

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГОМЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей, биоорганической и биологической химии

РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие
для студентов 1 курса лечебного факультета
учреждений высшего медицинского образования

Гомель
2019

УДК 54 (072)

ББК 24.1я73

Р 84

Авторы:

*Л. В. Чернышева, М. В. Одинцова, Е. А. Перминова, А. К. Довнар,
И. В. Прищепова, Е. А. Зыкова, А. М. Валенков*

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии

Белорусского государственного университета транспорта

А. С. Неверов;

кандидат химических наук, доцент,
заведующая кафедрой химии

Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины

Н. И. Дроздова

Руководство к лабораторным занятиям по общей химии: учеб.-метод.
Р 84 пособие для студентов 1 курса лечебного факультета учреждений
высшего медицинского образования / Л. В. Чернышева [и др.]. —
Гомель: УО «Гомельский государственный медицинский универси-
тет», 2019. — 144 с.

ISBN 978-985-588-091-3

Учебно-методическое пособие включает основные теоретические вопросы, лабораторный практикум по курсу общей химии, а также задачи и упражнения для самоконтроля знаний и эталоны решения задач.

Предназначено для студентов 1 курса лечебного факультета учреждений высшего медицинского образования.

Утверждено и рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный медицинский университет» 20 июня 2018, протокол № 4.

УДК 54 (072)

ББК 24.1я73

ISBN 978-985-588-091-3

© Учреждение образования
«Гомельский государственный
медицинский университет», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТЕМА 1. Вводное занятие. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории. Учение химического эквивалента. Способы выражения состава растворов	4
ТЕМА 2. Введение в титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование	15
ТЕМА 3. Оксидиметрия. Теоретические основы перманганатометрии	27
ТЕМА 4. Химическая термодинамика. Тепловые эффекты химических реакций	37
ТЕМА 5. Термодинамика растворов. Гетерогенные равновесия	54
ТЕМА 6. Коллигативные свойства растворов	64
ТЕМА 7. Кислотно-основное равновесие. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Буферные растворы. Буферные системы крови	73
ТЕМА 8. Электрохимия и электрохимические методы исследования. Потенциометрический метод титрования	86
ТЕМА 9. Основы химической кинетики. Катализ. Понятие о ферментативных реакциях	98
ТЕМА 10. Комплексные соединения	109
ТЕМА 11. Физико-химия поверхностных явлений. Хроматография	118
ТЕМА 12. Физико-химия дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений	128
<i>Приложение А.</i> Некоторые важнейшие физические постоянные	139
<i>Приложение Б.</i> Электрохимический ряд напряжения металлов	139
<i>Приложение В.</i> Относительные молекулярные массы некоторых неорганических веществ	139
<i>Приложение Г.</i> Таблица растворимости солей и оснований в воде	140
<i>Приложение Д.</i> Константы основности и pK_b для некоторых оснований	140
<i>Приложение Е.</i> Константы кислотности и pK_a для некоторых кислот	141
<i>Приложение Ж.</i> Коэффициент активности некоторых ионов в водных растворах	141
<i>Приложение З.</i> Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные некоторых растворителей	142
<i>Приложение И.</i> Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах	142
<i>Приложение К.</i> Константы растворимости (K_s) некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах	143
<i>Приложение Л.</i> Стандартные электродные потенциалы пар катион/металл в водных растворах при 25 °С	144
<i>Приложение М.</i> Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С*	144

ТЕМА 1

ВВОДНОЕ ЗАНЯТИЕ.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ. УЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Понятие химического эквивалента широко используется в химии для выполнения количественных расчетов. Оно является основой одного из законов химии — закона эквивалентов. Химические количества растворенных веществ используются для выражения концентрации растворов.

Современный врач должен обладать знаниями основ современной теории растворов, так как важнейшие биохимические процессы в тканях живых организмов протекают именно в них, а большинство лекарственных средств усваиваются только в растворенном состоянии. Кроме того, современная теория электролитов служит научной основой для изучения электролитного баланса организма человека в норме и патологии.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

1.1. Понятие о химическом эквиваленте:

- а) химический эквивалент;
- б) фактор эквивалентности;
- в) молярная масса эквивалента вещества;
- г) молярный объем эквивалента вещества.

1.2. Закон эквивалентов.

1.3. Количественные способы выражения состава растворов:

- а) молярная концентрация раствора;
- б) молярная концентрация эквивалента вещества — нормальная концентрация раствора;
- в) моляльная концентрация;
- г) титр;
- д) массовая доля растворенного вещества;
- е) мольная доля растворенного вещества.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

В химической практике часто используют приготовление растворов с низкой концентрацией из более концентрированных растворов. Этот процесс называется разбавлением. Выполняя разбавление растворов водой необходимо помнить, что масса растворенного вещества при этом не изменяется. Соответственно можно записать:

*число моль растворенного вещества в концентрированном растворе
равно числу моль растворенного вещества после разбавления.*

Следовательно,

$$C_M(\text{конц}) \cdot V(\text{конц}) = C_M(\text{разб}) \cdot V(\text{разб})$$

химическое количество химическое количество
растворенного вещества растворенного вещества
до разбавления после разбавления

Лабораторная работа № 1

Приготовление растворов поваренной соли с заданной массовой долей из более концентрированного раствора

Определите ареометром плотность исходного концентрированного раствора NaCl. По таблице «Плотности и концентрации водных растворов» найдите массовую долю растворенного вещества в исходном растворе.

Рассчитайте объемы исходного раствора и воды, которые необходимы для приготовления раствора с заданной концентрацией.

Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объем исходного раствора NaCl, а затем разбавьте концентрированный раствор дистиллированной водой, доведя общий объем до метки (50 см³ или 100 см³). Перелейте приготовленный раствор в колбу.

Измерьте ареометром плотность полученного раствора.

Определите точность выполнения опыта, рассчитав абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Представьте расчет объемов исходного раствора NaCl и воды, необходимых для приготовления раствора с заданной концентрацией.

2. Рассчитайте абсолютную (Д) и относительную (Д₀) ошибки эксперимента, используя формулы:

$$D = X_{\text{экс.}} - X_{\text{ист.}}$$
$$D_0 = \frac{D}{X_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

где Д — абсолютная ошибка;

Д₀ — относительная ошибка;

X_{экс.} и X_{ист.} — соответственно, экспериментальное и истинное значение определяемой величины.

