выполнения работы

- 1. Измерить электрическую проводимость дистиллированной воды с помощью кондуктометра (рис. 5), записать температуру изучаемых растворов.
- 2. В кондуктометрическую ячейку залить 20 см³ исходного раствора уксусной кислоты и измерить его электропроводность.

3. Не вынимая электродов из ячейки, отобрать из нее 10 см^3 раствора кислоты и добавить 10 см^3 H_2O (дист.) другой пипеткой. Перемешать раствор и измерить его электропроводность.

Внимание! Не прикасаться пипетками к электродам! Не вынимать электроды из ячейки при разбавлении раствора!



Рис. 5. Портативный кондуктометр dist hanna

- 4. Повторить операции разбавления раствора и измерения электропроводности еще 3 раза.
- 5. Измерить электропроводность дистиллированной воды, для того, чтобы убедиться, что в процессе эксперимента не изменились условия его проведения.



Обработка результатов

1. Результаты измерения электропроводности внести в таблицу 8. Таблица 8.

Результаты эксперимента $\kappa_{\text{дист.в}} = \underline{\hspace{1cm}} t^{\text{o}} = \underline{\hspace{1cm}}$

№	c, моль/л	к, См/м	<i>к</i> – <i>к</i> _{дист.в} , См/м	λ, См·м²/моль	α	K_a , моль/м 3
1	0,1					
2	0,05					
3	0,025					
4	0,0125					
5	0,00625					

2. λ рассчитывается по формуле (28) λ_0 для измеренной температуры рассчитывается по закону Кольрауша (29):

$$\lambda_0 = \lambda_0(\mathrm{H}^+) + \lambda_0(\mathrm{CH_3COO}^-)$$
, где
$$\lambda_0(\mathrm{H}^+) = 0.03498[1 + 0.0142(t^{\mathrm{o}} - 25)];$$
 $\lambda_0(\mathrm{CH_3COO}^-) = 0.00409[1 + 2.06(t^{\mathrm{o}} - 25)]$

- 3. Рассчитать K_{π} по уравнению (31).
- 4. Построить график зависимостей: а) κ от c; б) λ от c.
- 5. Графически определить λ_0 и $K_{\rm m}$.

Опыт 2. Исследование электропроводности сильного электролита



Порядок выполнения работы

- 1. В ячейку залить 10 мл раствора НСІ и 10 мл дистиллированной воды. Измерить электропроводность полученного раствора.
- 2. Повторить операции разбавления еще 4 раза.
- 1. Измерить электропроводность дистиллированной воды и температуру растворов. Полученные данные внести в таблицу 9.



5

0,00625

Обработка результатов

Таблина 9.

Результаты эксперимента $\kappa_{\text{дист.в}} = \underline{\hspace{1cm}} t^{\text{o}} = \underline{\hspace{1cm}}$							
№	c, моль/л	\sqrt{c} , (моль/м 3) $^{1/2}$	к, См/м	<i>к</i> – <i>к</i> _{дист.в} , См/м	α	λ , $C_{\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^2 / \mathbf{M} \mathbf{O} \mathbf{J} \mathbf{b}}$	
1	0,1						
2	0,05						
3	0,025						
4	0,0125						

- 1. Построить график зависимостей: a) κ от \sqrt{c} ; б) λ от \sqrt{c} .
- 2. Рассчитать экстраполяцией λ_0 .

	Изучение принципа работы ионоселектив-				
Лабораторная	ного электрода с натриевой функцией на				
работа № 6	примере определения NaCl в лекарственном				
	препарате				

Цель работы

Изучение метода ионометрии и его использование в фармации на примере лекарственного препарата.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Метод потенциометрии.
- 2. Уравнение Нернста.
- 3. Стандартные электродные потенциалы.
- 4. Виды электродов.

Актуальность для фармации

Потичиометрия — один из наиболее широко применяемых в фармации методов. Он отличается высокой точностью, воспро-изводимостью, быстротой определения, не требует дорогостоящего оборудования и реактивов.

В фармацевтическом анализе его используют при определении содержания цинка в лекарственных препаратах, железа в таблетированных формах и драже. Особенно часто применяют прямую потенциометрию (рН-метрию) для определения кислотности среды. Для определения ионов щелочных металлов и аммония используют электроды с поливинилхлоридными пластифицированными мембранами на основе антибиотиков (валикомицина, лазалоцида, нонактина).

Теоретическая часть

Для потенциометрических измерений применяют мембранные индикаторные электроды. Они обладают высокой чувствительностью и селективностью к катионам и анионам. По материалу мембраны можно разделить на четыре группы: стеклянные

электроды; электроды с жидкими мембранами; электроды с твердыми или осадочными мембранами; электроды с газочувствительными мембранами.

На поверхности тонкой стеклянной мембраны, разделяющей два раствора с различными концентрациями ионов водорода, возникает потенциал. Стекло ведет себя как электрод, обратимый к ионам H^+ . В растворе устанавливается сложное равновесие, связанное с взаимной диффузией ионов водорода из раствора в стекло и ионов натрия или лития из стекла в раствор. Для изготовления электродов, чувствительных к ионам H^+ , применяют стекла с высоким содержанием щелочных металлов — натрия или лития. Изготавливают различные стеклянные мембраны, пригодные для прямого потенциометрического измерения активности ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cs^+ , Li^+ , Ag^+ .

Мембранные индикаторные электроды применяют при прямых потенциометрических измерениях и в методах потенциометрического титрования. Электрод выбирают в зависимости от типа реакций, но во всех случаях потенциал его должен устанавливаться практически мгновенно.

Для измерения активности ионов натрия в водных растворах с концентрацией до 3 моль/л при $t = 0 - 60^{\circ}$ С также используют стеклянные электроды ЭСЛ-51-Г в паре с хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1М3. Стеклянный рNа электрод перед измерениями вымачивают в 0,1 M растворе NaCl в течение 8 часов.

Приборы и реактивы

- 1. рН-метр-милливольтметр.
- 2. Стеклянный ионоселективный электрод с натриевой функцией типа ЭСЛ-51-Г.
- 3. Хлорсеребряный электрод сравнения типа ЭВЛ-1М3.
- 4. Магнитная мешалка.
- 5. Стакан емкостью 50 мл, 1 шт.
- 6. Колбы мерные на 200 мл 8 шт., на 100 мл 1 шт.
- 7. Пипетки на 10 и 20 мл 2 шт.
- 8. Бюретка на 25 мл 1 шт.
- 9. Стандартный раствор NaCl 0,1000 M.



Порядок выполнения работы

Построение градуировочного графика

- 1. Приготовление стандартных растворов NaCl с концентрацией ионов Na⁺ $1\cdot10^{-1}$; $5\cdot10^{-2}$; $1\cdot10^{-2}$; $5\cdot10^{-3}$; $1\cdot10^{-3}$; $5\cdot10^{-4}$; $1\cdot10^{-4}$; $5\cdot10^{-5}$ М в колбах вместимостью 200 мл из 0,1000 М раствора NaCl.
- 2. Помещают электроды в дистиллированную воду на 10 мин. и измеряют потенциал индикаторного электрода относительно электрода сравнения. Последовательно наливают в ячейку стандартные растворы NaCl, начиная с самого разбавленного (5·10⁻⁵ M) и измеряют электродный потенциал. При смене растворов стакан и электрод промывают небольшим количеством исследуемого раствора.



Обработка результатов

Полученные результаты заносят в таблицу и строят градуировочный график $E - f(-\lg c(\text{NaCl}))$.

Таблица 10.

Результаты эксперимента

	_	Jul	1001111	mon-p				
E, MB								
<i>c</i> (NaCl), моль/л	5.10-5	1.10-4	5.10-4	1.10-3	5.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
$-\lg c(\text{NaCl})$								

Рассчитывают коэффициент прямой по уравнению:

$$k = \frac{\Delta E}{\Delta (-\lg c(NaCl))} = \frac{E_2 - E_1}{-\lg c_2 + \lg c_1}.$$
 (35)

Определение содержания NaCl в исследуемом лекарственном препарате

Навеску препарата (4—5 г) растворяют в 100 мл дистиллированной воды, перемешивают. Помещают его в ячейку, предварительно ополоснув им электроды, и измеряют потенциал индикаторного электрода $E_{\rm x}$. Измерение проводят трижды, заливая каждый раз в ячейку свежие порции раствора. Вычисляют $E_{\rm x(cp.)}$.

По градуировочному графику находят значение $-\lg c_x$, вычисляют $c_x = 10^{-\lg c_x}$ моль/л.

Количество m(NaCl) в препарате (г) рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c_x \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V_{K}}{1000}, \tag{36}$$

где M(NaCl) = 58,5 г/моль — молярная масса $NaCl; V_{\kappa} = 100$ мл — объем мерной колбы.

Находят процентное содержание NaCl в лекарственном препарате по формуле:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m} \cdot 100\%, \tag{37}$$

где m — навеска препарата.

Лабораторн	ая
работа №	7

Изучение кинетики реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода, катализируемой молибдатом аммония

Цель работы

Определить константу скорости реакции $2HI + 2H_2O_2 = 2H_2O + I_2$ в присутствии $(NH_4)_2MoO_4$.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Скорость реакции.
- 2. Закон действующих масс.
- 3. Кинетические уравнения 1 и 2 порядка.

- 4. Методы определения константы скорости реакции.
- 5. Основные понятия катализа.
- 6. Гомогенный катализ.
- 7. Гетерогенный катализ.

Актуальность для фармации

Изучение кинетических закономерностей химических и биохимических реакций необходимо для прогнозирования возможности протекания реакции синтеза в производстве лекарственных средств. Выяснение влияния различных факторов на скорость реакции необходимо для повышения выхода синтезируемых препаратов, а также замедления, либо подавления побочных реакций при хранении лекарств. Кинетические методы применяют в фармакокинетике — науке о процессах действия лекарственной формы в организме: высвобождение из готовой формы, растворение, всасывание из пищеварительного тракта, метаболизм и экскреция из организма.

С помощью кинетических уравнений определяют сроки годности лекарственных препаратов. Многие реакции синтеза и разложения лекарств являются каталитическими, поэтому важно понимание механизмов действия различных катализаторов.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Секундомер
- 2. Колба коническая 200 см³
- 3. Пипетки на 5 мл (1 шт.); на 15 мл (1 шт.)
- 4. Цилиндр на 100 см³ (1 шт.)
- 5. Бюретка, 25 см³ (1 шт.)
- 6. Растворы:
 - a) NaI 0,4%
 - б) H_2SO_4 , с ($^{1}/_{2}H_2SO_4$) = 1 М
 - в) крахмал 0,5%
 - г) H₂O₂, 0,025 М
 - д) Na₂S₂O₃ 0,025 М
 - e) $(NH_4)_2MoO_4 1 M$

Теоретическая часть

Реакция окисления иодоводородной кислоты протекает по уравнению:

$$2HI + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + I_2.$$
 (1)

Иодоводородная кислота получается по реакции:

$$2NaI + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HI.$$
 (2)

Расход H_2O_2 определяют по эквивалентному количеству выделившегося иода, который титруют раствором тиосульфата натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$
 (3)

Скорость суммарного процесса определяется скоростью реакции (1), которая является самой медленной из указанных реакций (1) – (3). Реакции (2) и (3) протекают практически мгновенно.

