

Н. Н. Мушкамбаров

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

**УЧЕБНИК ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ВУЗОВ
(С ЗАДАЧАМИ И ИХ РЕШЕНИЯМИ)**

*Рекомендовано УМО по медицинскому и фармацевтическому
образованию России и Министерством здравоохранения
Российской Федерации в качестве учебника для студентов
медицинских вузов*

Издание третье,
исправленное и дополненное



**МЕДИЦИНСКОЕ ИНФОРМАЦИОННОЕ АГЕНТСТВО
МОСКВА
2010**

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
М93

Рецензенты:

Доктор хим. наук, профессор МГУ

Асланов Л. А.

Доктор биол. наук, профессор ММА им. И.М. Сеченова

Калетина Н. И.

Научный редактор:

Профессор кафедры общей,
физической и коллоидной химии КГМУ

Тимербаев В. Н.

Мушкамбаров Н. Н.

М93 Физическая и коллоидная химия: Учебник для медицинских вузов (с задачами и их решениями). — 3-е изд., испр. и доп. — М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2010. — 456 с.

ISBN 978-5-8948-1837-5

Учебник соответствует программе по физической и коллоидной химии для студентов фармацевтических факультетов и институтов. Он включает 7 разделов: «Химическая термодинамика», «Фазовые равновесия и растворы», «Растворы электролитов и электрохимия», «Химическая кинетика», «Поверхностные явления», «Дисперсные системы», «Лиофильные дисперсные системы». Материал представлен на высоком теоретическом уровне и изложен ясным, чётким языком. В конце каждой главы приводится её краткое содержание. После каждого раздела предоставляются задачи разной степени трудности с подробными решениями.

Для студентов медицинских вузов.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

ISBN 978-5-8948-1837-5

© Мушкамбаров Н. Н., 2010

© Оформление. ООО «Медицинское
информационное агентство», 2010

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение.....	4
Раздел 1. Химическая термодинамика	6
Глава 1. Основные понятия и первое начало термодинамики.....	6
1.1 Термодинамические системы, состояния и характеристики	6
1.2. Термодинамические процессы.....	8
1.3. Пример: изотермическое изменение объема газа	10
1.4. Первое начало термодинамики	11
1.5. Первое начало термодинамики для различных процессов в системе идеального газа.....	12
Краткое содержание главы 1	13
Глава 2. Термохимия	14
2.1. Теплота и работа реакций.....	14
2.2. Энтальпия.....	15
2.3. Расчет теплот реакций	16
2.4. Теплоемкости веществ.....	18
2.5. Зависимость теплоты реакции от температуры.....	19
2.6. Теплоты физико-химических процессов.....	21
Краткое содержание главы 2	23
Глава 3. Второе начало термодинамики	25
3.1. Общий смысл второго начала	25
3.2. Связь энтропии с теплотой обратимого процесса.....	27
3.3. Дополнительные замечания	29
3.4. Расчет ΔS в некоторых процессах.....	29
3.5. Статистическая природа энтропии	34
3.6. Математическая формулировка второго начала термодинамики	36
Краткое содержание главы 3	38
Глава 4. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса	39
4.1. Изолированные системы	39
4.2. Закрытые системы: изотермо-изохорные процессы	39
4.3. Закрытые системы: изотермо-изобарные процессы	40
4.4. Понятие о термодинамических потенциалах	41
4.5. Смысл и использование энергии Гиббса	42
4.6. Производные энергии Гиббса по температуре и давлению	43
4.7. Химический потенциал.....	44
4.8. Осмотические процессы	45
4.9. Энергия Гиббса химических реакций	46
4.10. Анализ уравнения изотермы реакции	48
4.11. Практический расчет $\Delta G_{пр}$	49
4.12. Реакции, идущие с участием водородных ионов	50
Краткое содержание главы 4	52
Глава 5. Химическое равновесие.....	54
5.1. Предварительные замечания	54
5.2. Закон действующих масс для равновесий	54
5.3. Закон Гесса для констант равновесия	55
5.4. Принцип Ле Шателье: общий смысл.....	56
5.5. Концентрационные возмущения системы	56
5.6. Изменение общего давления	57
5.7. Влияние температуры (с точки зрения принципа Ле Шателье)	58
5.8. Влияние температуры на $\Delta S_{рн}$ и $\Delta G_{рн}$	59
5.9. Зависимость K_p от температуры.....	60
Краткое содержание главы 5	62
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 1	63