Полученные результаты представьте в виде таблицы 1.

Таблица 1 — Расчет ошибок определения

ρ табл.	ρ эксп.	Д	Д ₀ , %

Лабораторная работа № 2

Приготовление раствора соды из твердого вещества $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Рассчитайте массу твердого вещества кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100 мл раствора с заданной концентрацией.

Взвесьте рассчитанную навеску вещества на технических весах.

В мерную колбу на 100 см³ вставьте воронку и перенесите в нее навеску вещества. Небольшим количеством дистиллированной воды смойте вещество в колбу. Постепенно добавляя воду, добейтесь полного растворения вещества. Затем добавьте воду, доведя уровень раствора до метки. Уровень бесцветной жидкости определяют по нижнему мениску. Плотно закройте колбу пробкой и перемешайте раствор.

Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалента полученного раствора.

Определите по таблице «Плотности и концентрации водных растворов» плотность полученного раствора Na_2CO_3 и рассчитайте массовую долю его в полученном растворе.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Представьте расчет массы кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления требуемого объема раствора натрий карбоната.

2. Приведите расчет титра и молярной концентрации эквивалента полученного раствора натрий карбоната.

3. Приведите найденное по таблице «Плотности и концентрации водных растворов» значение плотности полученного раствора натрий карбоната и расчет его массовой доли в растворе.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Химическим эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять или высвобождать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях.

Важнейшей характеристикой химического эквивалента является молярная масса эквивалента вещества, выраженная в г/моль.

Молярная масса эквивалента вещества (г/моль) — это масса 1 моль эквивалента вещества, рассчитываемая по формуле:

$$M_{\text{э}} = M \cdot f_{\text{э}},$$

где $f_{\text{э}}$ — фактор эквивалентности, определяемый из уравнения химической реакции;

M — молярная масса вещества, г/моль.

Фактор эквивалентности $f_{\text{э}}(X)$ — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в дан-

ной кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности рассчитывается по формуле:

$$f_{\text{э}}(X) = \frac{1}{Z} \leq 1,$$

где Z — суммарный заряд обменивающихся ионов из 1 моль вещества для кислотно-основных реакций или число принятых или отданных электронов 1 моль вещества для окислительно-восстановительных реакций;

Z — целое положительное число, а фактор эквивалентности — меньше или равен 1. Величина Z зависит от природы вещества и уравнения химической реакции.

Молярную массу эквивалента для веществ различных классов соединений можно также рассчитать по следующим формулам:

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{Число атомов элемента} \times \text{валентность элемента}};$$

$$M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность}};$$

$$M_{\text{э}}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность}};$$

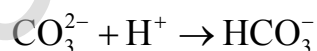
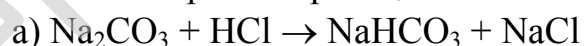
$$M_{\text{э}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{число атомов металла} \times \text{валентность металла}}.$$

Для газообразных веществ определяется молярный объем эквивалента.

Молярный объем эквивалента вещества (л/моль) — это объем 1 моль эквивалента газообразного вещества, измеренный при н.у.

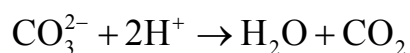
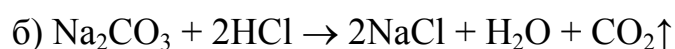
Например, $V_{\text{э}}(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль, а $V_{\text{э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль.

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях. Рассмотрим это на примерах:



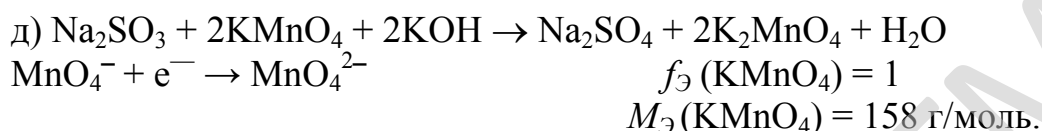
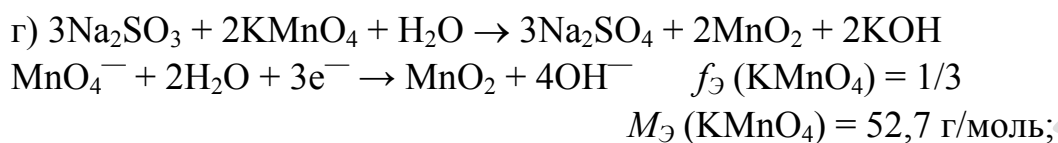
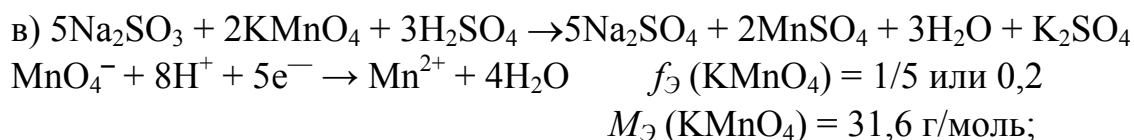
$$f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$$

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 1 = 106 \text{ г/моль};$$



$$f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \text{ или } 0,5$$

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 0,5 = 53 \text{ г/моль};$$



Закон эквивалентов: *Вещества взаимодействуют друг с другом и образуются в результате химических реакций в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Для условной химической реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$:

$$v_{\text{Э}}(\text{A}) = v_{\text{Э}}(\text{B}) = v_{\text{Э}}(\text{C}) = v_{\text{Э}}(\text{D}),$$

где $v_{\text{Э}}$ — химическое количество эквивалента вещества, моль.

$$v_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}},$$

где m — масса вещества, г.

Следовательно,

$$\frac{m(\text{A})}{M_{\text{Э}}(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{Э}}(\text{B})} = \frac{m(\text{C})}{M_{\text{Э}}(\text{C})} = \frac{m(\text{D})}{M_{\text{Э}}(\text{D})}.$$

Для веществ в газообразном состоянии:

$$\frac{V(\text{A})}{V_{\text{Э}}(\text{A})} = \frac{V(\text{B})}{V_{\text{Э}}(\text{B})} = \frac{V(\text{C})}{V_{\text{Э}}(\text{C})} = \frac{V(\text{D})}{V_{\text{Э}}(\text{D})},$$

где $V(\text{A})$, $V(\text{B})$, $V(\text{C})$ и $V(\text{D})$ — объемы соответствующих газов, л.