Так как NaI при титровании $Na_2S_2O_3$ регенерируется, то c(NaI) и $c(HI) \approx const.$ Скорость реакции (3) определяется только концентрацией H_2O_2 . Следовательно, реакция (1) имеет первый порядок.

Для ускорения реакции (1) вводят 5—7 капель раствора $(NH_4)_2MoO_4$. Это пример гомогенного катализа, т.к. реагирующие вещества и катализатор находятся в одном (жидком) агрегатном состоянии.



Порядок выполнения работы

- $1.\,\mathrm{B}$ колбу (200 см³) налить 100 см³ раствора NaI и 5 см³ раствора $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4.$
- 2. Если раствор имеет желтую окраску от I_2 , добавить по каплям раствор $Na_2S_2O_3$ до ее исчезновения.
 - 3. Прилить 15 см³ раствора H_2O_2 .
- 4. Добавить 2 см 3 Na $_2$ S $_2$ O $_3$ из бюретки и 5 капель раствора крахмала. Содержимое колбы перемешать, записать время начала эксперимента и включить секундомер.

- 5. В момент появления синего окрашивания записать показания секундомера (не выключать в течение опыта!) t_1 .
- 6. Быстро добавить 2 см³ раствора $Na_2S_2O_3$ из бюретки и снова, дождавшись появления синего окрашивания, отметить по секундомеру время t_2 .



- 7. Добавляют раствор $Na_2S_2O_3$ в реакционную смесь еще 5 раз по 2 см 3 , каждый раз фиксируя время появления синего окрашивания.
- 8. Добавить в смесь 5 капель раствора (NH₄)₂MoO₄. Выделившийся иод быстро оттитровать раствором Na₂S₂O₃ до обесцвечивания реакционной смеси. Если после приливания 25 см³ (полного объема бюретки) Na₂S₂O₃ обесцвечивания не произошло, убрать колбу для титрования из под бюретки и снова заполнить бюретку раствором Na₂S₂O₃, и продолжить титрование до обесцвечивания реакционной смеси. Объем титранта, соответствующий этому моменту, обозначаем как V^{∞} .



Обработка результатов

Кинетическое уравнение данного процесса имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}},$$
 (38)

ИЛИ

$$\ln \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = kt,$$
(39)

где $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — общий объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование реакционной смеси, мл; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty}$ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование к моменту времени t, мл; k — константа скорости химической реакции.

Результаты эксперимента внести в таблицу.

Результаты эксперимента

$\mathcal{N}\!$	<i>t</i> , c	$V_{{ m Na}_2{ m S}_2{ m O}_3}$, МЛ	$V_{{ m Na}_2{ m S}_2{ m O}_3}^{ \infty} - V_{{ m Na}_2{ m S}_2{ m O}_3}$, МЛ	$lnrac{V_{{ m Na}_2{ m S}_2{ m O}_3}^{\infty}}{V_{{ m Na}_2{ m S}_2{ m O}_3}^{\infty}-V_{{ m Na}_2{ m S}_2{ m O}_3}}$					
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									

Постройте график в координатах "
$$\ln \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\infty} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$
" — " t "

(уравнение 39) и по угловому коэффициенту прямой определите константу скорости реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода.

Лабораторная работа № 8	Применение метода рефрактометрии на примере определения состава бинарного
pa001a 312 0	раствора

Цель работы

Ознакомится с методом рефрактометрии и определить состав бинарного раствора

Вопросы для самоконтроля

- 1. Принцип метода рефрактометрии.
- 2. Что называют показателем преломления? От каких факторов он зависит?
- 3. Как зависит показатель преломления от концентрации?
- 4. Что такое дисперсия?

Актуальность для фармации

Метод рефрактометрии используется для идентификации жидких веществ и установления их чистоты. Индивидуальное вещество имеет определенный показатель преломления и примеси его изменяют. Поэтому показатель преломления может характеризовать чистоту вещества. Метод применим для быстрого определения концентрации водных, спиртовых, эфирных и других растворов. Преимущества метода — простота, точность, быстрота, возможность проведения анализа в малом объеме вещества, возможность автоматизации контроля.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Рефрактометр ИРФ-454Б2М;
- 2. Аналитические весы;
- 3. Пикнометр на 5 мл;
- 4. Капельницы 2 шт.;
- 5. Фильтровальная бумага;
- 6. Термометр;
- 7. Спирт или ацетон;
- 8. Дистиллированная вода;
- 9. Исследуемый бинарный раствор

Теоретическая часть

Методы, основанные на измерении показателя преломления, называются *рефрактометрическими*.

При переходе луча света из одной прозрачной среды в другую направление его меняется. Это явление называется *преломлением*. Среда является оптически более плотной, если в ней скорость распространения света меньше. При переходе луча из среды менее оптически плотной в среду более оптически плотную угол падения луча больше угла преломления (рис. 6).

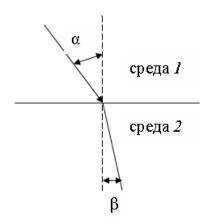


Рис. 6. Преломление луча

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется *относительным показателем преломления* второй среды относительно первой.

$$n_{\text{\tiny OTH}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta},\tag{40}$$

где α — угол падения луча, β — угол преломления.

Относительный показатель преломления для двух сред:

$$n_{\text{\tiny OTH}} = \frac{n_2}{n_1},\tag{41}$$

Отношение (41) позволяет вычислить относительные показатели преломления для различных комбинаций сред.

Физический смысл показателя преломления в том, что он равен отношению скорости света в данной среде к скорости света в той среде, в которой он распространяется после преломления. Показатель преломления зависит от природы вещества, длины волны света, температуры.

Важной характеристикой оптических свойств вещества является *дисперсия* — зависимость скорости распространения световых волн от длины волны. Количественно ее рассчитывают как разность показателей преломления при разных длинах волн по формуле (42):

$$D = n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1} . \tag{42}$$

Для многих растворов наблюдается зависимость показателя преломления от концентрации раствора. Для разбавленных растворов справедливо равенство:

$$n = n_0 + Kc, (43)$$

где n_0 — показатель преломления чистого растворителя; c — концентрация растворенного вещества; K — эмпирический коэффициент, величина которого определяется путем нахождения показателей преломления (рис. 7) растворов известных концентраций.

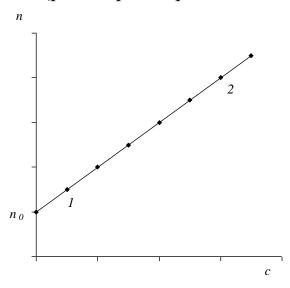


Рис. 7. Нахождение показателей преломления растворов известных концентраций

Рассчитываем эмпирический коэффициент по формуле:

$$K = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}. (44)$$

Рефракция 1 г вещества называется удельной рефракцией и рассчитывается по формуле:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho},\tag{45}$$

В системе СИ удельная рефракция выражается в [м³/кг]. Удельная рефракция характеризует способность электронов, содержащихся в 1 г вещества, к смещению под действием электромагнитного поля.

Рефракция обладает свойством аддитивности.

Если имеется раствор двух веществ, молекулы которых не взаимодействуют химически между собой, то удельная рефракция раствора равна сумме удельных рефракций компонентов, умноженных на их массовые доли:

$$r_{1,2} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot (1 - \omega_1),,$$
 (46)

где $r_{1,2}$ – удельная рефракция раствора; r_1 , r_2 – удельные рефракции компонентов; ω_1 – массовая доля первого компонента.

Если известны удельные рефракции обоих компонентов, то определив экспериментально удельную рефракцию раствора, можно установить его состав.



Порядок выполнения работы

Поместить 1,5 мл исследуемой жидкости в стакан, приклеенный к призме. Установить температуру в ультратермостате по термометру на рефрактометре. Надеть деревянную колодку на стакан с исследуемой жидкостью и опустить в нее обогревательное приспособление, через которое протекает вода из ультратермостата. Определить нуль шкалы рефрактометра, для чего открыть заслонку справа от лампы подсветки, ослабить стопорный винт и установить светлый квадрат на правой части поля зрения между штрихами перекрестия, зажать стопорный винт и точно совместить риски на квадрате с перекрестием (рис. 8, а).

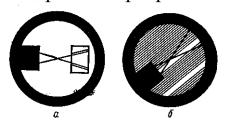


Рис. 8. Поле зрения зрительной трубы рефрактометра ИРФ–454Б2М при установке нуля прибора (а) и при установке на спектральные линии натрия (б)

Произвести отсчет ϕ_0 по спиральному окулярмикрометру. Измерить угол ϕ , для чего ослабить стопорный винт зрительной трубы, подвести перекрестие в поле окуляра к верхней части изображения спектральной линии, завернув стопорный винт, микрометрическим винтом установить перекрестие точно на верхнюю часть изображения спектральной линии (рис. 8, δ).

Наклонить зрительную трубу вместе со шкалой прибора от себя (рис. 9). Открыть призму и протереть обе призмы растворителем. Нанести каплю исследуемой жидкости на верхнюю призму, находящуюся при этом горизонтально. Закрыть нижнюю призму, наклонить зрительную трубу со шкалой на себя и произвести измерение, для чего вращением маховичка слева от шкалы добиться расположения границы темного и светлого поля на перекрестии. Вращением маховичка призмы компенсатора добиться, чтобы граница между светлым и темным полями не была радужной. Откорректировать положение границы относительно перекрестия и сделать отсчет по шкале.

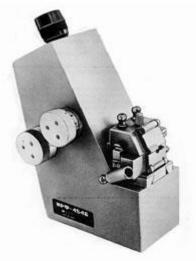


Рис. 9. Рефрактометр ИРФ-454Б2М

Для того чтобы определить состав бинарного раствора, необходимо знать удельную рефракцию раствора и удельные рефракции составляющих раствор компонентов. Удельные рефракции компонентов вычисляют, пользуясь табличными значениями показателей преломления и плотностей компонентов растворов.

Измерение плотности

Плотность раствора определяют весовым методом. Пикнометр взвешивают сухим и закрытым пробкой на аналитических весах. Заполняют пикнометр раствором до метки (по нижнему краю мениска. Вытирают пикнометр снаружи фильтровальной бумагой, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах.

Выливают содержимое пикнометра в бюкс, тщательно промывают его ацетоном или спиртом. Чистый пикнометр ополаскивают дистиллированной водой и заполняют дистиллированной водой до метки, тщательно протирая снаружи фильтровальной бумагой, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах.

По дистиллированной воде известной плотности при температуре эксперимента производят калибровку пикнометра, то есть определяют его точный объем. Значения плотности воды при различных температурах приведены в таблице 12.

Таблица 12.

Плотность воды при различных температурах								
t, °C	ρ, г/cм ³	t, °C	ρ, г/cm ³					
16	0,9990	21	0,9980					
17	0,9988	22	0,9978					
18	0,9986	23	0,9976					
19	0,9984	24	0,9974					
20	0.9982	25	0.9972					

Объем пикнометра вычисляют по формуле:

$$V_{\text{пик}} = \frac{m_{\text{п.в.}} - m_{\text{п.п.}}}{\rho_{\text{H,O}}},\tag{47}$$

где $m_{\text{п.п.}}$ — масса пустого пикнометра, г; $m_{\text{п.в.}}$ — масса пикнометра с водой, г; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды при температуре воды, г/мл.

