

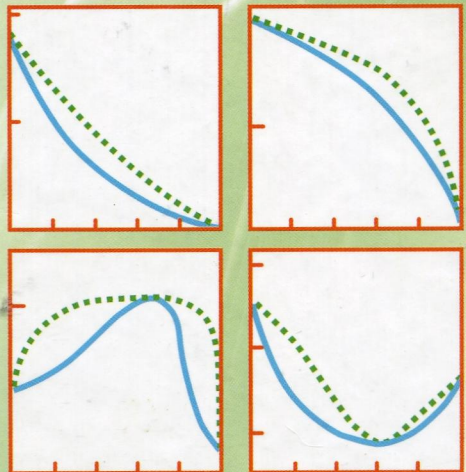
А.П. Беляев
В.И. Кучук

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

2-е издание,
переработанное
и дополненное

Под редакцией
профессора А.П. Беляева



ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»

А.П. Беляев, В.И. Кучук

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А.П. Беляева

УЧЕБНИК

**2-е издание,
переработанное и дополненное**

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный
медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебника
для студентов учреждений высшего профессионального образования,
обучающихся по специальности 060301.65 «Фармация» по дисциплине
«Физическая и коллоидная химия»

Регистрационный номер рецензии 313 от 14 сентября 2011 года
ФГУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73-1+24.6я73-1
Б44

Авторы:

А.П. Беляев — д-р. тех. наук, проф., зав. кафедрой физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии;
В.И. Кучук — канд. хим. наук, заместитель зав. кафедрой физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии.

Рецензенты:

В.В. Гусаров — д-р хим. наук, проф., чл.-кор. РАН, зав. кафедрой физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);
А.Н. Жуков — д-р хим. наук, проф. кафедры коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Беляев А. П.

Б44 **Физическая и коллоидная химия : учебник / А. П. Беляев, В. И. Кучук;**
под ред. А. П. Беляева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : ГЭОТАР-Медиа,
2014. — 752 с.

ISBN 978-5-9704-2766-8

Учебник соответствует программе по физической и коллоидной химии для фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских высших учебных заведений. Изложены основы термодинамики, теория растворов, фазовые равновесия, электрохимия, химическая кинетика, гомогенный и гетерогенный катализ, основы молекулярной спектроскопии, физикохимия поверхностных явлений, свойства коллоидных систем, аэрозоли и порошки, суспензии и эмульсии, поверхностно-активные и высокомолекулярные вещества. Показано значение физической и коллоидной химии для фармации.

Учебник предназначен студентам фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских вузов.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73-1+24.6я73-1

Права на данное издание принадлежат ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа». Воспроизведение и распространение в каком бы то ни было виде части или целого издания не могут быть осуществлены без письменного разрешения ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».

ISBN 978-5-9704-2766-8

© Беляев А.П., Кучук В.И., 2014
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2014
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа»,
оформление, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	13
Предисловие	14
Предисловие ко второму изданию	15
Введение	16
§ 1. Предмет и значение физической и коллоидной химии	16
§ 2. Основные этапы развития физической и коллоидной химии	18
§ 3. Основные разделы физической и коллоидной химии и их значение для фармации	25
РАЗДЕЛ 1. Термодинамика	29
Глава 1. Нулевой и первый закон термодинамики. Термохимия	30
§ 1.1. Термодинамическая система и окружающая среда	30
§ 1.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства	31
§ 1.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные	33
§ 1.4. Внутренняя энергия	37
§ 1.5. Энтальпия	39
§ 1.6. Теплота и работа	39
§ 1.7. Нулевой закон термодинамики. Тепловое равновесие	40
§ 1.8. Первый закон термодинамики	41
§ 1.9. Применение первого закона термодинамики для изобарного и изохорного процесса	42
§ 1.10. Тепловые эффекты. Стандартное состояние. Закон Гесса	45
§ 1.11. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов	48
§ 1.12. Методы расчета теплового эффекта химических реакций с использованием стандартных теплот образования и сгорания	51
§ 1.13. Теплоемкость	54
§ 1.14. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	56
Контрольные вопросы	59
Глава 2. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Третий закон термодинамики. Термодинамические потенциалы	61
§ 2.1. Энтропия	61
§ 2.2. Закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики)	63
§ 2.3. Третий закон термодинамики	66
§ 2.4. Расчет изменений энтропии	67
§ 2.5. Фундаментальное уравнение для закрытых систем	72
§ 2.6. Термодинамические потенциалы	73