Количественные способы выражения состава растворов

Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено либо безразмерными величинами — долями или процентами, либо величинами размерными — концентрациями.

В количественном анализе (широко применяемом для диагностических методов в современной медицине) для выражения состава раствора используют молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента вещества (нормальную концентрацию раствора), титр, моляльную концентрацию раствора.

Молярная концентрация равна количеству вещества (в моль), содержащегося в одном литре раствора. Она обозначается C_M и рассчитыва-

ется как отношение химического количества растворенного вещества X (моль) к объему раствора в литрах (V):

$$C_M(X) = \frac{\nu(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V},$$

где $m(X)$ — масса растворенного вещества, г;

$M(X)$ — молярная масса, г/моль;

V — объем раствора, л.

Если объем V раствора измеряют в миллилитрах, то формула для расчета молярной концентрации имеет вид:

$$C_M(X) = \frac{1000 \cdot m(X)}{M(X) \cdot V}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальность или нормальная концентрация) равна количеству вещества эквивалента (моль), содержащегося в одном литре раствора. Она обозначается C_H и рассчитывается как отношение химического количества эквивалента растворенного вещества X к объему раствора в литрах:

$$C_H(X) = \frac{\nu_{\text{э}}(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_{\text{э}}(X) \cdot V}$$

или, выразив молярную массу эквивалента через молярную массу растворенного вещества и фактор его эквивалентности, получим:

$$C_H(X) = \frac{m(X)}{f_{\text{э}}(X) \cdot M(X) \cdot V}$$

Удобно использовать формулу, связывающую между собой молярную и нормальную концентрации:

$$C_M(X) = C_H \cdot f_{\text{э}}$$

В современных методах анализа широко используется разновидность массовой концентрации — титр.

Титр раствора равен массе вещества (г), содержащейся в 1 мл раствора. Титр обозначается $T(X)$ и рассчитывается как отношение массы вещества X к объему раствора V (мл):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}$$

Можно установить связь между молярной концентрацией и титром:

$$C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} = \frac{1000 \cdot T(X)}{M(X)},$$

а также нормальной концентрацией и титром:

$$C_H(X) = \frac{1000 \cdot T(X)}{M_{\text{э}}(X)} ; \quad C_H(X) = \frac{1000 \cdot T(X)}{f_{\text{э}}(X) \cdot M(X)}$$

В тех случаях, когда речь идет об отношении массы, объема или химического количества компонента к массе, объему или количеству вещества всей системы, термин «концентрация» не употребляют, а говорят о «доле» — массовой, объемной или молярной (мольной). Эту долю выражают либо дробью, либо в процентах. Для обозначения доли компонента раствора приняты следующие греческие буквы: массовая доля — ω (*омега*), объемная доля — φ (*фи*), молярная (мольная) доля — χ (*кси*, или *хи*).

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m}; \quad \varphi(X) = \frac{V(X)}{V}; \quad \chi(X) = \frac{\nu(X)}{\sum \nu},$$

где $m(X)$ и m — масса компонента и масса всей системы;
 $V(X)$ и V — объем компонента и объем всей системы;
 $\nu(X)$ и $\sum \nu$ — количество вещества компонента и сумма всех количеств веществ раствора.

Взаимосвязь молярной концентрации раствора и его массовой доли описывается уравнением:

$$C_M(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \times \rho}{M(X)},$$

где ρ — плотность раствора, г/мл;
 $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества, %.

Моляльность раствора равна количеству вещества (моль), растворенного в 1 кг растворителя. Она обозначается C_m и рассчитывается по формуле:

$$C_m(X) = \frac{\nu(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \times m(Y)},$$

где $m(Y)$ — масса растворителя, кг.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

4.1. Понятие о химическом эквиваленте:

- а) химический эквивалент;
- б) фактор эквивалентности;
- в) молярная масса эквивалента вещества;
- г) молярный объем эквивалента вещества.

4.2. Закон эквивалентов.

4.3. Количественные способы выражения состава растворов:

- а) молярная концентрация;
- б) молярная концентрация эквивалента вещества — нормальная концентрация;
- в) моляльная концентрация;
- г) титр;
- д) массовая доля растворенного вещества;
- е) мольная доля растворенного вещества.

Задача 1. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl 38 % ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 2 н. раствора? Определить титр раствора.

Ответ: 161,5 мл;
 $7,3 \cdot 10^{-2}$ г/мл.

Задача 2: Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H₂SO₄ 30 % ($\rho = 1,219$ г/мл) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей H₂SO₄ 60 % (2 способа решения)?

Ответ: 19,7 л.

Задача 3: Водный раствор содержит 577 г H₂SO₄ в 1 л. Плотность раствора 1,335 г/мл. Вычислите массовую долю (%) H₂SO₄ в растворе, а также молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльность и молярные (мольные) доли H₂SO₄ и H₂O.

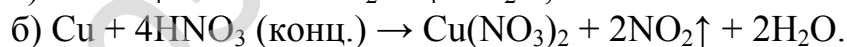
Ответ: 43,22%, 11,76 моль/л;
5,88 моль/л; 7,57 моль/кг;
0,123; 0,877.

Задача 4: Вычислите молярную массу эквивалента двухосновной кислоты, в 12,5 н. растворе которой массовая доля этой кислоты 37 %, а $\rho = 1,664$ г/мл. Какая это кислота? Чему равны молярная концентрация, моляльность и титр раствора этой кислоты?

Ответ: 49,2 г/моль; 6,25 моль/л;
5,94 моль/кг; 0,6156 г/мл.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента для всех реагентов в следующих химических реакциях:



Решение:

а) эквивалент в данной ионной реакции зависит от того, какая часть реагента эквивалентна одному иону водорода. Для KHSO₄ эквивалент в данной реакции равен 1, для щелочи KOH — одна группа OH⁻ взаимодействовала с ионами H⁺, следовательно, эквивалент данного соединения равен 1.

Фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента вещества рассчитываются по следующим формулам:

$$f_{\text{э}}(X) = \frac{1}{Z} \leq 1$$

$$M_{\text{э}} = M \cdot f_{\text{э}}$$

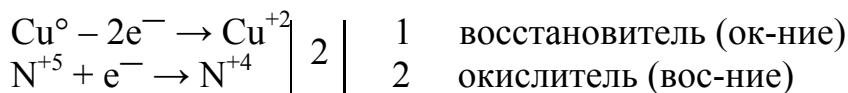
Отсюда: $f_{\text{э}}(\text{KHSO}_4) = 1$

$$f_{\text{э}}(\text{KOH}) = 1.$$

$$M_{\text{э}}(\text{KHSO}_4) = 136 \cdot 1 = 136 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{KOH}) = 56 \cdot 1 = 56 \text{ г/моль}.$$

б) в окислительно-восстановительных реакциях эквивалент вещества определяется числом отданных или принятых электронов в ходе окислительно-восстановительной реакции. Составим электронный баланс:



1 моль Cu отдал 2 моль электронов, следовательно, эквивалент меди равен 2. Аналогично находим, что фактор эквивалентности азотной кислоты равен 1. Далее определяем фактор эквивалентности для каждого реагента.

$$f_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \text{ и } f_{\text{Э}}(\text{HNO}_3) = 1.$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = 64 \cdot \frac{1}{2} = 32 \text{ г/моль } M_{\text{Э}}(\text{HNO}_3) = 63 \cdot 1 = 63 \text{ г/моль}$$

Ответ:

$$\text{а) } f_{\text{Э}}(\text{KHSO}_4) = 1$$

$$M_{\text{Э}}(\text{KHSO}_4) = 136 \text{ г/моль}$$

$$\text{б) } f_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{1}{2}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = 32 \text{ г/моль}$$

$$f_{\text{Э}}(\text{KOH}) = 1$$

$$M_{\text{Э}}(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль.}$$

$$f_{\text{Э}}(\text{HNO}_3) = 1$$

$$M_{\text{Э}}(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. При взаимодействии 0,8 г гидразина и 2,45 г серной кислоты образовалось 3,25 г соли. Вычислите молярные массы эквивалентов гидразина и соли.

Решение:

Согласно условию задачи мы имеем следующую схему химического взаимодействия веществ: гидразин + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ соль

По закону эквивалентов: $\nu_{\text{Э}}(\text{гидразина}) = \nu_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu_{\text{Э}}(\text{соли})$.

$$\text{Поскольку } \nu_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}}, \text{ то } \frac{m(\text{гидразин})}{M_{\text{Э}}(\text{гидразин})} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{m(\text{соли})}{M_{\text{Э}}(\text{соли})}.$$

Следует помнить, что $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$ или 0,5.

Подставим численные данные и решим уравнения:

$$\frac{0,8}{M_{\text{Э}}(\text{гидразин})} = \frac{2,45}{98 \cdot 0,5}$$

Отсюда $M_{\text{Э}}(\text{гидразина}) = 16 \text{ г/моль}$

$$\frac{2,45}{98 \cdot 0,5} = \frac{3,25}{M_{\text{Э}}(\text{соли})}$$

Отсюда $M_{\text{Э}}(\text{соли}) = 65 \text{ г/моль}$

Ответ: $M_{\text{Э}}(\text{гидразина}) = 16 \text{ г/моль}; M_{\text{Э}}(\text{соли}) = 65 \text{ г/моль.}$

Пример 3. В медицинской практике часто используется раствор натрий хлорида (физиологический раствор) с концентрацией соли равной 0,85 %, плотность такого раствора принять равной 1 г/мл. Вычислите:

а) молярную концентрацию и титр этого раствора; б) массу соли, введенную в организм при вливании 500 мл этого раствора.

Решение:

Молярная концентрация раствора и титр вещества рассчитываются по формулам:

$$C_M = \frac{10 \times \omega(\%) \cdot \rho}{M(\text{вещества})}; \quad T = \frac{C_n \cdot M_3(\text{вещества})}{1000}$$

Подставим численные значения в первую формулу:

$$C_M(\text{NaCl}) = \frac{0,85 \cdot 1 \cdot 10}{58,5} = 0,145 \text{ моль/л.}$$

Подставим численные значения во вторую формулу:

$$T(\text{NaCl}) = \frac{0,145 \cdot 58,5}{1000} = 0,0085 \text{ моль/л.}$$

Массу натрия хлорида рассчитаем по формуле:

$$m(\text{NaCl}) = T(\text{NaCl}) \cdot V(\text{р-ра}), \\ m(\text{NaCl}) = 0,0085 \cdot 500 = 3,4 \text{ г.}$$

Ответ: $C_M(\text{NaCl}) = 0,145$ моль/л; $T(\text{NaCl}) = 0,0085$ г/мл, $m(\text{NaCl}) = 3,4$ г.

Пример 4. Какой объем серной кислоты с массовой долей кислоты равной 56 % (плотность раствора равна 1,455 г/мл) нужно взять для приготовления 100 мл 2 н. раствора?

Решение:

Нормальная концентрация рассчитывается по формуле:

$$C_n(X) = \frac{\nu_3(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_3(X) \cdot V}$$

Вычислим массу серной кислоты из этой формулы:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_n \cdot M_3 \cdot V \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times 98 \cdot 0,5 \cdot 0,1 = 9,8 \text{ г}$$

Рассчитаем массу исходного раствора с массовой долей равной 56 %:

$$m(\text{исх. раствора}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega} \\ m(\text{исх. раствора}) = \frac{9,8}{0,56} = 1,75 \text{ г}$$

Рассчитаем объем исходного раствора по формуле:

$$V(\text{исх. раствора}) = \frac{m(\text{исх. раствора})}{\rho} \\ V(\text{исх. раствора}) = \frac{1,75}{1,455} = 1,2 \text{ мл}$$

Ответ: объем раствора равен 1,2 мл.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. *Филиппова, В. А.* Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. *Жолнин, А. В.* Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 2

ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Аналитическая химия — это один из разделов химической науки, предметом которой является разработка методов определения качественного и количественного состава различных объектов, встречающихся в природе или изготовленных искусственным путем. Это могут быть минералы, почва, природные воды, воздух, ткани и органы растений и животных, пищевые продукты. Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализа больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке, а также других органах и тканях организма. Поэтому врачам необходимо знать основные принципы и методы аналитической химии.