Плотность бинарного раствора вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{6.p.}} = \frac{m_{\text{6.p.}} - m_{\text{п.п.}}}{V_{\text{пик}}}, \tag{48}$$

где $m_{ ilde{6.p.}}$ — масса пикнометра с исследуемым веществом, г.

Объем пикнометра и плотность раствора определяют не менее трех раз, вычисляют среднее арифметическое значение.

Определение удельной рефракции раствора

Показатель преломления измеряют на рефрактометре, который предварительно настраивают по воде, показатель преломления которой при t = 20 °C равен:

$$n_D^{20} = 1,3330.$$

Значение показателя преломления определяют не менее трех раз, вычисляют среднее арифметическое значение с точностью до четвертого знака после запятой.



Обработка результатов

По формуле (45) рассчитывают удельную рефракцию раствора, а затем по формуле (46) массовый состав раствора.

Результаты эксперимента вносят в таблицу 13.

Таблица 13.

Определение коэффициента рефракции

№	Macc		_	В0-	пре-	ак-				
	пикн	ометра	ι , Γ	раство		рефрак-				
	ľO	ЭЙ	с бинарным раствором	TP	Показатель ломления, nб.p.		$^3/_\Gamma$	$^3/\Gamma$		
	пустого	с водой	с бина расть	Плотность ра, г/см ³	Показломле	m Vдельная ция, см $^3/\Gamma$	r_1 , cM^3/Γ	r_2 , cm ³ / Γ	ω_1	ω_2
1										
2										
3										
\bar{x}			_	_	_	·				

	оратој		Изу	чение сі	корости	і инвер	сии (caxa	розы	
pa	бота Л	6 9			iopoori				P 0 3 2 2	

Цель работы

Изучить кинетику и механизм протекания процесса инверсии сахарозы, научиться определять с помощью поляриметра угол вращения α и рассчитывать константу скорости химической реакции.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Скорость и константа скорости химической реакции.
- 2. Кинетика реакций 1-го и других порядков.
- 3. Катализ и его виды.
- 4. Энергия активации.

Актуальность для фармации

Изучение кинетики и механизма протекания химических и биохимических реакций является важной частью такой фармацевтической отрасли, как синтез и технология производства лекарственных средств. Выяснение влияния различных факторов на скорость реакции необходимо для повышения выхода синтезируемых препаратов, а также замедления, либо исключения побочных реакций.

Приборы, материалы и реактивы

1. Поляриметр

- 2. Термостат
- 3. Пипетка или мерный цилиндр на 25 мл
- 4. 20%-ный раствор сахарозы
- 5. Раствор HCl 6 M
- 6. Раствор HCl 4 M
- 7. Дистиллированная вода

Теоретическая часть

В присутствии катализатора скорость реакции резко изменяется. Катализаторами называются вещества, которые не расходуются в реакции (если и расходуются на промежуточных ее этапах, то полностью регенерируются по завершении реакции), но способствуют изменению ее скорости. Процесс изменения скорости химической реакции под действием катализаторов называется катализом. Различают катализ положительный (при котором скорость реакции увеличивается) и отрицательный (уменьшающий скорость реакции). Свойствами катализатора может обладать один из продуктов реакции (автокатализ, который также может быть положительным и отрицательным). В зависимости от агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, катализ делят на гомогенный и гетерогенный. Если все взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, то катализ называется гомогенным. Наибольшее распространение он имеет среди реакций в жидкой фазе.

Особенности каталитических реакций:

- 1) количество катализатора остается неизменным (при отсутствии побочных реакций с его участием);
 - 2) катализатор не изменяется химически в ходе реакции;
- 3) ничтожно малое количество катализатора (по сравнению с количеством реагирующего вещества) значительно изменяет скорость реакции, причем ускорение реакции примерно пропорционально концентрации катализатора.
 - 4) действие катализатора специфично;
- 5) катализатор в обратимой реакции не смещает равновесия, а в одинаковой мере ускоряет и прямую, и обратную реакции;
- 6) катализаторы чувствительны к присутствию некоторых посторонних веществ, которые могут увеличивать каталитиче-

скую активность катализатора и уменьшать или совсем прекратить его действие.

В присутствии катализатора снижается энергия активации — механизм реакции изменяется, и она протекает по другому пути, энергетически более выгодному. Этим и объясняется увеличение скорости реакции под влиянием катализатора.

Процесс инверсии сахара является гидролитическим расщеплением сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ на глюкозу и фруктозу по уравнению

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
 глюкоза фруктоза

Эта реакция бимолекулярна, однако, в большом избытке воды она протекает по первому порядку: $-dc/d\tau = kc_{caxapoзы}$.

Скорость инверсии сахарозы в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода как катализатора ускоряет реакцию и делает ее доступной для наблюдения, причем скорость инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Сахароза и продукты ее распада принадлежат к числу оптически активных веществ, то есть веществ, способных изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного светового потока (светового потока, в котором колебания происходят в определенной плоскости). Оптическая активность таких веществ связана с наличием в их молекулах асимметричных атомов углерода. Угол поворота плоскости колебаний поляризованного луча называется углом вращения плоскости поляризации и обозначается α . Его величина прямо пропорциональна толщине слоя α и концентрации активного вещества α :

$$\alpha = adc, \tag{49}$$

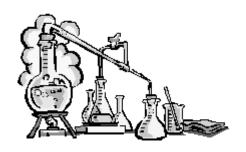
где a — коэффициент пропорциональности (постоянная поляризации или удельное вращение), который зависит от природы вещества, длины волны, температуры и природы растворителя. Для гомогенных оптически активных жидкостей концентрация в уравнении (49) заменяется на плотность. Вращательная способность приблизительно обратно пропорциональна квадрату длины волны (вращательная дисперсия), а с температурой изменяется незначительно.

Удельное вращение равно углу вращения (в градусах) в слое раствора толщиной 1 дм, содержащего 1 г вещества в 1 мл при

20°C, при определенной длине волны (например, при длине волны желтой линии спектра паров натрия 589,6 нм). Зная угол вращения, удельное вращение и толщину слоя раствора, легко вычислить его концентрацию.

Скорость инверсии сахарозы удобно изучать по измерению меняющегося со временем угла вращения плоскости поляризации исследуемого раствора. Сахароза вращает плоскость поляризации вправо (α =66,55°), а смесь продуктов инверсии — влево, так как глюкоза вращает вправо (α _г=52,5°), а фруктоза — влево (α _ф = -91,9°). Поэтому по мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным (инверсия вращения). Окончанию реакции соответствует предельное, неизменяющееся отрицательное значение угла вращения α _∞.

Для измерения угла вращения плоскости поляризации используются специальные оптические приборы — *поляриметры*.



Порядок выполнения работы

Приготовить примерно 20%-ный раствор сахарозы, для этого отвесить на технических весах 10 г сахарозы и, поместив его в 50-миллилитровую мерную колбу, довести объем ее дистиллированной водой до метки. Если раствор мутный, его нужно отфильтровать. Затем пипеткой или мерным цилиндром отобрать в колбу 25 мл этого раствора и туда же влить 25 мл 6 М НСІ. Смесь перемешать и поместить в термостат при 40° С на 1 ч. Оставшиеся 25 мл раствора сахарозы смешать таким же образом с 25 мл раствора кислоты заданной концентрации. Момент сливания кислоты с раствором сахарозы отметить по часам как момент начала реакции. Смесь тотчас же тщательно перемешать и быстро влить в хорошо вымытую поляриметрическую трубку, предварительно сполоснув ее дистиллированной водой и два раза небольшим количеством исследуемого раствора. При наполнении трубки нуж-

но следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Пузырьки воздуха вызывают в поле зрения появление темных пятен. Чтобы быстро заполнить трубку без пузырьков воздуха, предварительно нужно научиться заполнять ее водой. Трубку наполнить до краев, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск, затем осторожно сбоку надвинуть покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. При этом проверить также, не подтекает ли трубка (не образуется ли пузырьков воздуха через некоторое время после заполнения). Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой, обратив особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих торцы трубки, и поместить в желобок поляриметра в крайнее положение, ближайшее к окуляру.



Рис. 10. Поляриметр СУ-5

Отсчеты следует проводить только после получения четкого изображения шкалы и поля зрения при вращении соответствующей муфты на зрительной трубке поляриметра. Все измерения проводить при комнатной температуре с обязательной записью ее до и после опыта. Если измерения проводятся при температурах, отличающихся от комнатной, следует пользоваться поляриметрическими трубками с рубашками для обогрева, подключаемыми к термостату. Угол вращения определяется по полутеневому положению поляриметра через различные промежутки времени от начала реакции. Чем больше концентрация катализатора (кислоты), тем чаще следует производить отсчеты углов вращения, постепенно увеличивая время между измерениями. Например, с катализатором 4 М НСІ следует произвести два-три измерения че-

рез 3 мин, одно — два измерения — через 5 мин, одно — два измерения — через 10 мин и т. д. Всего следует сделать 10-12 определений, при этом записывать показание шкалы прибора и соответствующее ему время по часам. Все определения следует проводить по возможности быстро.

После всех измерений следует определить угол вращения α , соответствующий концу реакции. Для этого трубку, в которой находился рабочий раствор, заполнить смесью раствора сахарозы с 6 М HCl, предварительно охлажденной до температуры опыта (сполоснуть этим раствором трубку перед заполнением). Отсчет повторить через 30 мин и, убедившись, что угол вращения не меняется, принять его за α_{∞} . По окончании работы рекомендуется проверить нулевое положение поляриметра, чтобы при необходимости ввести соответствующие поправки. Так как кислота разрушает металлическую оправу поляриметрической трубки, необходимо тотчас же по окончании опыта трубку промыть водой и высущить.



Обработка результатов

По результатам опыта вычислить константу скорости реакции при данной температуре для каждого момента, кроме t=0 и $t=\infty$, по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = \frac{2.3}{t} \lg \frac{\alpha}{\alpha - x},$$
 (50)

где α — концентрация сахарозы в исходном растворе; $(\alpha - x)$ — концентрация сахарозы в данный момент; t — время, которое протекает от начала реакции до момента данного измерения.

В уравнении (50) вместо концентраций можно подставить пропорциональные им разности соответствующих углов вращения. Тогда:

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{const(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{const(\alpha_0 - \alpha_\infty) - const(\alpha_0 - \alpha_t)} = \frac{2.3}{t} \lg \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}, \quad (51)$$

где α_0 — угол вращения в момент начала реакции; α_t — угол вращения в данный момент от начала реакции; α_∞ — угол вращения, соответствующий концу реакции.

Все значения углов вращения подставлять в уравнение с соответствующими знаками: α_{∞} имеет отрицательный знак, следовательно, эту величину нужно суммировать с величиной α_0 . Угол α_0 , соответствующий моменту начала реакции, практически измерить не удается, так как от начала реакции до первого измерения проходит значительное время, поэтому α_0 определять экстраполяцией.