§ 2.7.	Термодинамические потенциалы и работа.....	76
§ 2.8.	Энтропия как мера связанной энергии	77
§ 2.9.	Термодинамические потенциалы и их частные производные	78
§ 2.10.	Химический потенциал. Уравнение Гиббса–Дюгема	80
§ 2.11.	Зависимость изобарного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса–Гельмгольца	82
§ 2.12.	Химический потенциал идеального газа	83
§ 2.13.	Фугитивность и активность	84
	Контрольные вопросы.....	87
Глава 3.	Растворы неэлектролитов	88
§ 3.1.	Общая характеристика растворов.....	88
§ 3.2.	Способы выражения концентрации растворов	89
§ 3.3.	Термодинамика идеальных газовых смесей	90
§ 3.4.	Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля	92
§ 3.5.	Термодинамика идеальных растворов	94
§ 3.6.	Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри	96
§ 3.7.	Активность. Коэффициент активности	98
	Контрольные вопросы.....	99
Глава 4.	Термодинамика химического равновесия	100
§ 4.1.	Условие химического равновесия	100
§ 4.2.	Закон действующих масс. Константа равновесия	102
§ 4.3.	Равновесие простых газовых реакций	105
§ 4.4.	Равновесие реакций в растворах	107
§ 4.5.	Уравнение изотермы химической реакции	109
§ 4.6.	Стандартный потенциал образования	111
§ 4.7.	Влияние внешних условий на равновесие	114
§ 4.8.	Уравнение изобары и изохоры	115
§ 4.9.	Расчет теоретического выхода продукта реакции	117
§ 4.10.	Термодинамика неравновесных процессов	121
	Контрольные вопросы.....	124
РАЗДЕЛ 2.	Фазовые равновесия	125
Глава 5.	Равновесие фаз. Однокомпонентные системы	126
§ 5.1.	Условия равновесия фаз	126
§ 5.2.	Правило фаз Гиббса	128
§ 5.3.	Фазовые переходы. Сосуществование фаз	132
§ 5.4.	Уравнение Клапейрона	134
§ 5.5.	Уравнение Клаузиуса–Клапейрона	135
§ 5.6.	Диаграмма состояния	138
§ 5.7.	Диаграмма состояния воды	139
	Контрольные вопросы	141

Глава 6. Бинарные системы. Коллигативные свойства	142
§ 6.1. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	142
§ 6.2. Понижение температуры замерзания	147
§ 6.3. Повышение температуры кипения раствора твердого нелетучего вещества в жидкости	148
§ 6.4. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методом	150
Контрольные вопросы	152
Глава 7. Бинарные системы. Фазовые равновесия.	
Многокомпонентные системы	153
§ 7.1. Общие положения	153
§ 7.2. Значение фазовых диаграмм для фармации	153
§ 7.3. Анализ диаграмм состояния	154
§ 7.4. Равновесия кристалл — жидкий раствор. Классификация	155
§ 7.5. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	155
§ 7.6. Феноменологическое описание процесса кристаллизации системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	158
§ 7.7. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии	161
§ 7.8. Феноменологическое описание процесса кристаллизации	162
§ 7.9. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии ее компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно	164
§ 7.10. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях	166
§ 7.11. Равновесие жидкость—жидкость. Ограниченно растворимые жидкости	169
§ 7.12. Равновесие жидкость—пар. Взаимно растворимые жидкости	173
§ 7.13. Равновесие жидкость—пар. Взаимно несмешивающиеся жидкости	181
Контрольные вопросы	183
Глава 8. Многокомпонентные системы. Закон распределения	184
§ 8.1. Закон распределения	184
§ 8.2. Диаграмма состояния трехкомпонентных систем	186