Различают два вида анализа — качественный и количественный. Задача качественного анализа — обнаружить, какие элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Качественный анализ обычно предшествует количественному. Цель количественного анализа — определение количественного состава изучаемого объекта.

Основными методами количественного анализа являются гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) методы. Первый основан на точном измерении массы определяемого вещества, второй — на измерении объемов исследуемых растворов.

Метод кислотно-основного титрования используется для определения кислотности желудочного содержимого, мочи, щелочного резерва крови и плазмы. В токсикологии — для определения аммиака, уксусной, синильной и других кислот. В санитарно-гигиенической практике данный метод позволяет оценить кислотность пищевых продуктов: молока, творога, хлеба и т. д. Он используется для анализа промышленных стоков. Изучение кислотно-основного баланса почв необходимо для анализа объектов окружающей среды.

Титриметрические методы анализа широко используются в медико-биологических исследованиях, поскольку являются быстрыми, удобными, и обладают высокой точностью.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 1.1. Методы количественного анализа.
- 1.2. Классификация титриметрических методов анализа.
- 1.3. Основные понятия титриметрического анализа.
- 1.4. Расчеты в титриметрическом анализе.
- 1.5. Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации).

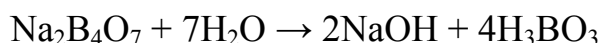
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

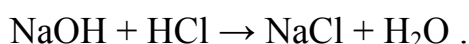
Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрий тетрабората

1. Уравнения реакций, лежащих в основе определения.

При растворении в воде бура сильно гидролизуеться по аниону с образованием слабой борной кислоты:



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т. к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



2. *Выбор индикатора:* раствор в точке эквивалентности содержит NaCl и свободную H₃BO₃, которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метилоранжа (таблица 7).

3. Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HCl и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально;

б) готовят пробы раствора натрий тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1–2 капли метилоранжа;

в) титруют раствор натрий тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Результаты записывают в таблицу;

г) второе и последующие титрования проводят более точно. Сначала в колбу для титрования быстро добавляют титрант в объеме, меньшем на 0,5 мл объема, определенного при ориентировочном титровании. Затем титрант добавляют по каплям, внимательно следя за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли.

Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т. е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результата. Все результаты заносят в таблицу 2.

г) объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов:

$$V_{cp.}(HCl) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

$$C_n(HCl) \times V(HCl) = C_n(Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7);$$

$$C_n(HCl) = \frac{C_n(Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)},$$

$$T(HCl) = \frac{C_n(HCl) \cdot M_9(HCl)}{1000}$$

Результаты вычислений заносят в таблицу 2.

Таблица 2 — Результаты титрования рабочего раствора HCl стандартным раствором Na₂B₄O₇

№	V(Na ₂ B ₄ O ₇), мл	V(HCl), мл	V _{cp.} (HCl), мл	C _n HCl, моль/л	T(HCl), г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Лабораторная работа № 2

Установление титра и нормальности раствора натрий гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты

В основе определения лежит реакция: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$.

Для работы составьте таблицу 3.

Таблица 3 — Результаты титрования раствора NaOH стандартным раствором HCl

№	V(NaOH), мл	V(HCl), мл	V _{cp.} (HCl), мл	C _n (NaOH), моль/л	T(NaOH), г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl});$$

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})};$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH})}{1000}$$

Лабораторная работа № 3

Определение массы КОН в исследуемом растворе

В основе определения лежит реакция: $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Доведите объем исследуемого раствора КОН в мерной колбе на 50 мл до метки, приливая дистиллированную воду. Затем перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 4 капли фенолфталеина.

Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу 4.

Таблица 4 — Результаты титрования раствора КОН стандартным раствором HCl

№	V(KOH), мл	V(HCl), мл	$C_{\text{н}}(\text{KOH})$, моль/л	T(KOH), г/мл	m(KOH), г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_{\text{н}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl});$$

$$C_{\text{н}}(\text{KOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{KOH})};$$

$$T(\text{KOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{KOH})}{1000}$$

Массу КОН в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

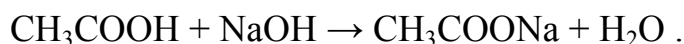
$$m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}), \text{ где } V = 50,0 \text{ мл.}$$

Выполните статистическую обработку результатов.

Лабораторная работа № 4

Определение массы уксусной кислоты в растворе

В основе определения лежит реакция:



Доведите объем исследуемого раствора CH_3COOH в мерной колбе на 50 мл до метки, приливая дистиллированную воду. При помощи аналитической пипетки перенесите в три колбы для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 4 капли фенолфталеина. Титруйте раствор уксусной кислоты рабочим раствором натрий гидроксида. Титрование выполняется до того момента, когда от одной капли титранта раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет и окраска не исчезает в течение 30 сек. Результаты титрования занесите в таблицу 5.

Таблица 5 — Определение массы уксусной кислоты в растворе

№	V(CH ₃ COOH), мл	V(NaOH), мл	C _n (CH ₃ COOH), моль/л	T(CH ₃ COOH), г/мл	m(CH ₃ COOH), г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Массу уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

где $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50,0$ мл.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА результатов анализа позволяет существенно уменьшить влияние случайных ошибок на результат измерения. Она позволяет представить результаты многих определений в компактной форме и оценить надежность полученных результатов, т. е. степень их соответствия истинному содержанию элемента в образе.

Общепринятой является ниже приведенная методика статистической обработки результатов анализа:

1) расчет среднего арифметического значения определяемой величины ($X_{i\text{cp.}}$):

$$X_{i\text{cp.}} = \Sigma X_i / n,$$

где n — число измерений;

2) расчет отклонения отдельных измерений от среднего значения (d_i):

$$d_i = X_i - X_{i\text{cp.}}$$

3) расчет стандартного отклонения или средней квадратической ошибки (s):

$$s^2 = \frac{\sum d_i^2}{nf} \quad s = \sqrt{s^2},$$

где f — число степеней свободы, рассчитываемое по формуле: $f = n - 1$;

4) расчет доверительного интервала результата среднего отклонения (ε_α), являющегося максимальной случайной ошибкой определения. Сущность этого понятия состоит в том, что при некоторой заданной вероятности и заданном числе степеней свободы f результат отдельного измерения X попадает в интервал $X_{cp.} \pm 2s$.