На миллиметровой бумаге построить график в координатах $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - \tau$ и экстраполяцией полученной линии до t = 0 определить $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, а затем найти α_0 . Вычислить константы скорости для каждого момента, рассчитать $k_{\rm cp}$ и сравнить полученное значение с $k_{\rm cp}$, найденной на графике.

Лабораторная	Адсорбция поверхностно-активных веществ
работа № 10	на границе раздела «жидкость – газ»

Цель работы

Исследовать зависимость поверхностного натяжения границы «ж - r» от концентрации ПАВ в растворе, рассчитать предельное значение адсорбции ПАВ в мономолекулярном слое, константу адсорбционного равновесия, площадь сечения и длину молекулы ПАВ.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия Гиббса.
- 2. Уравнение Гиббса. Изотерма поверхностного натяжения.
- 3. Уравнение Шишковского.
- 4. Правило Дюкло-Траубе.
- 5. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).
- 6. Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое.
- 7. Определение размеров молекул ПАВ.

Актуальность для фармации

Важное значение поверхностных явлений для фармации определяется тем, что множество лекарственных форм — это жидкие дисперсные системы — эмульсии, капли, растворы для внутривенного вливания и жидкости для парентерального питания. При попадании в организм таких препаратов происходят явления адсорбции на границе «жидкость — жидкость». Степень адсорб-

ции определяет терапевтический эффект лекарственного средства.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Сталагмометр на штативе 1 шт.
- 2. Резиновая груша 1 шт.
- 3. Колбы конические с пробкой, 150 мл 6 шт.
- 4. Стакан химический, 100 мл 1 шт.
- 5. Цилиндр, 50 мл 2 шт.
- 6. Раствор ПАВ (изоамиловый спирт, бутанол, пентанол и др.), 100 мл (0,1 M)
- 7. Вода дистиллированная 500 мл

Теоретическая часть

Одним из простых методов измерения поверхностного натяжения на границе «ж — г» является метод сталагмометра (метод счета капель). В нем *поверхностное натяжение* жидкости на границе с газом рассчитывают по уравнению:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 n_0}{n} \,, \tag{52}$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, n_0 — число капель чистого растворителя, вытекших из сталагмометра; n — число капель раствора, вытекших из сталагмометра.

Поверхностное натяжение чистых растворителей и растворов зависит от температуры, уменьшаясь с ее увеличением:

$$k_{\rm cr} = \sigma_0 n_0 \,, \tag{53}$$

где $k_{\rm cr}$ – константа сталагмометра; или

$$\sigma = \frac{k_{\rm cr}}{n},\tag{54}$$

Поверхностное натяжение чистых растворителей и растворов зависит от температуры, уменьшаясь с ее ростом (Приложение 5).

Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации в растворе описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + Kc), \tag{55}$$

где Γ — величина адсорбции ПАВ на границе «ж — г», моль/м²; Γ_{∞} — величина предельной адсорбции ПАВ в мономолекулярном слое на границе «ж — г», моль/м²; K — константа адсорбционного равновесия, дм³/моль; c — концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

В области концентрированных растворов, для которых Kc >> 1 и уравнение Шишковского имеет вид:

$$\sigma = (\sigma_0 - RT \Gamma_{\infty} \ln K) - RT \Gamma_{\infty} \ln c, \qquad (56)$$

Это уравнение линейно в координатах $\sigma - f(\ln c)$.

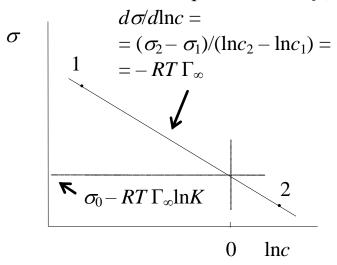


Рис. 11.Схема расчета констант в уравнении Шишковского в области концентраций Kc>>1 с помощью линеаризации уравнения

Проведя необходимые расчеты, находим Γ_{∞} и K.

Площадь, занимаемую молекулой в адсорбционном монослое S_0 , рассчитывают по уравнению:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_{\rm A}},\tag{57}$$

где $N_{\rm A}=6.02\cdot 10^{23}\ {\rm моль}^{-1}$ – число Авогадро.

Толщина адсорбционного слоя, равная длине молекулы, рассчитывается по уравнению:

$$l = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} \,, \tag{58}$$

где M — относительная молекулярная масса ПАВ; ρ —плотность ПАВ (Приложение 6).

Адсорбцию ПАВ на границе «ж–г» рассчитывают по *уравнению Ленгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \,, \tag{59}$$



Порядок выполнения работы

1. Приготовить из исходного раствора ПАВ пять растворов последовательным разбавлением предыдущего в 2 раза.

Для этого отобрать 50 мл 0,1 M раствора ПАВ, перенести в колбу №1 и добавить в нее 50 мл дистиллированной воды.

Для приготовления второго раствора отобрать 50 мл раствора из колбы № 1 и перенести в колбу № 2, добавить 50 мл дистиллированной воды. Так же приготовить растворы в колбах №№ 3 - 5.

2. Промыть внутреннюю часть сталагмометра, заливая в него дистиллированную воду три раза. Не допускать попадания воды внутрь груши.



Рис. 12.Схема сталагмометра

3. Определить константу сталагмометра по дистиллированной воде. Для этого заполнить сталагмометр дистиллированной водой выше верхней отметки и сосчитать число капель, при вытекании воды от верхней до нижней отметки. Провести измерения 3 раза. Если число капель растет или уменьшается от измерения к измерению, то сталагмометр отмыт водой недостаточно. В этом случае повторить операции по п. 2.

Если измерения колеблются не более чем на 2 капли, прибор готов к работе. Измерив температуру дистиллированной H_2O найти в таблице (Приложение 5) значение ее поверхностного натяжения σ_0 и рассчитать константу сталагмометра по уравнению (53).

- 4. Измерить поверхностное натяжение σ самого разбавленного раствора (колба № 5). Для этого промыть сталагмометр 3 раза порциями этого раствора и провести измерения согласно п. 3.
 - 5. Измерить поверхностное натяжение растворов № 4–1.

Все измерения проводить не менее 3-х раз для каждого раствора.



Обработка результатов

1. Все данные измерений внести в таблицы.

Таблица 14.

Определение константы сталагмометра. t =____ °С

		<i>n</i> ₀ , шт		<i>о</i> ₀ , Дж/м²⋅10³	1,
1	2	3	средн.	O ₀ , Дж/м ⁻ ·10 ⁻	$\kappa_{ m cr}$

Таблица 15.

Результаты эксперимента и их обработка

$N_{\underline{0}}$	$c_{\Pi AB}$,		n	, шт	σ ,	1 n a	
p–pa	моль/л	1	2	3	средн.	σ, Дж/м²·10³	ln <i>c</i>
1	0,0500						
2	0,0250						
3	0,0125						
4	0,0062						

5	0,0031			_	

- 2. По уравнению (52) рассчитать поверхностные натяжения σ растворов. Рассчитать $\ln c$. Построить график $\sigma f(\ln c)$. Построить график $\sigma f(c)$.
- 3. По рисунку 11 рассчитать константы уравнения Шишковского.
- 4. Рассчитать площадь сечения (уравнение (57)) и длину молекулы ПАВ (уравнение (58)).
- 5. По уравнению (59) рассчитать адсорбцию ПАВ и построить график зависимости $\Gamma f(c)$.

Лабораторная	Адсорбция поверхностно-активных веществ
работа № 11	на границе раздела «твердая фаза – жидкость »

Цель работы

Рассчитать удельную адсорбцию ПАВ на угле. Построить изотерму адсорбции. Графически определить константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра

Вопросы для самоконтроля

- 1. Понятие об адсорбции.
- 2. ПАВ и их классификация.
- 3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра. Изотерма адсорбции. Уравнение Лэнгмюра.
- 4. Уравнение Фрейндлиха.
- 5. Адсорбция на поверхности раздела «твердая фаза жидкость».
- 6. Смачивание твердых поверхностей жидкостями. Краевой угол смачивания.

Актуальность для фармации

Разнообразие поверхностей раздела в различных системах, включая биологические, обусловливает необходимость изучения поверхностных явлений. Во многих случаях, как, например, при гетерогенном и ферментативном катализе, поверхность активно участвует в химических и биологических процессах. Многие ор-

ганические лекарственные вещества являются поверхностно-активными, и поведение их в организме и в процессе технологического производства определяется их гидрофильно-липофильным балансом и поверхностной активностью.

Адсорбционные процессы оказывают существенное влияние на фармакокинетику и фармакодинамику лекарственных веществ.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Колбы конические с пробками, 50 мл 5 шт.
- 2. Пипетки, 25 мл 2 шт.
- 3. Пипетка, 5 мл 1 шт.
- 4. Конические воронки 5 шт.
- 5. Бумажные фильтры 5 шт.
- 6. Груша резиновая 1 шт.
- 7. Бюретка, 25 мл 1 шт.
- 8. Колба коническая для титрования, 100 мл 6 шт.
- 9. Колба коническая для фильтрования, 100 мл 6 шт.
- 10. Навески активированного угля по 1 г 5 шт.
- 11. Раствор CH_3COOH , 0,2 моль/л.
- 12. Раствор NaOH, 0,1 моль/л.
- 13. Pаствор NaOH, 0,02 моль/л.
- 14. Раствор фенолфталеина.
- 15. Дистиллированная вода.

Теоретическая часть

При сорбции растворенных веществ твердыми адсорбентами удельную адсорбцию нельзя рассчитать по уравнению Гиббса, так как нет методов измерения поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело – жидкость. Количество адсорбированного вещества (адсорбата) определяют по изменению его концентрации в растворе. Величина удельной адсорбции для твердых адсорбентов – это количество вещества, которое адсорбируется 1 граммом адсорбента.

Согласно эмпирическому уравнению Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_{\Phi} c^{1/n}, \tag{60}$$

где c — равновесная концентрация адсорбата в растворе (T = const), моль/л; K_{Φ} , n — константы; 1/n — адсорбционный показа-

тель, зависящей от температуры раствора и природы адсорбата; Г – удельная адсорбция (моль/г), которая определяется по формуле:

$$\Gamma = \frac{v}{m},\tag{61}$$

где K_{Φ} – адсорбция при равновесной концентрации, равной единице. Она зависит от природы адсорбента.



Порядок выполнения работы

- 1. Пронумеровать 5 колб с пробками.
- 2. Из 0,2 М раствора уксусной кислоты приготовить 4 раствора последовательным двукратным разбавлением. Для этого в колбу № 1 поместить пипеткой 25 мл 0,2 М раствора CH_3COOH и 25 мл дистиллированной воды. Перемешать и отобрать 25 см³ полученного раствора в колбу № 2 и добавить 25 мл $H_2O($ дист.). В колбу № 3 отобрать 25 мл раствора из колбы № 2 и добавить 25 мл H_2O (дист.). Аналогично приготовить растворы в колбах № 4 и № 5.
- 3. Внести в каждую колбу по 1 г активированного угля, закрыть колбы пробками и перемешивать их в течение 20 мин. с помощью универсального шейкера (рис. 13) для ускорения достижения адсорбционного равновесия.