§ 8.3.	Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкой смеси	190
	Контрольные вопросы	191
Глава 9.	Методы анализа и разделения	193
§ 9.1.	Термический анализ	193
§ 9.2.	Дифференциальный термический анализ	197
§ 9.3.	Методы очистки веществ	199
§ 9.4.	Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки	201
§ 9.5.	Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация	203
§ 9.6.	Методы разделения азеотропных смесей	205
§ 9.7.	Экстракция	207
§ 9.8.	Экстракция типа твердое тело – жидкость	210
	Контрольные вопросы	212
РАЗДЕЛ 3.	Электрохимия	213
Глава 10.	Растворы электролитов и ионные равновесия.	
	Слабые электролиты	214
§ 10.1.	Растворы электролитов	214
§ 10.2.	Равновесие электролитической диссоциации в растворе	215
§ 10.3.	Кислотно-основное равновесие	217
§ 10.4.	Термодинамическая константа диссоциации. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора	223
§ 10.5.	Гидролиз. Расчет pH гидролизованых растворов	25
§ 10.6.	Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов	230
	Контрольные вопросы	233
Глава 11.	Сильные электролиты. Растворы электролитов и ионные равновесия	235
§ 11.1.	Причины электролитической диссоциации	235
§ 11.2.	Активности электролитов	238
§ 11.3.	Особенности свойств сильных электролитов. Теория Дебая–Хюккеля	240
§ 11.4.	Основные понятия теории ассоциации	242
§ 11.5.	Понятие сольватации ионов	243
	Контрольные вопросы	244
Глава 12.	Равновесные электродные процессы	245
§ 12.1.	Общие положения	245
§ 12.2.	Феноменология возникновения электродного потенциала	245
§ 12.3.	Электродные потенциалы	247

§ 12.4.	Гальванические элементы. Электродвижущая сила (э.д.с.). Измерение э.д.с.....	249	
§ 12.5.	Диффузионный потенциал	252	
§ 12.6.	Способы обозначений для гальванических элементов	253	
§ 12.7.	Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста	254	
§ 12.8.	Основное уравнение потенциала электрода	256	
§ 12.9.	Экспериментальное определение электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод	257	
§ 12.10.	Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов	259	
§ 12.11.	Потенциометрическое определение физико-химических величин	270	
§ 12.12.	Потенциометрия	276	
§ 12.13.	Современные химические источники тока	281	
	Контрольные вопросы	283	
Глава 13. Неравновесные электродные процессы. Электролиз.			
	Полярография. Амперометрическое титрование	285	
§ 13.1.	Неравновесные электродные процессы	285	
§ 13.2.	Электролиз	285	
§ 13.3.	Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Выход вещества по току	287	
§ 13.4.	Скорость электрохимических процессов	288	
§ 13.5.	Кулонометрия	289	
§ 13.6.	Потенциал разложения и перенапряжение	291	
§ 13.7.	Электродная поляризация	292	
§ 13.8.	Полярография	296	
§ 13.9.	Амперометрическое титрование	298	
§ 13.10.	Электрохимическая коррозия металлов	302	
	Контрольные вопросы	303	
Глава 14. Электрическая проводимость растворов			305
§ 14.1.	Движение ионов в электрическом поле. Удельная электрическая и молярная (эквивалентная) проводимость растворов электролитов. Закон Кольрауша	305	
§ 14.2.	Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов.....	311	
§ 14.3.	Числа переноса	313	
§ 14.4.	Измерение электрической проводимости растворов электролитов	315	
§ 14.5.	Кондуктометрия	317	
§ 14.6.	Кондуктометрическое титрование	319	
	Контрольные вопросы	322	