Доверительный интервал рассчитывается по формуле $\varepsilon_\alpha = \pm ts$,

где t — коэффициент Стьюдента, значения которого при различных p и f приведены в таблице 6.

Таблица 6 — Коэффициенты Стьюдента при различных значениях заданной вероятности и числа определений

$f = n - 1$	p		
	0,9	0,95	0,99
1	6,31	12,71	63,66
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03

Границы, внутри которых может заключаться каждая определяемая величина X (границы доверительного интервала), определяются формулой:

$$X = X_{cp.} \pm ts$$

Приведем пример статистической обработки результатов. По результатам трех параллельных титрований рассчитать массу вещества в растворе: $m_1 = 0,0583$ г; $m_2 = 0,0590$ г; $m_3 = 0,0578$ г.

1) найдем среднее арифметическое значение искомой величины:

$$m = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = \frac{0,0583 + 0,0590 + 0,0578}{3} = 0,0584\text{г};$$

2) рассчитаем отклонения отдельных измерений от среднего значения:

$$d_1 = 0,0583 - 0,0584 = -0,0001;$$

$$d_2 = 0,0590 - 0,0584 = 0,0006;$$

$$d_3 = 0,0578 - 0,0584 = -0,0006;$$

3) вычислим среднюю квадратическую ошибку:

$$s^2 = \frac{(-0,0001)^2 + (0,0006)^2 + (-0,0006)^2}{3(3-1)} = 12,1 \times 10^{-8};$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{12,1 \times 10^{-8}}.$$

4) найдем доверительный интервал, принимая заданную вероятность равной 0,95. В этом случае при трех параллельных измерениях коэффициент Стьюдента равен 4,30.

$$\varepsilon_{\alpha} = \pm 0,0003 \times 4,30 = \pm 0,001.$$

Ответ аналитической задачи должен быть представлен так:

$$m = 0,0584 \pm 0,0013 \text{ (г)}.$$

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Изложить теоретические основы метода.
2. Привести в молекулярной и молекулярно-ионной формах уравнения реакций, лежащих в основе выполненных определений.
3. Заполнить таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Привести расчеты титров и нормальностей рабочих растворов HCl и NaOH.
5. Привести расчеты масс веществ, содержащихся в исследуемых растворах.
6. Выполнить статистическую обработку полученных результатов.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

Титрование — это процесс постепенного добавления титранта к анализируемой пробе, продолжающийся до точки эквивалентности.

Точка эквивалентности (момент эквивалентности) — это момент, когда количество вещества эквивалента в добавленном растворе титранта становится равным количеству эквивалента анализируемого вещества.

Титрант — это раствор точно известной концентрации, применяемый для титрования.

Существует два способа приготовления титрантов:

1) взвешенную на аналитических весах точную навеску вещества растворяют в мерной колбе и доводят объем раствора водой до метки. Зная массу растворенного вещества (m) и объем полученного раствора (V), можно вычислить его титр: $T = m/V$. Титранты, приготовленные таким образом, называются *стандартными* растворами и для их получения применимы только те вещества, которые удовлетворяют следующим требованиям:

а) вещество должно быть химически чистым, т. е. должно содержать посторонних примесей не более 0,05–0,1 %;

б) состав вещества должен строго соответствовать формуле;
 в) вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде и в растворе;

2) если вещества не удовлетворяют этим требованиям, то сначала готовят раствор приблизительно нужной концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию, титруя стандартным раствором. Такие титранты называются *стандартизированными* или *рабочими* растворами.

РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

К реакциям, используемым в титриметрическом анализе, предъявляют определенные требования:

- 1) реакция должна быть практически необратимой ($K > 10^8$);
- 2) реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением химической реакции, без побочных продуктов;
- 3) реакция должна протекать достаточно быстро;
- 4) должен существовать надежный способ фиксирования точки эквивалентности. Фиксирование точки эквивалентности может осуществляться химическими (использование индикатора) и физико-химическими методами (потенциометрически, кондуктометрически, фотокалориметрически и т.д.).

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Разнообразные методы титриметрического анализа можно классифицировать по типу используемых реакций и по способу проведения анализа.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО ТИПУ РЕАКЦИИ



КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО СПОСОБУ ТИТРОВАНИЯ



Сущность прямого титрования заключается в постепенном прибавлении титранта непосредственно к раствору анализируемого вещества до достижения точки эквивалентности.

Сущность обратного титрования заключается в добавлении к анализируемому раствору точно известного избытка титранта с последующим определением его остатка, не вступившего в реакцию, с помощью второго титранта.

Сущность косвенного титрования заключается в добавлении к анализируемому веществу избытка реагента, вступающего с ним в реакцию, с последующим определением количества продукта реакции путем титрования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (нейтрализации)

К методу кислотно-основного титрования относят все определения, в основе которых лежит реакция:



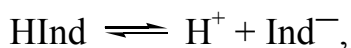
По этому методу, пользуясь титрантом какой-либо кислоты, выполняют количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрантом щелочи, количественно определяют кислоты (алкалиметрия). При помощи этого метода проводят ряд других определений, например, определения некоторых солей, имеющих подобно Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами. Кислотно-основное титрование позволяет решать многие задачи, возникающие при клиническом анализе биологических жидкостей, как при постановке диагноза, так и при лечении больных. Определение кислотности желудочного сока, буферной емкости крови и спинномозговой жидкости — примеры использования кислотно-основного титрования в клинической практике. Кроме того, при помощи метода нейтрализации можно анализировать лекарственные вещества, устанавливать доброкачественность продуктов питания (например, молока). Большое значение имеет рассматриваемый метод при санитарно-гигиенической оценке объектов окружающей среды. Промышленные стоки могут содержать как кислые, так и щелочные продукты. Закисление или защелачивание природных водоемов и почвы может привести к необратимым последствиям, поэтому контроль кислотно-основного баланса чрезвычайно важен.

Основными титрантами в методе нейтрализации являются растворы кислот (HCl или H_2SO_4) и растворы щелочей (NaOH или KOH).

В качестве стандартных веществ при установке титров кислот чаще всего применяют декагидрат натрия тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или декагидрат натрия карбоната. Для установки титра щелочей чаще всего пользуются щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Реакции между кислотами и основаниями не сопровождаются, как правило, какими-либо внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится использовать специальные вещества — индикаторы.