Рис. 13. Универсальный шейкер ЛАБ ПУ-02

4. Отфильтровать суспензию угля через бумажные фильтры, смоченные дистиллятом, в 5 конических колб для титрования.

5. Оттитровать исходный 0,2 M раствор CH_3COOH 0,1 M раствором NaOH.

Для этого отобрать 5 мл раствора кислоты в коническую колбу для титрования, добавить 1 — 2 капли индикатора фенолфталеина и титровать раствором NaOH до получения устойчивой в течение 15 секунд слабо-розовой окраски раствора. Повторить титрование 3 раза для получе-



ния воспроизводимых (\pm 0,1 мл) результатов. Рассчитать точную концентрацию (c_0) исходного раствора и точные концентрации растворов, полученных разбавлением исходного раствора.

6. Определить равновесные концентрации ($c_{\text{равн}}$), отбирая из каждой колбы по 5 мл фильтрата в колбу для титрования и действуя, как описано в п. 5.

Фильтраты из колб № 1 и № 2 титруют 0,1 М NaOH, а из колб № 3, № 4, № 5 – 0,02 М NaOH. Титрование проб фильтратов из каждой колбы проводят два раза и находят средний результат для каждого раствора.



Обработка результатов

1. Результаты титрования и расчетов занести в таблицу 16. Таблица 16.

Результаты титрования

№	С _{исх} (СН₃СООН), МОЛЬ/Л	<i>C</i> (NaOH), моль∕л	V ₁ , мл	V ₂ , мл	V ₃ , мл	V _{ср} (NaOH), МЛ	С _{равн} (СН₃СООН), МОЛЬ/Л
1		0,1					
2		0,1					
3		0,02					
4		0,02					
5		0,02					

$$c_{\text{исх}}^{\text{o}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_{3}\text{COOH})} = \frac{0.1 \, \text{моль/дм}^{3} \cdot V(\text{NaOH})}{10 \, \text{cm}^{3}} = 0.01 \cdot V(\text{NaOH})$$
 $c_{\text{исх}} \left(\text{колба 1} \right) = \frac{c_{\text{исх}}^{\text{o}}}{2} \; ; \; c_{\text{исх}} \left(\text{колба 2} \right) = \frac{c_{\text{исх}}^{\text{o}}}{4} \; ; \; c_{\text{исх}} \left(\text{колба 3} \right) = \frac{c_{\text{исх}}^{\text{o}}}{8} \; ;$

$$c_{\text{исх}}$$
 (колба 4)= $\frac{c_{\text{исх}}^{\circ}}{16}$; $c_{\text{исх}}$ (колба 5)= $\frac{c_{\text{исх}}^{\circ}}{32}$.

2. Адсорбцию уксусной кислоты рассчитать по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_{\text{\tiny MCX}} - c_{\text{\tiny paBH}}) \cdot 0.05}{m},\tag{62}$$

где m — масса адсорбента (1 г).

3. Построить графики $\Gamma - f(c_{\text{равн}})$ и $\ln\Gamma - \ln f(c_{\text{равн}})$. По линейному участку графика рассчитать константы уравнения Фрейндлиха:

$$\ln a = \frac{1}{n} \ln c_{\text{\tiny pabh}} + \ln K_{\Phi} \,, \tag{63}$$

Участок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln K_{\Phi}$, а угловой коэффициент прямой равен $\frac{1}{n}$.

4. Построить график $\frac{1}{\Gamma} - f\left(\frac{1}{c}\right)$.

По линейному участку графика рассчитать константы уравнения Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}},\tag{64}$$

Участок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а угловой коэффициент прямой равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$.

- 5. Рассчитайте по уравнению (60) $\Gamma_{\text{расч}}$, затем $\ln\Gamma_{\text{расч}}$, а по уравнению (59) $\Gamma_{\text{расч}}$, а затем $\frac{1}{\Gamma_{\text{расч}}}$. Сравните расчетные величины с найденными графически.
 - 6. Занести результаты расчетов в таблицу 17.

Таблица 17.

Применение уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Исхолице панице	Уравнение Фрейнд-	Уравнение
Исходные данные	лиха	Лэнгмюра

No	Сисх, МОЛЬ/Л	С _{равн} , МОЛЬ/Л	$\Gamma,$ mojib/ Γ	lnc _{равн}	lnΓ	$\ln\!arGamma_{ m pac4}$	$\frac{1}{c_{pagh}}$ /II	$\frac{1}{\Gamma}$ MOM/J	$\frac{1}{\Gamma_{\text{pac}^{\text{q}}}} \bigvee_{L}^{\text{q}}$
1									
2									
3									
4									
5									

Лабораторная работа № 12	Получение и свойства лиофобного золя
-----------------------------	--------------------------------------

Цель работы

Получить золи конденсационным методом и методом пептизации. Определить порог коагуляции золя и защитное число для желатина

Вопросы для самоконтроля

- 1. Какие системы называют лиофобными и лиофильными? Какими свойствами они обладаю?
- 2. Объясните роль стабилизатора золя.
- 3. Диспергационные методы получения коллоидных систем.
- 4. Конденсационные методы получения коллоидных систем.
- 5. Пептизация.
- 6. Коагуляция (понятие о коагуляции, медленная, быстрая скрытая и явная коагуляция).

Актуальность для фармации

Добавление различных стабилизирующих веществ обеспечивает высокую эффективность лекарственных препаратов в течение длительного времени, предотвращают седиментацию, коагуляцию, коалесценцию, агрегацию и конденсацию.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Пробирки мерные
- 2. Пробирки химические
- 3. Колба 50 мл

- 4. Цилиндр 25 мл
- 5. Колбы конические для титрования на 150 мл
- 6. Бюретка на 25 мл
- 7. Коническая воронка 1 шт
- 8. Пипетка на 1 и 2 мл
- 9. Бумажные фильтры
- 10. Pactbop $K_4[Fe(CN)_6] 0,1\%$
- 11. Pacтвор K₄[Fe(CN)₆] 20%
- 12. Раствор FeCl₃ насыщенный (при комн. темп.)
- 13. Pacтвор FeCl₃ 2%
- 14. Раствор AgNO₃ 0,01 М
- 15. Раствор КІ 0,01 М
- 16. Pactbop $H_2C_2O_4 0.05 M$
- 17. Раствор KBr 4 M
- 18. Раствор К₂SO₄ 0,02 М
- 19. Pacтвор K₃[Fe(CN)₆] 0,0025 М
- 20. Раствор желатина 0,5%
- 21. Дистиллированная вода



Порядок выполнения работы

Конденсационный метод получения золей

Опыт 1. Получение золей берлинской лазури реакцией двойного обмена

K 5 мл 0,1%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ прибавляют при энергичном взбалтывании 2-3 капли 2%-ного раствора $FeCl_3$. Получают золь, окрашенный в темно-синий цвет.

K 5 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$ прибавляют при энергичном взбалтывании 2—3 капли 0,1%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Золь окрашивается в зеленый цвет.

При получении гидрозоля берлинской лазури протекает реакция

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

Запишите формулу мицеллы.

Опыт 2. Получение золя гидроксида железа (III) реакцией гидролиза

В колбу емкостью 50 мл наливают 25 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. К кипящей воде прибавляют небольшими порциями 2–3 капли насыщенного раствора FeCl₃. После нескольких минут кипячения получается красно-коричневый золь Fe(OH)₃. При этом протекает реакция гидролиза хлорида железа (III)

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 \downarrow + 3HCl$$

а затем на поверхности кристаллов дисперсной фазы происходит реакция

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

и диссоциация

$$FeOCl = FeO^+ + Cl^-$$
.

Запишите формулу мицеллы.

Опыт 3. Получение золя иодида серебра (демонстрационно)

Налить в пробирку 2 мл раствора KI, к которому по каплям, тщательно перемешивая, добавляют раствор $AgNO_3$ до образования желтого золя AgI

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

Запишите формулу мицеллы и наблюдайте опалесценцию золя. Каким методом получен золь?

Получение золей методом пептизации

Опыт 4. Получение золя берлинской лазури методом пептизации

В пробирку к 5 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$ прибавляют 1 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Осадок отфильтровывают и промывают водой. При обработке осадка на фильтре 3 мл 0,05 М раствором щавелевой кислоты (пептизатор) фильтруется золь берлинской лазури, окрашенный в синий цвет.

Опыт 5. Определение порога коагуляции

Мерной пробиркой на 10 мл отобрать золь Fe(OH)₃ и перенести в колбу для титрования. Титрование с каждым раствором электролита проводить до отчетливого помутнения золя. *Порог коагуляции* золя рассчитать по формуле:



$$c_{\kappa} = \frac{c_1 V_1 1000}{V_1 + V_2} \,, \tag{65}$$

где c_1 — молярная концентрация электролита, M; V_1 — среднее значение объема электролита, мл; V_2 — объем золя, взятого для титрования, мл.



Обработка результатов

Полученные данные занести в таблицу.

Таблица 18.

Определение порога коагуляции

Электролит	c_1 , M	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	$V_{ m cp}$, мл	$c_{\text{\tiny K}}$, M
KBr						
K ₂ SO ₄						
$K_3[Fe(CN)_6]$						

Сделайте вывод о зависимости порога коагуляции от заряда коагулирующего иона.

Опыт 6. Определение "железного числа" желатина

"Железное число" — минимальная масса (мг) сухого гидрофильного коллоида, которое проявляет защитное действие в отношении 1 л гидрофобного золя гидроксида железа (III).

Для определения защитного числа приготовьте 6 пробирок с убывающей концентрацией желатина. Для этого в 1-ю пробирку налейте 2 мл 0,5%-ного раствора желатина, а в следующие 5 пробирок — по 1 мл дистиллированной воды. Отберите из 1-й пробирки 1 мл раствора желатина и перенесите его во 2-ю пробирку. Перемешайте раствор во 2-й пробирке путем встряхивания. Перенесите 1 мл раствора из 2-ой пробирки в 3-ю, перемешайте и такое разбавление выполните до 6-ой пробирки. Из 6-ой пробирки 1 мл раствора вылейте.

Во все пробирки прилейте по 10 мл золя $Fe(OH)_3$. Периодически встряхивайте содержимое пробирок в течение 8-10 мин. В пробирки 1-6 наливают раствор коагулятора K_2SO_4 в количестве соответствующем порогу коагуляции, перемешивают смесь и через 3 минуты отмечают состояние золя.

Лаборат	op	ная
работа	№	13

Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом

Цель работы

Определить вязкость растворов поливинилового спирта вискозиметрическим методом и рассчитать молекулярную массу полимера.

Вопросы для самоконтроля

- 1. ВМС, их отличия от низкомолекулярных соединений.
- 2. Вязкость растворов ВМС. Отклонения ее от законов Ньютона и Пуазейля.
- 3. Уравнение Бингама.
- 4. Вискозиметрия.
- 5. Удельная, приведенная и характеристическая вязкость.
- 6. Уравнения Штаудингера и Марка-Хаувинка-Куна.
- 7. Вискозиметрическое определение молярной массы полимеров.