РАЗДЕЛ 4. Введение в спектроскопию	323
Глава 15. Элементы квантовой химии	324
§ 15.1. Основные понятия квантовой механики	324
§ 15.2. Квантово-механическое объяснение строения атома	326
§ 15.3. Атомные уровни энергии	329
§ 15.4. Связь строения атома с периодической системой Д. И. Менделеева	330
§ 15.5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону	331
§ 15.6. Химическая связь и ее параметры	332
§ 15.7. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван дер Ваальса. Водородная связь	337
§ 15.8. Электронные термы молекулы	340
Контрольные вопросы	342
Глава 16. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом	343
§ 16.1. Электромагнитное излучение	343
§ 16.2. Постулат Бора	345
§ 16.3. Атомная спектроскопия	346
§ 16.4. Молекулярная спектроскопия	348
§ 16.5. Вращательные спектры двухатомных молекул	350
§ 16.6. Колебательные спектры двухатомных молекул	351
§ 16.7. Колебательно-вращательный спектр	356
§ 16.8. Колебательный спектр конденсированных сред	360
§ 16.9. Спектроскопия комбинационного рассеяния	361
§ 16.10. Электронные спектры	362
§ 16.11. Дипольный момент	365
§ 16.12. Диэлектрическая проницаемость	365
§ 16.13. Поляризация	367
§ 16.14. Явление преломления света. Показатель преломления.....	368
§ 16.15. Оптическая активность веществ и поляризация света	373
§ 16.16. Поляриметрия	376
§ 16.17. Радиоспектроскопия, ЭПР и ЯМР	377
Контрольные вопросы	383
Глава 17. Элементы статистической термодинамики и современных методов расчета термодинамических величин	385
§ 17.1. Микроскопическое описание состояния методом классической механики	385
§ 17.2. Микроскопическое описание состояния квантовой статистикой	386
§ 17.3. Микроканоническое и каноническое среднее.....	387
§ 17.4. Связь энтропии и статистического веса	388
§ 17.5. Каноническое распределение Гиббса	389
§ 17.6. Статистическое определение свободной энергии	390
Контрольные вопросы	394

РАЗДЕЛ 5. Химическая кинетика и катализ	395
Глава 18. Кинетика химических реакций	396
§ 18.1. Основные принципы и уравнения формальной кинетики	396
§ 18.2. Скорость реакции	397
§ 18.3. Кинетическое уравнение	399
§ 18.4. Кинетика реакций в статических условиях	400
§ 18.5. Методы определения порядка химических реакций	404
§ 18.6. Сложные реакции	407
§ 18.7. Цепные реакции	412
§ 18.8. Фотохимические реакции	417
§ 18.9. Принцип детального равновесия	419
§ 18.10. Кинетика гетерогенных процессов	420
§ 18.11. Влияние температуры на скорость реакции	424
§ 18.12. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений	427
§ 18.13. Молекулярная кинетика. Теория активированного комплекса	429
§ 18.14. Влияние растворителя на кинетику химической реакции	433
§ 18.15. Влияние ионной силы на скорость реакции	435
Контрольные вопросы	438
Глава 19. Катализ	440
§ 19.1. Общие положения и закономерности катализа	440
§ 19.2. Гомогенный катализ	443
§ 19.3. Кислотный и основной катализ	445
§ 19.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями	446
§ 19.5. Ферментативный катализ	447
§ 19.6. Гетерогенный катализ	452
Контрольные вопросы	456
РАЗДЕЛ 6. Поверхностные явления	457
Глава 20. Термодинамика поверхностных явлений	458
§ 20.1. Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение	459
§ 20.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение	463
§ 20.3. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества	466
§ 20.4. Уравнение адсорбции Гиббса	469
§ 20.5. Смачивание. Инверсия смачивания. Растекание. Поверхностные пленки	471
§ 20.6. Когезия. Адгезия. Флотация	484
§ 20.7. Методы определения поверхностного натяжения	489
Контрольные вопросы	492