Кисотно-основные индикаторы — слабые кислоты или основания, степень ионизации которых определяется концентрацией катионов водорода в растворе. Для индикатора-кислоты HInd в водном растворе существует равновесие:



молекулярная HInd и ионная Ind⁻-формы индикатора имеют разную окраску. Таким образом, концентрация ионов H⁺ влияет на соотношение концентраций HInd и Ind⁻, что, в свою очередь, определяет характер или яркость окраски (таблица 7). Индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т.е. в определенном интервале значений pH, называемом интервалом перехода.

Таблица 7 — Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	Интервал перехода окраски, pH	Окраска	
		кислая среда	щелочная среда
Метилоранж	3,1–4,4	Розовая	Желтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,0–10,0	Бесцветная	Малиновая

В аналитической практике при титровании сильных кислот сильным основанием чаще других применяют метилоранж и фенолфталеин; при титровании слабого основания сильной кислотой — метилоранж; при титровании слабой кислоты сильным основанием — фенолфталеин. При наличии в растворе двух кислот, двух оснований или двух гидролизующихся солей фиксируют две точки эквивалентности при помощи двух индикаторов.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

4.1. Методы количественного анализа: весовой (гравиметрический); объемный (титриметрический).

4.2. Основные понятия объемного анализа: титрование, титрант, точка эквивалентности.

4.3. Требование к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.

4.4 Классификация методов титриметрического анализа.

4.5. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).

4.6. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

4.7. Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

4.8. В чем заключается сущность прямого титрования?

Задача 1. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовалось 20,0 мл 0,100 М раствора NaOH ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$)?

Ответ: 0,126 г.

Задача 2. 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 23,40 мл 0,1040 М раствора NaOH . Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.

Ответ: 62,73 %.

Задача 3. На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH . Вычислите нормальную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH .

Ответ: 0,04 моль/л;
0,001600 г/мл.

Задача 4. На титрование 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в присутствии метилового оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl . Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl .

Ответ: 0,08299 моль/л;
0,003029 г/мл.

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ:

Пример 1. Вычислите массу хлороводородной кислоты в 0,5 л желудочного сока. Если на титрование 15 мл раствора желудочного сока было использовано 36,9 мл 0,05 н. раствора калий гидроксида (Принять, что желудочный сок содержит только соляную кислоту).

Решение:

Запишем уравнение химической реакции: $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

1) По закону эквивалентов: $\nu_{\text{Э}}(\text{HCl}) = \nu_{\text{Э}}(\text{KOH})$

$$\frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{C_{\text{H}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{1000}, \text{ из данной формулы}$$

рассчитаем молярную концентрацию эквивалента кислоты:

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{\nu(\text{HCl})};$$

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = \frac{0,05 \cdot 36,9}{15} = 0,123 \text{ моль/л.}$$

2) Титр соляной кислоты рассчитаем по формуле:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot f_{\text{экв.}}}{1000}, \text{ где } f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1;$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{0,123 \cdot 36,5}{1000} = 4,49 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

3) Массу кислоты рассчитаем по формуле:

$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot V_{\text{общ}}(\text{раствора});$

$m(\text{HCl}) = 4,49 \cdot 10^{-3} \cdot 500 = 2,24 \text{ г};$

Ответ: $m(\text{HCl}) = 2,24 \text{ г}.$

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.

2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.

3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.

4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.

5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 3

ОКСИДИМЕТРИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ

Окислительно-восстановительные (ОВ) процессы играют важную роль в обмене веществ и энергии, происходящем в организме человека и животных. На использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР) основаны многие методы, применяемые в количественном анализе и получившие общее название методов оксидиметрии.

В практике клинических, судебно-экспертных исследований, а также при испытании фармакологических препаратов широкое распространение получили методы перманганатометрии, иодометрии, броматометрии и т. д.

Перманганатометрия — метод, базирующийся на применении в качестве титранта окислителя калий перманганата в сильноокислой среде. В связи с высоким значением стандартного потенциала калий перманганата ($\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$) его можно применять для определения широкого набора веществ, способных окисляться: сульфид-, сульфит-, нитрит-, арсенит-анионов, катиона Fe^{2+} , гидразина, ряда органических кислот.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители. Типы окислительно-восстановительных реакций. Методы электронного баланса и ионно-электронных схем.

1.2. Теоретические основы перманганатометрии. Влияние pH на окислительную способность веществ. Окислительные свойства KMnO_4 в различных средах. Демонстрационный эксперимент: взаимодействие калий перманганата с натрий сульфитом в кислой, щелочной и нейтральной средах.

1.3. Решение задач по методу перманганатометрии.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

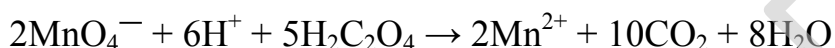
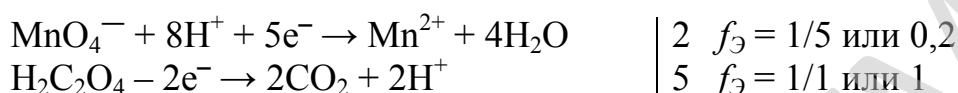
Установление титра и нормальности рабочего раствора калий перманганата по стандартному раствору щавелевой кислоты

Заполните бюретку рабочим раствором KMnO_4 , точную концентрацию которого следует установить. Так как раствор KMnO_4 имеет темную окраску, то нулевое деление по бюретке и отсчет объема при титровании устанавливаются и определяют по верхнему краю мениска.

В колбу для титрования внесите 10 мл стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты. Содержимое колбы осторожно нагрейте на плитке до 70–80 °С, т. е. до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (кипятить

нельзя), и титруйте горячую смесь раствором KMnO_4 . В начале титрования каждую следующую каплю раствора KMnO_4 прибавляйте лишь после того, как полностью обесцветится окраска от предыдущей капли. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Если кислоты будет недостаточно, то выпадет осадок MnO_2 .

В основе опыта лежит реакция:



Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора KMnO_4 . Результаты титрования внесите в таблицу 8.