Актуальность для фармации

Многие фармакологические препараты являются высокомолекулярными соединениями. Важной для фармации остается проблема определения молекулярной массы ВМС – белков, полисахаридов, гормонов, нуклеиновых кислот. Величиной, пропорциональной молекулярной массе ВМС, является вязкость. Поэтому вискозиметрия широко используется для таких определений в фармации. Кроме того, вязкость играет большую роль в технологических процессах производства лекарственных средств. В частности, скорость движения различных жидкостей по трубам в основном зависит от вязкости транспортируемой жидкости.

Приборы, материалы и реактивы

- Вискозиметр − 1 шт.
- 2. Часы с секундной стрелкой или секундомер 1 шт.
- 3. Груша резиновая 1 шт.
- 4. Цилиндр мерный, 50 мл 2 шт.
- 5. Колбы конические с притертыми пробками, 100 мл 3 шт.
- 6. Раствор поливинилового спирта 0,2% 100 мл
- 7. Стеклянные трубочки
- 8. Вода дистиллированная

Теоретическая часть

Среднеарифметическая молекулярная масса не позволяет судить о средней массе отдельных фракций полимера. Поэтому определяют среднемассовую молекулярную массу по *уравнениям Марка – Хаувинка – Куна* или *Штаудингера*.

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость. Так как при одинаковых условиях вязкость растворов ВМС может быть переменной, ее сопоставляют с вязкостью чистого растворителя:

$$\eta_{\text{\tiny OTH}} = \frac{\eta_{\text{\tiny p-pa}}}{\eta_{\text{\tiny p-ля}}} = \frac{\tau_{\text{\tiny p-pa}}}{\tau_{\text{\tiny p-ля}}} \,,$$
(66)

где η_{p-pa} , $\eta_{p-ля}$, — вязкость раствора и растворителя соответственно; τ_{p-pa} , $\tau_{p-ля}$, — время истечения через калиброванное отверстие вискозиметра раствора и растворителя; η_{oth} — *относительная вязкость*.

Удельная вязкость показывает увеличение вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя:

$$\eta_{y_{\text{J}}} = \frac{\tau_{p-pa} - \tau_{p-ng}}{\tau_{p-ng}} = \eta_{\text{OTH}} - 1,$$
(67)

Приведенная вязкость учитывает конформацию и ориентацию молекул, зависящие от концентрации растворителя:

$$\eta_{\rm np} = \frac{\eta_{\rm yx}}{c}, \tag{68}$$

где c – концентрация раствора ВМС.

Для данной пары веществ (растворитель и BMC) $[\eta]$ = const, то есть не зависит от концентрации растворителя и конформации макромолекул и связана с молекулярной массой BMC:

$$[\eta] = K \mathbf{M}^a, \tag{69}$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость (рис. 14); K – коэффициент, постоянный для раствора ВМС одного гомологического ряда в данном растворителе; a – коэффициент, характеризующий конформацию макромолекул.

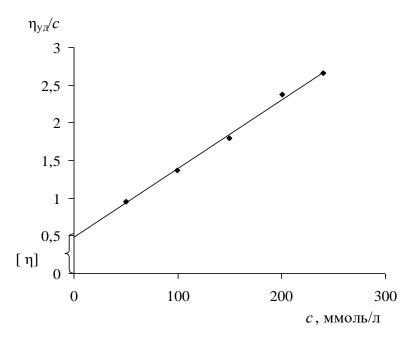
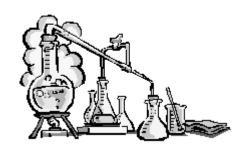


Рис. 14. Зависимость $\eta_{yд}/c$ от c для раствора высокомолекулярного соединения



Порядок выполнения работы

1. Заполнить вискозиметр (рис. 15) водой с помощью резиновой груши. Не допускать попадания воды внутрь груши.

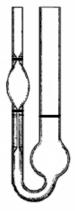


Рис. 15. Схема вискозиметра

- 2. Определить время истечения воды из вискозиметра от верхнего до нижнего сужения.
- 3. Определить время истечения из вискозиметра растворов поливинилового спирта следующих концентраций: 0,05%; 0,10%; 0,15%; 0,20%. Измерения начинать с раствора минимальной концентрации. Каждый раствор измерить 3 раза.
- 4. Приготовьте растворы указанных концентраций в соответствии с таблицей 19:

Таблица 19. Приготовление растворов поливинилового спирта

c, %	V(спирта), мл	V(воды), мл
0,2	50	0
0,15	37,5	12,5
0,1	25	25
0,05	12,5	37,5



Обработка результатов

1. Результаты измерений и расчетов внесите в таблицу (20):

Таблица 20. Результаты эксперимента и их обработка

Растворитель и растворы полимера	Время истечения растворов, с	Удельная вязкость, η _{уд.}	Приве- денная вязкость, η _{пр}	Молеку- лярная масса ВМС
Вода 0,05% 0,10% 0,15%			, ,	
0,20%				

- 2. Рассчитать $\eta_{y\partial}$ по формуле (67).
- 3. Рассчитать η_{np} по формуле (68).
- 4. Постройте график зависимости $\eta_{np} f(c_{p-pa})$ (см. рис. 14). Определите по нему $[\eta]$ характеристическую вязкость.

5. Для расчета молекулярной массы полимера прологариф-мируем уравнение (69):

$$K = 9,4 \cdot 10^{-5}$$
; $a = 0,76$ (справочные данные).

Лабораторная работа № 14	Исследование свойств суспензий
-----------------------------	--------------------------------

Цель работы

Ознакомиться с методикой исследования кинетики седиментации суспензий и выяснить влияние разных факторов на агрегативную устойчивость суспензий.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Агрегативная устойчивость суспензий.
- 2. Методы разрушения суспензий.
- 3. Стабилизаторы суспензий.

Актуальность для фармации

Значение суспензий заключается в том, что они входят в обязательный ассортимент лекарств, выпускаемых как по заводской технологии, так и методами аптечной технологии. К ним относятся: линименты синтомициновый, стрептоцидовый, новоциллин, взвеси лиофильных набухающих веществ (танальбин) и лиофобных веществ (камфоры, фенилсалицилата, ментола, серы).

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Технические весы.
- 2. Цилиндры с притертыми пробками на 100 мл 5 шт.
- 3.Пипетки на 2 мл- 4шт.
- 4. Порошок мела.
- 5. Дисперсионная среда:

```
раствор Na_2CO_3 0,1 моль/л, раствор CaCl_2 0,3 моль/л, раствор FeCl_3 0,2 моль/л, раствор полиакриламида 0,1%; раствор желатина 3%.
```

Теоретическая часть

Большинство суспензий содержат частицы, размеры которых больше 10^{-4} см. Эти частицы не способны участвовать в броуновском движении, что делает суспензии седиментационно неустойчивыми системами. Если плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды, то они всплывают, а если больше — оседают.

Изучение седиментации суспензий связано, в первую очередь, с получением *кривых накопления осадка* (рис. 16):

$$m-f(\tau)$$
 или $V-f(\tau)$,

где m – масса; V – объем осадка; τ – время.

Установлено, что вид кривых седиментации зависит от того, является ли седиментирующая суспензия агрегативно устойчивой или нет.

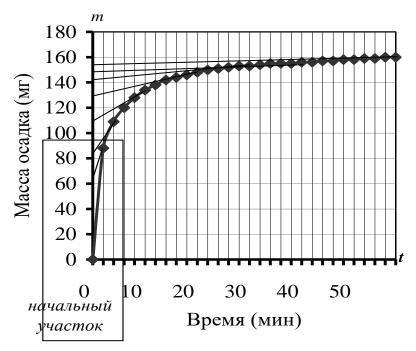


Рис. 16. Кривые накопления осадка (кривые седиментации)

В агрегативно устойчивых суспензиях частицы во время седиментации при столкновении не слипаются, поэтому их размеры остаются такими же, как в исходной суспензии. На кривой седиментации отсутствует перегиб. Оседание частиц происходит значительно медленнее, чем в агрегативно неустойчивых суспензиях

с такой же исходной дисперсностью. Формируется очень плотный осадок. Расстояние между частицами и координационное число (число соседних частиц) в осадке такой седиментирующей, но предельно стабилизированной суспензии, определяется соотношением между следующими факторами:

- 1) силой тяжести;
- 2) межмолекулярным притяжением частиц;
- 3) силами отталкивания между частицами, обеспечивающими агрегативную устойчивость суспензии.

В агрегативно неустойчивых суспензиях оседание частиц происходит значительно быстрее, так как оно сопровождается образованием рыхлых агрегатов. Выделяющийся осадок занимает гораздо больший объем и имеет коагуляционную структуру. С течением времени эта структура может несколько уплотниться за счет силы тяжести, что приведет к некоторому уменьшению объема осадка.

Для достижения агрегативной устойчивости суспензии необходимо выполнение, по крайней мере, одного из двух условий:

- 1) смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой;
 - 2) наличие стабилизатора.

<u>Первое условие.</u> Если частицы суспензии хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на их поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты. Хорошая смачиваемость частиц наблюдается в суспензиях полярных частиц в полярных жидкостях и неполярных частиц в неполярных жидкостях, например суспензия кварцевого песка в воде и сажи в бензоле.

<u>Второе условие.</u> Если частицы суспензии не смачиваются или плохо смачиваются дисперсионной средой, то используют *стабилизатор* — вещество, которое препятствует слипанию частиц.

В качестве стабилизаторов суспензий применяют:

- 1) низкомолекулярные электролиты;
- 2) коллоидные ПАВ;
- 3) BMC.

Возможные факторы устойчивости:

- 1) адсорбционно-сольватный;
- 2) электростатический;
- 3) структурно-механический;
- 4) энтропийный;
- 5) гидродинамический.

Методы разрушения разбавленных суспензий. Задача разрушения суспензий является весьма насущной проблемой, так как очистка сточных вод от твердых частиц — это, фактически, разрушение суспензий. Существует множество методов разрушения суспензий. Обычно их подразделяют на четыре группы:

- 1) механические;
- 2) термические;
- 3) химические;
- 4) электрохимические.

Химические методы разрушения суспензий. Они основаны на использовании химических реагентов, поэтому их часто называют *реагентными методами* разрушения суспензий.

Химическое действие реагентов может быть различным, но цель их добавления одна — понизить агрегативную устойчивость суспензии. В зависимости от факторов устойчивости подбирают необходимые химические реагенты.

Если главный фактор устойчивости суспензии — электростатический, то есть обусловлен наличием на поверхности твердой частицы ДЭС и ξ-потенциала, то необходимо использовать химические реагенты, уменьшающие абсолютное значение дзетапотенциала частицы вплоть до нуля. В качестве таких химических реагентов используются индифферентные электролиты.

Если суспензия стабилизирована амфолитным полиэлектролитом, то эффективным является приближение рН среды к его изоэлектрической точке.

Для разрушения суспензий, частицы которых имеют заряд, широко используется *гетерокоагуляция* — слипание разнородных частиц. Если в исходной суспензии частицы были положительно заряжены, то в нее полезно добавить многозарядные анионы (в виде хорошо растворимых солей).

