

Содержание учебного материала
по дисциплине «Физическая и коллоидная химия».
Фармацевтический факультет, 2 курс

1. Термодинамика и закономерности протекания химических процессов

1.1. Основные понятия и законы химической термодинамики

Методы термодинамики. Основные понятия и определения. Системы: изолированные, закрытые и открытые. Состояние системы. Функция состояния.

Процессы: изобарные, изотермические, изохорные и адиабатические. Внутренняя энергия системы. Работа. Теплота.

Первое начало термодинамики. Математическое выражение 1-го начала. Энтальпия. Изохорная и изобарная теплоты процесса и соотношение между ними. Закон Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ. Расчет стандартной теплоты химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. Теплоты нейтрализации, растворения, гидратации. Энтальпийные диаграммы. Зависимость теплоты процесса от температуры, уравнение Кирхгофа.

Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы. Максимальная работа процесса. Полезная работа. Энтропийная формулировка второго начала термодинамики. Энтропия - функция состояния системы. Изменение энтропии в изолированных системах. Изменение энтропии при изотермических процессах и изменении температуры. Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия и ее связь с термодинамической вероятностью состояния системы. Формула Больцмана.

Третье начало термодинамики. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.

Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса; связь между ними. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Химический потенциал.

1.2. Термодинамика химического равновесия

Термодинамические условия достижения и состояния химического равновесия. Константа химического равновесия и способы её выражения. Уравнение изотермы химической реакции. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Следствия, вытекающие из этих уравнений. Константа химического равновесия и принцип Ле-Шателье-Брауна. Расчет константы химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин.

1.3. Термодинамика фазовых равновесий

Основные понятия. Гомогенная и гетерогенная системы. Фаза. Составляющие вещества. Компоненты. Фазовые превращения и равновесия: испарение, сублимация, плавление, изменение аллотропной модификации. Число компонентов и число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Прогнозирование фазовых переходов при изменении условий.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (вода, сера). Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Связь с принципом Ле-Шателье-Брауна.

Двухкомпонентные (бинарные) системы. Диаграммы плавкости бинарных систем. Термический анализ. Понятие о физико-химическом анализе (Н.С.Курнаков), применение для изучения лекарственных форм. Закон Рауля. Идеальные и реальные растворы. Типы диаграмм "состав - давление пара", "состав - температура кипения". Азеотропы. Первый и второй законы Коновалова-Гиббса. Дробная и непрерывная перегонка (ректификация).

Растворимость жидкостей в жидкостях. Верхняя и нижняя критические температуры растворения (В.Ф.Алексеев).

Взаимонерастворимые жидкости. Теоретические основы перегонки с водяным паром.

Трехкомпонентные системы. Закон Нернста для распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Принципы получения настоек, отваров. Экстракция.

1.4. Термодинамика растворов неэлектролитов

Взаимосвязь между коллигативными свойствами растворов: относительным понижением давления насыщенного пара, понижением температуры замерзания, повышением температуры кипения и осмотическим давлением разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов.

Криоскопическая и эбулиоскопическая константы и их связь с теплотой кипения и плавления растворителя.

Осмотические свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент.

Криометрический, эбулиометрический и осмометрический методы определения молярных масс, изотонического коэффициента.

1.5. Термодинамика растворов электролитов

Теория растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Понятие об ионной атмосфере. Активность ионов и её связь с концентрацией. Коэффициент активности и зависимость его величины от общей концентрации электролитов в растворе. Ионная сила раствора. Правило ионной силы. Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора.

Ионизация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель как мера активной реакции среды. Эмпирическая шкала активной реакции шкалы.

Буферные системы и растворы, состав и механизм действия. Расчет pH буферных растворов. Ацетатный, фосфатный, аммиачный, гидрокарбонатный, гемоглобиновый буферы. Буферная емкость и влияющие на нее факторы. Значение буферных систем для химии и биологии.

1.6. Термодинамика электродных процессов. Электрохимические методы анализов в фармации. Потенциометрия

Проводники второго рода. Удельная, молярная электрическая проводимость растворов электролитов; их изменение с разведением раствора. Молярная электропроводность при бесконечном разведении. Закон Кольрауша. Электро-проводность неводных растворов. Скорость движения и подвижность ионов. Подвижность и гидратация (сольватация) ионов.

Кондуктометрическое определение степени и константы ионизации слабого электролита, коэффициента электропроводности сильного электролита, растворимости мало растворимых электролитов. Кондуктометрическое титрование.