Раздел 2. Фазовые равновесия и растворы неэлектролитов	69
Глава 6. Общие закономерности фазовых переходов	69
6.1. Фазы системы	69
6.2. Число независимых компонентов	70
6.3. Условия фазового равновесия	71
6.4. Частные случаи условия химического равновесия между фазами	72
6.5. Правило фаз Гиббса	75
Краткое содержание главы 6	77
Глава 7. Однокомпонентные системы	78
7.1. Общий анализ	78
7.2. Диаграмма состояния воды: общее описание	78
7.3. Физический смысл диаграммы состояния воды	80
7.4. Диаграмма состояния серы	82
7.5. Уравнение Клаузиуса-Клайперона: общая форма	83
7.6. Зависимость давления насыщенного пара от температуры	84
7.7. Зависимость температуры плавления от давления	85
Краткое содержание главы 7	86
Глава 8. Растворы	88
8.1. Природа растворов	88
8.2. Способы выражения концентрации растворов	88
8.3. Термодинамика растворения: газовые растворы	90
8.4. Термодинамика растворения. Жидкие растворы	91
8.5. Фазовое равновесие раствор — пар растворителя (закон Рауля)	92
8.6. Следствия из закона Рауля: изменение T_k и T_3	93
8.7. Природа констант K_{ϕ} и K_3	94
8.8. Осмотическое давление растворов	95
8.9. Коллигативные свойства: общий перечень	97
8.10. Активности веществ	97
8.11. Уравнение Гиббса-Дюгема	98
8.12. Коллигативные свойства растворов электролитов	100
8.13. Растворение газов в жидкости (законы Генри и Сеченова)	100
8.14. Растворимость твердых веществ в жидкости	102
Краткое содержание главы 8	103
Глава 9. Жидкие смеси с неограниченной растворимостью компонентов	104
9.1. Смеси, подчиняющиеся закону Рауля (идеальные смеси): давление и состав пара	104
9.2. Идеальные смеси: полный вариант диаграммы давления	105
9.3. Идеальные смеси: диаграммы кипения	106
9.4. Смеси, отклоняющиеся от закона Рауля	108
9.5. Азеотропные смеси	110
9.6. Разделение жидкостей — перегонка и ректификация	111
Краткое содержание главы 9	114
Глава 10. Смеси компонентов, ограниченно растворимых или нерастворимых друг в друге в жидком или в твердом состоянии	115
10.1. Ограниченно растворимые жидкости	115
10.2. Взаимно нерастворимые жидкости	116
10.3. Экстракция	118
10.4. Затвердевание бинарных жидких смесей: простейший случай	119
10.5. Затвердевание смесей, в которых компоненты взаимно нерастворимы в твердом состоянии	120
10.6. Характеристики затвердевания некоторых смесей	122
10.7. Применение диаграмм плавления	123
Краткое содержание главы 10	125
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 2	126

Раздел 3. Растворы электролитов и электрохимия	134
Глава 11. Растворы слабых электролитов	134
11.1. Классификация электролитов	134
11.2. Логарифмические показатели кислотности	136
11.3. Влияние заданного pH на степень диссоциации слабого электролита	137
11.4. Чистые растворы слабых кислот и оснований	139
11.5. Чистые растворы солей слабых кислот и оснований	141
Краткое содержание главы 11	142
Глава 12. Буферные системы	144
12.1. Буферное действие растворов слабых электролитов	144
12.2. Расчет pH раствора с буферной системой	145
12.3. Буферные свойства многоосновных кислот	147
12.4. Буферная сила и буферная ёмкость	148
Краткое содержание главы 12	150
Глава 13. Теория растворов сильных электролитов.	
<i>Электропроводность растворов</i>	151
13.1. Ионная сила раствора	151
13.2. Расчет коэффициента активности по теории Дебая-Хюккеля.	
Предельный случай	152
13.3. Более точные формулы расчета коэффициента активности	154
13.4. Подвижность ионов	155
13.5. Электропроводность растворов	156
13.6. Связь проводимости раствора с подвижностью ионов	157
13.7. Факторы, влияющие на электропроводность растворов	159
13.8. Влияние концентрации электролита на электропроводность раствора	160
13.9. Кондуктометрия	162
Краткое содержание главы 13	165
Глава 14. Электродные процессы. ЭДС гальванических элементов	167
14.1. Электролиз	167
14.2. Генерация ЭДС в гальванических элементах	168
14.3. Дополнительные замечания об элементе Даниэля-Якоби	169
14.4. Еще несколько общих замечаний о гальванических элементах	169
14.5. Что следует понимать под величиной $\Delta\psi_{\text{рн}}$	171
14.6. Связь $\Delta\psi_{\text{рн}}$ с $\Delta G_{\text{рн}}$	171
14.7. Правило расстановки индексов	172
14.8. Зависимость $\Delta\psi_{\text{рн}}$ от концентраций участников ОВР	
и от температуры	173
14.9. Электродные потенциалы	175
14.10. Стандартные значения потенциалов	176
14.11. Примеры расчета ЭДС для элемента Даниэля-Якоби	178
14.12. Кажущиеся потенциалы	179
14.13. Механизм возникновения электродных потенциалов	179
14.14. Составные части ЭДС гальванического элемента	180
Краткое содержание главы 14	183
Глава 15. Виды гальванических элементов и электродов.	
<i>Потенциометрия</i>	185
15.1. Обозначение электродов и элементов	185
15.2. Классификация элементов по источнику энергии	185
15.3. Электроды первого рода	187
15.4. Электроды второго рода	188
15.5. Окислительно-восстановительные (или редокс-) электроды	190
15.6. Ионоселективные электроды	191
15.7. Другие способы классификации электродов и элементов	192
15.8. Потенциометрия	193
Краткое содержание главы 15	195
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 3	197