В том случае, когда в исходной суспензии присутствуют только отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы, эф-

фективным является добавление солей алюминия или железа, например, сульфата алюминия или хлорида железа.

Эффективным методом понижения агрегативной устойчивости суспензий является *сенсибилизация*. Для этого обычно используются флокулянты — линейные полимеры с длиной цепочки до 1 мк, несущие полярные группы на обоих концах цепи. Длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородным мостиком — образуются флокулы — рыхлый хлопьевидный осадок.

Широко применяются выпускаемые отечественной промышленностью полиакриламид и поливиниловый спирт.



Порядок выполнения работы

Готовят 5 суспензий. Для этого в пять цилиндров наливают по $50~{\rm cm}^3$ дисперсионной среды, насыпают по $15~{\rm r}$ порошка мела (порошок мела взвешивают на технических весах). В 1 цилиндр добавляют с помощью мерной пипетки $1,5~{\rm m}$ л дистиллированной воды; во $2~{\rm цилиндр}-1,5~{\rm m}$ л раствора ${\rm CaCl_2}$; в $3~{\rm цилиндр}-1,5~{\rm m}$ л раствора ${\rm FeCl_3}$; в $4~{\rm цилиндр}-1,5~{\rm m}$ л раствора полиакриламида; в $5~{\rm цилиндр}-1,5~{\rm m}$ л раствора желатина. Цилиндры плотно закрывают пробками, выдерживают в течение $10~{\rm muh}$, затем содержимое цилиндров тщательно перемешивают. Поставив цилиндры в ряд, измеряют объемы седиментационных осадков через определенные промежутки времени до тех пор, пока объем седиментационного осадка не перестанет изменяться (достигнет предельного значения V_{∞}).



Обработка результатов

Результаты измерений записывают в таблицу.

Таблица 21.

Кинетика седиментации суспензий

No	Время от	Объем	і седимен	тационн	ого осад	ка, <i>V</i> ,
опы-	начала опыта			ΜЛ		
та	τ, мин	1	2	3	4	5
1	1					
2	2					
3	3					
4	5					
5	7					
	10					
	• • •					
	$ au_{\infty}$					

По экспериментальным данным строят кривые кинетики седиментации $V-f(\tau)$ и находят V_{∞} и τ_{∞} .

По типу седиментационной кривой и предельному объему седиментационного осадка V_{∞} оценивают сравнительную агрегативную устойчивость исследованных суспензий и объясняют причину их поведения.

nahota No 15	Лабораторная работа № 15	Исследование свойств эмульсий
--------------	--------------------------	-------------------------------

Цель работы

Ознакомление со свойствами эмульсий, их классификацией, методами определения типа, закономерностями образования и разрушения

Вопросы для самоконтроля

- 1. Какие дисперсные системы называются эмульсиями, по каким признакам они классифицируются?
- 2. Назовите методы определения типа эмульсии.
- 3. Какие типы эмульгаторов Вам известны? Какие факторы устойчивости реализуются в случае разных эмульгаторов?
- 4. От каких факторов зависит тип образующейся эмульсии?
- 5. Чем определяется эмульгирующее действие ПАВ?
- 6. Что называется обращением фаз эмульсии? Какие факторы его вызывают?

7. Назовите методы разрушения эмульсий.

Актуальность для фармации

Эмульсия — жидкая лекарственная форма, представляющая собой дисперсную систему из взаимно нерастворимых жидкостей и предназначенную для внутреннего, наружного или инъекционного применения: альбихоловая и нафталановая, масляные эмульсии, эмульсии для внутреннего применения.

Особую роль играет разработка способов хранения эмульсий, оптимизация температурного режима, методов фасовки эмульсий и приспособлений для их точной дозировки. Решение этих вопросов невозможно без изучения физико-химических свойств этих дисперсных систем.

Приборы, материалы и реактивы

- 1. Микроскоп
- 2. Штатив для пробирок
- 3. Пробирки с пробками 3 шт.
- 4. Колба на 250 мл
- 5. Предметные стекла 2 шт.
- 6. предметное стекло, покрытое парафином
- 7. Мерные пипетки на 2 мл 3 шт.
- 7. Стеклянная палочка
- 8. Ацетон
- 9. Подсолнечное масло
- 10. Раствор олеата натрия 2%
- 11. Раствор СаСl₂ насыщенный
- 12. Краситель судан III
- 13. Дистиллированная вода

Теоретическая часть

Эмульсии — это дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых (дисперсная фаза) распространена в другой (дисперсионной среде) в виде мельчайших капелек.

Собственно эмульсиями называют эмульсии для внутреннего применения, эмульсии для наружного применения чаще назы-

вают линиментами. Отдельную группу составляют эмульсии для парентального питания.

Эмульсии получают, главным образом, диспергационными методами.

Различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

К разбавленным относятся эмульсии с концентрацией дисперсной фазы $c_{\phi} < 0.1$ об. %. Их особенностью является очень малый размер частиц дисперсной фазы (≈ 0.1 мкм), большая устойчивость и способность образовываться без добавления стабилизирующего вещества (эмульгатора).

К концентрированным относят эмульсии, у которых $0,1 < c_{\phi} < 74$ об. %. При такой концентрации частицы эмульсии еще сохраняют сферическую форму и подвижность.

В высококонцентрированных эмульсиях ($c_{\phi} > 74$ об. %) капельки деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей их слияние. Такие эмульсии имеют ячеистую структуру, обладающую определенной жесткостью. Эмульсии, стабилизированные защитными слоями критической толщины, называются предельно-концентрированными.

Помимо концентрации эмульсии классифицируют по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если капельки неполярной жидкости распределены в полярной, то такие эмульсии называют *прямыми*, или эмульсиями первого рода. Если капельки полярной жидкости распределены в неполярной, то это обратные эмульсии, или эмульсии второго рода.

Прямые эмульсии часто обозначают через M/B (масло в воде), обратные — B/M (вода в масле). Под термином «масло» подразумевают любую жидкость, не смешивающуюся с водой.

Тип эмульсии легко различить, определив свойства ее дисперсионной среды. Среди методов определения типа эмульсии наиболее часто применимы следующие.

Метод смешения. Эмульсия легко смешивается с жидкостью, которая составляет ее дисперсионную среду. Каплю эмульсии и каплю воды помещают рядом на предметное стекло. Наклоняют стекло так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то значит дисперсионной средой в эмульсии служит

вода (эмульсия M/B), если не сольются — эмульсия относится к типу B/M.

Метод смачивания гидрофобной поверхности. Если капля эмульсии, нанесенная на парафиновую пластину, растекается, следовательно дисперсионной средой служит масло, а эмульсия относится к типу B/M, если не растекается — M/B.

Метод окрашивания непрерывной среды. Эмульсии легко окрашиваются красителями, растворимыми в дисперсионной среде.

Метод измерения электрической проводимости. Водная непрерывная фаза обладает большей проводимостью, чем масляная, поэтому прямые эмульсии показывают значительно большую электрическую проводимость по сравнению с обратными.

Агрегативная устойчивость эмульсий. Эмульгаторы. Эмульсии обычно неустойчивы, капельки дисперсной фазы при столкновениях сливаются (коалесцируют). Коалесценция приводит к расслоению эмульсии на два слоя составлявших эмульсию жидкостей.

Для получения агрегативно устойчивой эмульсии необходимо присутствие в системе стабилизирующего эмульсию вещества — эмульгатора.

Различают четыре класса эмульгаторов.

- 1. Неорганические электролиты.
- 2. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) ионогенные и неионогенные.
- 3. Высокомолекулярные соединения (ВМС).
- 4. Тонко измельченные нерастворимые порошки.

Эмульгирующее действие ПАВ определяется балансом между его гидрофильными и липофильными свойствами (ГЛБ), то есть дифильная молекула «хорошего» эмульгатора должна обладать сродством как к полярной, так и к неполярной жидкостям эмульсии с некоторым преобладанием одного из них.

Эмульгаторы, в молекулах которых действие полярной части превалирует над действием неполярной (углеводородной цепи), лучше растворяются в воде и, следовательно, способствуют образованию эмульсии М/В.

Эмульгаторы, в которых действие неполярной части молекулы преобладает над действием полярной, лучше растворяются

в углеводородных растворителях и, следовательно, способствуют образованию эмульсии типа В/М.

Зависимость типа образующейся эмульсии от многих факторов делает возможным *обращение*, или *инверсию* эмульсий: эмульсия M/B может превратиться в эмульсию B/M и наоборот.

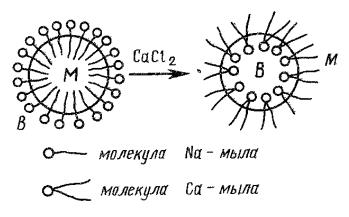


Рис. 17. Обращение фаз эмульсий

Инверсии эмульсий способствует:

- 1) длительное механическое воздействие;
- 2) увеличение количества дисперсной или эмульгированной фазы;
- 3) добавление эмульгатора, стабилизирующего эмульсию противоположного типа;
- 4) добавление вещества, изменяющего природу эмульгатора;
- 5) изменение рН среды.

Разрушение эмульсий Можно разрушить эмульсии по принципу адсорбционного вытеснения. Для этого к эмульсии добавляется ПАВ, обладающее большей поверхностной активностью, чем эмульгатор, но не являющееся само эмульгатором. Разрушить эмульсии в некоторых случаях можно фильтрованием, центрифугированием.



Порядок выполнения работы

Опыт № 1. Получение эмульсии без эмульгатора и с эмульгатором

В две пробирки налить по 5 мл масла, окрашенного красителем суданом III в ярко-красный цвет. В первую пробирку добавить 5 мл дистиллированной воды; во вторую — 5 мл 2%-ного водного раствора олеата натрия.

Пробирки плотно закрыть пробками и интенсивно встряхивать до получения эмульсии (2-3 мин.). Что наблюдаете? Результаты наблюдения занести в таблицу 22.

Таблица 22.

Получение эмульсий	Ă
--------------------	---

№ пробирки	Вещества	Наблюдение	Вывод
1	масло-вода		
2	масло-олеат натрия		

Каким методом получены эмульсии? Что является признаком устойчивой эмульсии? Какова причина различной устойчивости полученных эмульсий? Чем объясняется стабилизирующее действие эмульгатора?

Сделать соответствующие выводы.

Опыт № 2. Установление типа эмульсии методом смешивания

На два предметных стекла нанести стеклянной палочкой по капле эмульсии, полученной в первом опыте. Рядом с ними нанести на одно стекло — каплю воды, на другое — каплю масла. Наклоняя стекло, привести капли в соприкосновение и наблюдать, сольются ли обе капли в одну.

Сделать вывод и ответить на вопросы: С какой жидкостью смешивается капля эмульсии? Какая жидкость: полярная или неполярная, является дисперсионной средой эмульсии? Определить тип исследуемой эмульсии.

Опыт № 3. Определение типа эмульсии методом смачивания

Нанести по одной капле эмульсии на предварительно обезжиренную поверхность стекла и на пластинку, покрытую ровным слоем парафина. Отрыв капли необходимо осуществлять легким прикосновением нижнего края капли к поверхности.