Глава 21. Адсорбция	494
§ 21.1. Сорбция. Виды адсорбции	494
§ 21.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло—Траубе	497
§ 21.3. Адсорбция на границе раздела жидкость—газ. Анализ изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение размеров молекул ПАВ	500
§ 21.4. Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции	503
§ 21.5. Закономерности адсорбции на твердых адсорбентах. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах	514
§ 21.6. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя (ДЭС). Ионный обмен	518
Контрольные вопросы	526
Глава 22. Хроматография	527
§ 22.1. Сущность и классификация хроматографии	527
§ 22.2. Основные хроматографические параметры	529
§ 22.3. Теоретические основы хроматографии	532
§ 22.4. Анализ и методы расчета хроматограмм	535
§ 22.5. Плоскостная, ионообменная и гель-хроматография	536
Контрольные вопросы	544
РАЗДЕЛ 7. Коллоидное состояние вещества. Дисперсные системы	545
Глава 23. Природа и классификация дисперсных систем	547
§ 23.1. Историческое развитие науки о коллоидах	547
§ 23.2. Классификация по размеру частиц (дисперсности)	549
§ 23.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз	551
§ 23.4. Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы	553
§ 23.5. Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой	553
§ 23.6. Растворы высокомолекулярных соединений	555
Контрольные вопросы	555
Глава 24. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	556
§ 24.1. Броуновское движение	556
§ 24.2. Диффузия	558
§ 24.3. Осмотическое давление	560
§ 24.4. Седиментация в дисперсных системах и седиментационный анализ	564
Контрольные вопросы	572
Глава 25. Оптические свойства дисперсных систем	573
§ 25.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем	573

§ 25.2.	Рассеяние света	573
§ 25.3.	Поглощение света	577
§ 25.4.	Оптическая анизотропия	578
§ 25.5.	Оптические методы анализа дисперсности	579
	Контрольные вопросы	585
Глава 26.	Электрический заряд коллоидных частиц	
	Электрокинетические явления	587
§ 26.1.	Теории строения двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС	587
§ 26.2.	Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя	592
§ 26.3.	Строение коллоидных частиц лиофобных зольей	596
§ 26.4.	Электрокинетические явления	598
§ 26.5.	Разделение методом электрофореза	605
	Контрольные вопросы	609
Глава 27.	Методы получения и очистки коллоидных растворов	610
§ 27.1.	Конденсационные методы получения коллоидных систем	610
§ 27.2.	Получение коллоидных систем методами диспергирования	615
§ 27.3.	Методы очистки коллоидных растворов	624
§ 27.4.	Некоторые свойства мембран для диализа и ультрафильтрации	630
	Контрольные вопросы	631
Глава 28.	Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	632
§ 28.1.	Лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Виды устойчивости	632
§ 28.2.	Агрегация и устойчивость гидрофобных зольей	634
§ 28.3.	Факторы устойчивости дисперсных систем	635
§ 28.4.	Теории устойчивости и коагуляции	636
§ 28.5.	Скорость коагуляции	642
§ 28.6.	Закономерности коагуляции гидрофобных зольей под действием электролитов	645
§ 28.7.	Коллоидная защита. Флокуляция	654
	Контрольные вопросы	658
Глава 29.	Классы микрогетерогенных систем	659
§ 29.1.	Аэрозоли и порошки	659
§ 29.2.	Суспензии	666
§ 29.3.	Эмульсии	669
§ 29.4.	Пены	681
	Контрольные вопросы	683

Глава 30. Поверхностно-активные вещества.	
Коллоидные системы, образованные ПАВ	684
§ 30.1. Классификация и общая характеристика ПАВ	684
§ 30.2. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ. Число ГЛБ	687
§ 30.3. Мицеллярные растворы ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация	689
§ 30.4. Применение ПАВ в фармации	697
Контрольные вопросы	698
РАЗДЕЛ 8. Высокмолекулярные вещества и их растворы	699
Глава 31. Получение и свойства ВМС	701
§ 31.1. Классификация ВМС. Структура, форма и гибкость макромолекул	701
§ 31.2. Фазовые состояния ВМС	704
§ 31.3. Взаимодействие ВМС с растворителем. Набухание	707
§ 31.4. Свойства растворов ВМС	711
§ 31.5. Полиэлектролиты	713
§ 31.6. Осмотическое давление растворов ВМС (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана	715
§ 31.7. Гели и студни	720
Контрольные вопросы	725
РАЗДЕЛ 9. Реологические методы исследования дисперсных систем	727
Глава 32. Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем	728
§ 32.1. Реологические свойства коллоидных систем. Ньютоновские жидкости	728
§ 32.2. Аномалия вязкости. Неньютоновские жидкости и структурированные системы	733
§ 32.3. Методы определения вязкости	737
§ 32.4. Вязкость растворов ВМС	739
§ 32.5. Определение молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом	739
Контрольные вопросы	741
Литература	743
Предметный указатель	748