Раздел 4. Кинетика химических реакций	204
Глава 16. Введение в химическую кинетику	204
16.1. Предмет кинетики	204
16.2. Скорость химической реакции.....	205
16.3. Закон действующих масс для скоростей.....	206
16.4. Константа скорости и период полупревращения	208
Краткое содержание главы 16	209
Глава 17. Простейшие кинетические уравнения	210
17.1. Необратимые реакции нулевого и первого порядков	210
17.2. Обратимые реакции первого порядка	212
17.3. Необратимые реакции второго порядка.....	214
17.4. Необратимые реакции третьего порядка.....	216
17.5. Определение порядка реакции	217
Краткое содержание главы 17.....	219
Глава 18. Природа константы скорости	220
18.1. Распределение частиц по скоростям и энергии	220
18.2. Доля активных молекул и энергия активации	223
18.3. Теория активных столкновений	224
18.4. Анализ уравнения Аррениуса	226
18.5. Теория активированного комплекса	228
18.6. Анализ уравнения Эйринга	230
Краткое содержание главы 18	231
Глава 19. Кинетика сложных процессов	233
19.1. Две параллельные реакции первого порядка.....	233
19.2. Две последовательные реакции первого порядка	235
19.3. Дополнительные замечания о последовательных реакциях	237
19.4. О моделировании биологических и фармакокинетических процессов	239
19.5. Фотохимические реакции: энергетика и стехиометрия.....	240
19.6. Кинетика фотохимических реакций	241
Краткое содержание главы 19	243
Глава 20. Цепные и каталитические реакции	245
20.1. Общее представление о цепных реакциях	245
20.2. Кинетика цепных процессов	247
20.3. Общее представление о каталитических реакциях	249
20.4. Особенности катализа	250
20.5. Три принципиальных способа ускорения реакций	251
20.6. Уравнение Михаэлиса—Ментен.....	253
20.7. Временные характеристики ферментативной реакции	254
20.8. Обсуждение уравнения Михаэлиса—Ментен	255
Краткое содержание главы 20.....	257
Глава 21. Кинетика гетерогенных процессов	259
21.1. Введение.....	259
21.2. Общие сведения о диффузии.....	260
21.3. Скорость гетерогенной реакции	262
Краткое содержание главы 21	264
Глава 22. Электрохимическая кинетика	265
22.1. Неравновесные электрохимические процессы	265
22.2. Роль диффузии в электрохимических процессах	265
22.3. Расчет стационарного тока при электролизе	267
22.4. Концентрация реагента на электроде	269
22.5. Законы электролиза.....	270
22.6. Электродная поляризация.....	272