На какой поверхности — стекла или парафина — капля растекается, а на какой сохраняет сферическую форму? Зарисовать вид сбоку капель на стекле и парафине.

Сделать вывод и ответить на вопросы: Какая жидкость: полярная или — неполярная является дисперсионной средой эмульсии? Определить тип исследуемой эмульсии.

Опыт 4. Разрушение эмульсии растворами электролитов NaCl, MgCl₂, AlCl₃

Оставшуюся эмульсию, полученную в первом опыте, разлить в 4 пробирки поровну — одну из них оставить для последующих опытов, а в три — добавить в каждую по каплям 1M растворы: в первую пробирку — раствор NaCl, во вторую — раствор $MgCl_2$, в третью пробирку — раствор $AlCl_3$. Определить число капель каждого раствора, необходимое для разрушения эмульсии и результаты наблюдения занести в таблицу 23.

Таблица 23.

Разрушение эмульсий

№ про- бирки	Количество эмульсии, мл	Добавленный электролит 1М	Количество капель, вызывающее разру-
оирки	•	раствор	шение эмульсии
1	2	NaCl	
2	2	$MgCl_2$	
3	2	AlCl ₃	

По какому признаку можно судить о разрушении эмульсии? Как объяснить разрушение эмульсии в присутствии электролитов и различное число капель растворов электролитов, пошедшее на разрушение? Сделать соответствующие выводы.

Опыт №5. Обращение фаз эмульсии

На предметное стекло нанести 1 каплю эмульсии и с помощью микроскопа определить тип эмульсии (по окрашиванию дисперсионной среды и дисперсной фазы). Затем к 2 мл исследуемой эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, добавить при встряхивании 1-2 капли 30%-ного раствора $MgCl_2$.

Тщательно встряхивать до образования устойчивой эмульсии. Каплю полученной эмульсии нанести на предметное стекло и с помощью микроскопа определить ее тип (по окрашиванию дисперсионной среды и дисперсной фазы). Дать объяснение наблюдаемым явлениям, сделать вывод.



Опыт №6. Исследование устойчивости эмульсий

Устойчивость эмульсий характеризуется скоростью их расслоения, которую определяют опытным путем измерения высоты (объема) расслоившейся фазы через определенные промежутки времени. В штатив устанавливают 6 мерных пробирок емкостью 20 мл с притертыми пробками. В каждую пробирку наливают 8 мл ССІ₄ (покрашенного суданном III). В пробирку №1 наливают 8 мл воды, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. Включают секундомер и определяют промежуток времени, через которое нижний слой станет равным 5 мл. Далее в пробирку №2 наливают 8 мл раствора олеата натрия из колбы №2, получают эмульсию и определяют скорость ее расслоения.

Аналогичным образом получают и исследуют эмульсии, приготовленные из других растворов.



Обработка результатов

1. Результаты записываются в таблицу.

Таблица 24.

Построение кривой расслоения эмульсий

Поморожани	Номер колбы					
Показатели	1	2	3	4	5	6
<i>V</i> (C ₁₇ H ₃₃ COONa), мл	0	1	2,5	5	10	25
c (C ₁₇ H ₃₃ COONa), M	0	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50
Δau , мин.						
<i>v</i> , мл/мин.			_			

2. Рассчитывают скорость расслоения по формуле:

$$v = \frac{\Delta V}{\Delta \tau},\tag{70}$$

где ΔV – объем слоя CCl_4 , равный 5 мл.

По результатам эксперимента строят график зависимости скорости расслоения эмульсии от концентрации олеата натрия.

После проведения каждого опыта опишите наблюдаемые явления.

По окончании работы ответьте на следующие вопросы:

- 1. Роль эмульгатора в устойчивости получаемых эмульсий.
- 2. Факторы, определяющие тип эмульсии.
- 3. Какими способами были получены и разрушены эмульсии.

Предметный указатель

Автокатализ, 49 Буферная емкость, 24 Буферные растворы, 22 Величина удельной адсорбции, 61 Гетерокоагуляция, 76 Дисперсия, 43 Железное число, 68 Закон Гесса, 8 Закон Кольрауша, 29 Закон разбавления Оствальда, 29 Закон распределения, 18 Катализ, 49 Катализ гетерогенный, 49 Катализ гомогенный, 49 Катализ отрицательный, 49 Катализ положительный, 49 Катализаторы, 49 Константа диссоциации, 30 Кривая накопления осадка, 74 Метод пептизации, 67 Методы разрушения разбавленных суспензий, 76 Относительная вязкость, 70 Относительный показатель преломления, 42 Первый закон термодинамики, 8 Поверхностное натяжение, 55 Порог коагуляции, 67

Преломление луча света, 42

Приведенная вязкость, 70

Разрушение эмульсий, 82 Рефрактометрия, 42 Сенсибилизация, 77 Стабилизатор, 75 Степень диссоциации, 29 Суспензии, 74 Толщина адсорбционного слоя, 57 Угол вращения плоскости поляризации, 50 Удельная вязкость, 70 Удельная рефракция, 44 Удельная электропроводность раствора электролита, 28 Уравнение Гендерсона – Хассельбаха, 23 Уравнение Ленгмюра, 57 Уравнение Фрейндлиха, 61 Уравнение Шилова, 18 Уравнение Шишковского, 56 Характеристическая вязкость, 70 Эквивалентная электрическая проводимость, 29 Экстракция, 18 Эмульгатор, 81 Эмульсии, 79 Эмульсии второго рода, 80 Эмульсии первого рода, 80 Энергия Гельмгольца, 14 Энергия Гиббса, 14

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные единицы измерения физических величин

	Етин	
D	Единица	
Величина	измере-	Связь с другими величинами
	ния в СИ	102
Macca	кило-	$1 \text{ K}\Gamma = 10^3 \Gamma = 10^6 \text{ M}\Gamma$
(m)	грамм	$1 \Gamma = 10^3 \text{ M}\Gamma = 10^{-3} \text{ K}\Gamma$
	(кг)	
Темпера-	кельвин	$1 \text{ K} = 1 ^{\circ}\text{C}$
тура (<i>T</i>)	(K)	T = 273,15 + t
Длина (<i>l</i>)	метр (м)	$1 \text{ M} = 10^2 \text{ cm} = 10^3 \text{ MM} = 10^6 \text{ MKM} = 10^9 \text{ HM} =$
	1 ()	$10^{10}{ m \AA}$
		$1 \text{ мм} = 10^3 \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ см} = 10^{-2} \text{ дм} = 10^{-3} \text{ м}$
Площадь	метр ²	$1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$; $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$
<i>(S)</i> или	(M^2)	
(A)		
Объем	метр ³	$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ мл} = 10^6 \text{ см}^3$
(V)	(M^3)	$1 \pi = 10^3 \text{мл} = 10^3 \text{см}^3 = 10^{-3} \text{м}^3$
		$1 \text{ мл} = 1 \text{ cm}^3; 1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$
Давление	паскаль	$1 \text{ бар} = 10^5 \Pi \text{a} = 0.987 \text{ aтм} = 750 \text{ Topp}$
(p)	(Па)	$1 \text{ атм} = 101325 \ \Pi \text{a} = 101,325 \ \text{к}\Pi \text{a} = 760$
4 /		Торр
		1 Topp = 1 мм рт. ст. = 133,32 Па
Энергия	джоуль	$1 \text{ Дж} = 10^3 \text{ мДж} = 10^{-3} \text{ кДж} = 10^{-6} \text{ МДж}$
(U, H, G,	(Дж)	$1\ Дж = 0.2390\ кал;\ 1\ кал = 4.184\ Дж$
$(\mathfrak{S}, \mathfrak{M}, \mathfrak{S}, \mathfrak{F})$		1 Am 0,2500 maily 1 mail 1,101 Am
Плот-	кило-	$1 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ г/дм}^3 = 1 \text{ г/л} = 10^{-3} \text{ г/см}^3 =$
	грамм на	$= 10^{-3} \Gamma/\text{мл}$
ность (р)	кубиче-	$1 \Gamma/\text{cm}^3 = 1 \Gamma/\text{мл}$
	_	11/CM — 11/MJI
	ский	
	метр	
	$(\kappa\Gamma/M^3)$	

2. Основные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Авогадро	$N_{ m A}$	$6,022137\cdot10^{23}$	$MOЛЬ^{-1}$
Газовая постоянная	R	8,314510	Дж/(моль·К)
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл·моль-1
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж∙с
Константа Больцмана	$k_{ m B}$	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К-1
Стандартное ускоре-			
ние свободного паде-	g	9,80665 (точно)	$\mathbf{M} \cdot \mathbf{c}^{-2}$
ния			

3. Интегральные энтальпии растворения солей

$N_{\underline{0}}$	Соль	ΔH , кДж/моль
1	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	67,61
2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	16,11
3	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	17,70
4	CuSO ₄ ·5H ₂ O	11,72
5	BaCl ₂ ·2H ₂ O	18,49
6	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	46,86
7	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	78,51
8	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	108

4. Изменение энтальпии при образовании водных растворов

$N_{\underline{0}}$	Соль	ΔH , кДж/моль
1	Na_2CO_3	-23,3
2	$MgSO_4$	-88,2
3	$ZnSO_4$	-77,6
4	$BaCl_2$	-10,2
5	Na_2SO_3	-11,3
6	CuSO ₄	-73,1
7	Na_2SO_4	-1,2
8	Na ₂ B ₄ O ₇	-42

5. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры

$N_{\underline{0}}$	t, °C	σ, Дж/м²·10³
1	15	73,49
2	16	73,34
3	17	73,19
4	18	73,05
5	19	72,90
6	20	72,75
7	21	72,59
8	22	72,44
9	23	72,28
10	24	72,13
11	25	71,97
12	26	71,82

6. Плотность растворов ПАВ

№	ПАВ	Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$
1	Изоамиловый спирт	0,810
2	Бутанол – 1	0,810
3	Пентанол – 2	0,810

7. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C

Кислота		Формула	K_a , моль/л	pK_a
Уксусная		CH ₃ COOH	$1,754\cdot 10^{-5}$	4,756
Фосфорная	(орто-	H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$	2,148
фосфорная)			$K_2 = 6.34 \cdot 10^{-8}$	7,198
			$K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$	11,90

Литература

Основная:

- 1. Гельфман М.И. Практикум по физической химии. СПб.: Издательство «Лань», 2004. 256 с.
- 2. Гельфман М.И. Практикум по коллоидной химии. СПб.: Издательство «Лань», 2005. 256 с.
- 3. Бугреева Е.В., Евстратова К.И., Купина Н.А., Майофис С.Л., Малахова Е.Е., Сташуленок В.К. Практикум по физической и коллоидной химии: Учебное пособие для фармацевтических вузов и факультетов / Под ред. К.И. Евстратовой. М.: Высш. шк., 1990. 225 с.

Дополнительная:

- 4. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. М.: Высш. шк., 1974. 496 с.
- 5. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. шк., 1986. 496 с.
- 6. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева – М.: Химия, 1986. – 351 с.
- 7. Практикум по коллоидной химии: Учебное пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. СПб.: Издательство «Лань», 2005. 256 с.
- 8. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И.С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. 216 с.

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