Электродные потенциалы. Механизм возникновения. Уравнение Нернста. Электрохимический потенциал. Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Химические источники тока. Концентрационные гальванические элементы.

Окислительно-восстановительные потенциалы. Механизм возникновения. Окислительно-восстановительные электроды. Реальный стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Ионоселективные электроды, стеклянный электрод. Применение в биологии, медицине, фармации. Потенциометрический метод измерения pH. Потенциометрическое титрование. Значение этих методов в фармацевтической практике. Потенциометрическое определение стандартной энергии Гиббса химической реакции и константы химического равновесия.

1.7. Кинетика химических реакций и катализ

Методы химической кинетики. Основные понятия. Реакции простые (одностадийные) и сложные (многостадийные), гомогенные и гетерогенные. Скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения. Зависимость скорости реакции от различных факторов. Закон действующих масс для скорости реакции. Молекулярность и порядок реакции.

Уравнения кинетики необратимых реакций нулевого, первого, второго порядков. Период полупревращения. Методы определения порядка реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции. Теория активных бинарных соударений. Энергия активации. Связь между скоростью реакции и энергией активации. Определение энергии активации. Ускоренные методы определения сроков годности лекарственных препаратов. Элементы теории переходного состояния (активированного комплекса).

Сложные реакции: обратимые (двусторонние), конкурирующие (параллельные), последовательные, сопряженные (Н.А. Шилов). Превращения лекарственного вещества в организме как совокупность последовательных процессов; константа всасывания и константа элиминации. Цепные реакции (М. Боденштейн, Н.Н. Семенов). Отдельные стадии цепной реакции. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход реакции.

Гетерогенные реакции. Скорость гетерогенных реакций и факторы, её определяющие. Кинетическая и диффузионная области гетерогенных процессов. Примеры гетерогенных реакций, представляющих интерес для фармации.

Каталитические процессы. Положительный и отрицательный катализ. Развитие учения о катализе (Л.А. Баландин, Н.И. Кобозев). Гомогенный катализ. Механизм действия катализатора. Энергия активации каталитических реакций.

Кислотно-основный катализ. Металлокомплексный катализ. Ферментативный катализ. Торможение химических реакций.

1.8. Термодинамика поверхностных явлений

Термодинамика поверхностного слоя. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение. Методы определения поверхностного натяжения. Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Краевой угол смачивания. Энтальпия смачивания и коэффициент гидрофильности.

Адсорбция на границах раздела фаз жидкость-газ, жидкость-жидкость. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-неактивные вещества (ПНВ). Изотерма поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе. Ориентация молекул (ПАВ) в поверхностном слое. Определение площади, занимаемой молекулой поверхностно-активного вещества в насыщенном адсорбционном слое, и максимальной длины молекулы ПАВ. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса.

Адсорбция на твердых адсорбентах. Измерение адсорбции на границах раздела твердое тело - газ и твердое тело - жидкость. Факторы, влияющие на адсорбцию газов и растворенных веществ. Мономолекулярная адсорбция, уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция. Капиллярная конденсация, абсорбция, хемосорбция.

Адсорбция электролитов. Неспецифическая (эквивалентная) адсорбция ионов. Избирательная адсорбция ионов. Правило Панета-Фаянса. Ионообменная адсорбция. Иониты и их классификация. Обменная емкость. Применение ионитов в фармации.

Хроматография (М.С. Цвет). Классификация хроматографических методов по технике выполнения и по механизму процесса. Гель-фильтрация. Применение хроматографии для получения и анализа лекарственных веществ.

2. Коллоидная химия

Основные этапы развития коллоидной химии. Т. Грэм и И.Г. Борщов - основатели коллоидной химии. Роль отечественных и зарубежных ученых в развитии коллоидной химии (А.В. Думанский, В. Оствальд, П.А. Ребиндер). Значение коллоидной химии в развитии фармации.

2.1. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем. Методы получения и очистки коллоидных растворов

Структура дисперсных систем. Дисперсная фаза, дисперсионная среда. Степень дисперсности.

Классификация дисперсных систем: по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой, по подвижности дисперсной фазы.

Методы получения и очистки коллоидных растворов. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация.

2.2. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем

Броуновское движение (уравнение Эйнштейна), диффузия (уравнения Фика), осмотическое давление. Седиментация. Седиментационная устойчивость и седиментационное равновесие. Центрифуга и ее применение для исследования коллоидных систем.