22.7. Полярография	274
22.8. Анализ полярографической кривой.....	276
Краткое содержание главы 22	278
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 4	280
Раздел 5. Поверхностные явления	288
Глава 23. Поверхностный слой и его свойства	288
23.1. Поверхность раздела фаз.....	288
23.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	289
23.3. Поверхностная энтальпия и энтропия. Влияние температуры на σ	292
23.4. Влияние на σ природы фазообразующих веществ.....	294
23.5. Влияние на σ растворённых веществ	295
23.6. Количественные аспекты влияния растворённых веществ на σ	296
Краткое содержание главы 23	298
Глава 24. Обзор поверхностных явлений	300
24.1. Классификация поверхностных явлений	300
24.2. Явления, уменьшающие поверхность раздела (кроме перегонки).....	302
24.3. Самопроизвольная перегонка жидкости.....	303
24.4. Поверхностное давление	305
24.5. Адгезия и смачивание	306
24.6. Растекание.....	308
Краткое содержание главы 24	309
Глава 25. Адсорбция на жидкой поверхности	310
25.1. Определения	310
25.2. Геометрические параметры адсорбата.....	311
25.3. Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ	312
25.4. Вывод уравнения Ленгмюра	313
25.5. Параметры уравнения Ленгмюра.....	314
25.6. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса.....	315
25.7. Вывод уравнения Гиббса.....	316
25.8. Следствия из уравнений Гиббса и Ленгмюра.....	318
Краткое содержание главы 25	320
Глава 26 Адсорбция на твердой поверхности	322
26.1. Количественные характеристики адсорбции.....	322
26.2. Адсорбция газов на границе ГТ: возможные механизмы	323
26.3. Простейшие изотермы адсорбции на границе ГТ	324
26.4. Более сложные изотермы адсорбции на границе ГТ	325
26.5. Молекулярная адсорбция на границе твердое тело — раствор	326
26.6. Избирательная адсорбция ионов.....	326
26.7. Ионообменная адсорбция	328
26.8. Ионообменная хроматография аминокислот.....	329
Краткое содержание главы 26	331
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 5	333
Раздел 6. Дисперсные системы	339
Глава 27. Исходные представления о дисперсных системах	339
27.1. Основные характеристики.....	339
27.2. Осмотическое давление ДСи.....	341
27.3. Классификация ДСи по размеру частиц и по агрегатному состоянию компонентов	342
27.4. Классификация ДСи по взаимодействию частиц друг с другом и с ДС.....	343
27.5. Способы образования дисперсных систем	344
27.6. Двойной электрический слой.....	345
Краткое содержание главы 27	346

<i>Глава 28. Электрические свойства дисперсных систем</i>	347
28.1. Электрическая подвижность и электрический потенциал	347
28.2. Модель Гельмгольца	349
28.3. Использование современной модели строения мицеллы	350
28.4. Расчет дзета-потенциала через подвижность частиц	353
28.5. Формула Гельмгольца—Смолуховского	354
28.6. Факторы, влияющие на ζ -потенциал	355
28.7. Электрокинетические явления	357
Краткое содержание главы 28	359
<i>Глава 29. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем</i>	361
29.1. Диффузия дисперсных частиц: общие представления	361
29.2. Природа диффузии и коэффициента диффузии	361
29.3. Случайные блуждания частиц	363
29.4. Одномерная диффузия из тонкого слоя	365
29.5. Седиментация дисперсных частиц	368
29.6. Осаждение частиц путем центрифугирования	369
29.7. Условие седиментационного равновесия	371
29.8. Распределение концентрации частиц при равновесии	372
Краткое содержание главы 29	374
<i>Глава 30. Оптические свойства дисперсных систем</i>	376
30.1. Прохождение света через дисперсную систему	376
30.2. Природа рассеяния света в дисперсных системах	377
30.3. Формула Рэлея	379
Краткое содержание главы 30	381
<i>Глава 31. Устойчивость дисперсных систем (золей, суспензий, эмульсий)</i>	382
31.1. Исходные понятия	382
31.2. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия	383
31.3. Устойчивость дисперсных частиц с точки зрения теории ДЛФО	384
31.4. Электролитная коагуляция	386
31.5. Пептизация	387
31.6. Кинетика коагуляции	388
31.7. Эмульсии: особенности проблемы устойчивости. Тип эмульсии	391
31.8. Эмульгаторы их действие и типы	393
31.9. ГЛБ эмульгаторов	394
31.10. Определение концентрации и размера дисперсных частиц	395
Краткое содержание главы 31	396
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 6	398
Раздел 7. Лиофильные дисперсные системы	404
<i>Глава 32. Мицеллярные коллоидные системы</i>	404
32.1. Общее представление	404
32.2. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)	405
32.3. Термодинамика мицеллообразования	407
32.4. Экспериментальное определение ККМ	408
32.5. Размеры мицелл	410
32.6. Эффект солубилизации	412
Краткое содержание главы 32	413
<i>Глава 33. Высокомолекулярные соединения: особенности структуры</i>	414
33.1. Номенклатура и классификация ВМС	414
33.2. Слабые связи в составе ВМС	415
33.3. Гибкость макромолекул	417
33.4. Механические свойства ВМС	418
33.5. Энтропийная природа эластичности ВМС в каучукообразном состоянии	419
33.6. Масса и размеры макромолекул	422
Краткое содержание главы 33	424

<i>Глава 34. Растворы ВМС</i>	425
34.1. Набухание ВМС	425
34.2. Студни и гели	427
34.3. Показатели вязкости	429
34.4. Вязкость растворов ВМС.....	431
34.5. Осмотическое давление растворов ВМС	433
34.6. Заряд молекул ВМС в растворе	435
34.7. Эффект Гиббса-Доннана: общее описание	436
34.8. Некоторые замечания.....	437
34.9. Эффект Гиббса-Доннана: расчет величин x и y	438
Краткое содержание главы 34	441
ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 7	442