Рассеивание и поглощение света. Уравнение Рэлея. Ультрамикроскопия и электронная микроскопия коллоидных систем. Определение формы, размеров и массы коллоидных частиц.

2.3. Строение и электрический заряд коллоидных частиц. Электрокинетические явления

Природа электрических явлений в дисперсных системах. Механизм возникновения электрического заряда на границе раздела двух фаз. Строение двойного электрического слоя. Мицелла, строение мицеллы золя. Заряд и электрокинетический потенциал коллоидной частицы. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Явление перезарядки коллоидных частиц.

Электрокинетические явления. Электрофорез. Связь электрофоретической скорости коллоидных частиц с их электрокинетическим потенциалом (уравнение Гельмгольца-Смолуховского). Электрофоретическая подвижность. Электрофоретические методы исследования в фармации.

Электроосмос. Электроосмотический метод измерения электрокинетического потенциала. Практическое применение электроосмоса в фармации.

2.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем. Факторы устойчивости. Коагуляция и факторы, ее вызывающие. Медленная и быстрая коагуляция. Порог коагуляции, его определение. Правило Шульце-Гарди. Чередование зон коагуляции. Коагуляция золью смесью электролитов. Правило аддитивности, антагонизм и синергизм ионов. Пептизация. Коллоидная защита.

Теории коагуляции. Адсорбционная теория Фрейндлиха. Теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека.

2.5. Разные классы коллоидных систем. Аэрозоли, порошки, суспензии, эмульсии, их свойства

Аэрозоли и их свойства. Получение, молекулярно-кинетические свойства. Электрические свойства. Агрегативная устойчивость и факторы, ее определяющие. Разрушение. Применение аэрозолей в фармации.

Порошки и их свойства. Слеживаемость, гранулирование и распыляемость порошков. Применение в фармации.

Суспензии и их свойства. Получение. Устойчивость и определяющие ее факторы. Флокуляция. Седиментационный анализ суспензий. Пены. Пасты.

Эмульсии и их свойства. Получение. Типы эмульсий. Эмульгаторы и механизм их действия. Обращение фаз эмульсий. Устойчивость эмульсий и ее нарушение. Факторы устойчивости эмульсий. Коалесценция. Свойства концентрированных и высококонцентрированных эмульсий. Применение суспензий и эмульсий в фармации.

Мицеллярные растворы, образованные поверхностно-активными веществами (МПАВ): растворы мыл, детергентов, таннидов, красителей. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определение. Солюбилизация и её значение в фармации. Мицеллярные коллоидные системы в фармации.

2.6. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы

Методы получения ВМС. Классификация ВМС, гибкость цепи полимеров. Внутреннее вращение звеньев в макромолекулах ВМС. Кристаллическое и аморфное состояние ВМС. Упруго-твердое (стеклообразное), высокоэластичное (каучукообразное) и пластическое (вязко-текущее) состояние полимеров. Связь между строением и механическими свойствами полимеров.

Набухание и растворение ВМС. Механизм набухания. Термодинамика набухания и растворения ВМС. Влияние различных факторов на степень набухания. Лиотропные ряды ионов.

Вязкость растворов ВМС. Отклонение свойств растворов ВМС от законов Ньютона и Пуазейля. Уравнение Бингама. Причины аномальной вязкости растворов полимеров. Удельная, приведенная и характеристическая вязкости. Уравнение Штаудингера и его модификация. Определение молярной массы полимера вискозиметрическим методом.

Полимерные неэлектролиты и полиэлектролиты. Полиамфолиты. Изоэлектрическая точка полиамфолитов и методы её определения.

Осмотические свойства растворов ВМС. Осмотическое давление растворов полимерных неэлектролитов. Отклонение от закона Вант-Гоффа. Уравнение Галлера. Определение молярной массы полимерных неэлектролитов. Полиэлектролиты. Осмотическое давление растворов полиэлектролитов. Мембранное равновесие Доннана.

Факторы устойчивости растворов ВМС. Высаливание, пороги высаливания. Лиотропные ряды ионов. Зависимость порогов высаливания полиамфолитов от рН среды. Коацервация - простая и комплексная. Микрокоацервация. Биологическое значение. Микрокапсулирование. Застудневание. Влияние различных факторов на скорость застудневания. Тиксотропия студней. Синергизм.