Таблица 8 — Результаты титрования рабочего раствора KMnO_4 стандартным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4)$, моль/л	$T(\text{KMnO}_4)$, г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4);$$

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)};$$

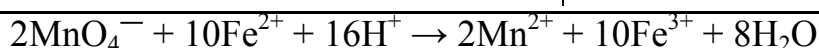
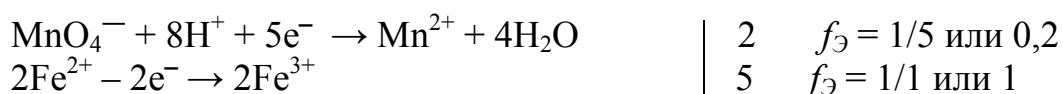
$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

Результаты вычислений занесите в таблицу 8.

Лабораторная работа № 2

Определение массы Fe^{2+} в определенном объеме анализируемого раствора FeSO_4 методом перманганатометрии

Определение Fe^{2+} основано на реакции:



Получите у лаборанта исследуемый раствор FeSO_4 в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду, перемешайте раствор. Перелейте полученный раствор в стакан. В колбу для титрования внесите 10 мл анализируемого раствора FeSO_4 и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Содержимое колбы титруйте без нагревания раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 сек. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность анализируемого раствора соли железа (II) и массу Fe^{2+} в указанном объеме раствора и заполните таблицу 9.

Таблица 9 — Результаты титрования исследуемого раствора FeSO_4 рабочим раствором KMnO_4 с установленным титром

№	$V(\text{Fe}^{2+})$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_n(\text{Fe}^{2+})$, моль/л	$T(\text{Fe}^{2+})$, г/мл	$m(\text{Fe}^{2+})$, г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_n(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C_n(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+});$$

$$C_n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_n(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Fe}^{2+})};$$

$$T(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_0(\text{Fe}^{2+})}{1000}.$$

Массу Fe^{2+} в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}).$$

где $V = 50,0$ мл.

Проведите статистическую обработку полученных результатов.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложите теоретические основы методов перманганатометрии.
2. Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
3. Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Приведите расчеты титров и нормальностей рабочих и исследуемых растворов, а также масс веществ в исследуемых растворах.
5. Выполните статистическую обработку полученных данных.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКСИДИМЕТРИИ

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов.

Для составления уравнений ОВР используют два метода: 1) метод электронного баланса; 2) электронно-ионный метод (метод полуреакций).

Метод электронного баланса рекомендуется использовать для реакций, протекающих в газовой или твердой фазах.

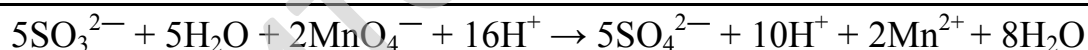
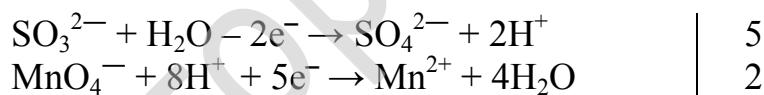
Электронно-ионный метод (или метод полуреакций) применяется для составления уравнений ОВР, протекающих в водных растворах. Этот метод основан на составлении двух полуреакций: для окисления восстановителя и восстановления окислителя, а затем суммирование их в общее ионное уравнение.

При использовании этого метода степени окисления атомов элементов в составе реагирующих веществ не определяют, а в полуреакциях записывают ионы или молекулы сопряженных окисленной и восстановленной форм в том виде, как они существуют в растворе в условиях проведения реакций.

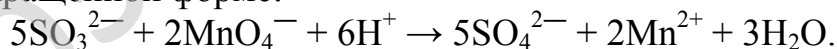
Метод полуреакций учитывает реально существующие ионы в растворе, а слабые электролиты, газы, малорастворимые вещества записывают в молекулярном виде.

Метод полуреакций учитывает роль среды. **Если реакция протекает в кислой среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды H_2O и ионы водорода H^+ .** На каждый недостающий атом кислорода в одной из частей полуреакции нужно добавить по одной молекуле воды, тогда во вторую часть полуреакции пойдет удвоенное число ионов водорода.

Составим уравнение реакции окисления натрия сульфита калий перманганатом в кислой среде:

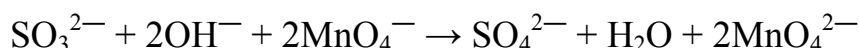
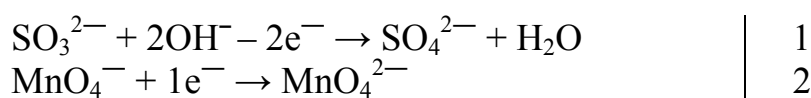
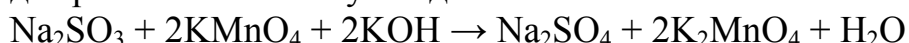


После приведения подобных членов получим ионное уравнение реакции в сокращенной форме:

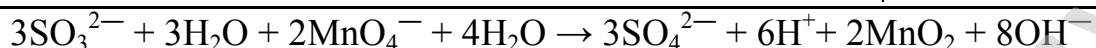
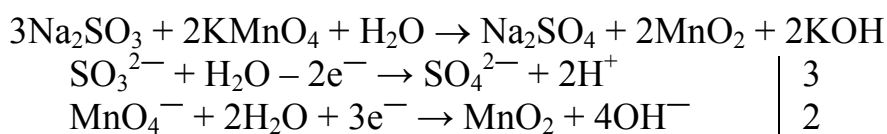


По ионному уравнению расставляют коэффициенты в молекулярном.

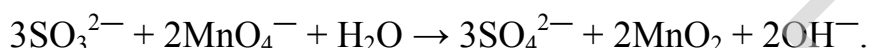
Если реакция протекает в щелочной среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды H_2O и ионы OH^- . На каждый недостающий в одной из частей полуреакции атом кислорода нужно добавить по два иона OH^- , тогда во второй части реакции пойдет уменьшенное в два раза число молекул воды.



Если реакция протекает в нейтральной среде, то в полуреакции могут быть включены молекулы воды и ионы H^+ и OH^- .



После сокращения подобных членов, получим краткое ионное уравнение реакции:



Таким образом, при составлении уравнений ОВ реакций методом полуреакций следует придерживаться такого порядка:

1) составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов и молекул;

2) уравнивать число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций;

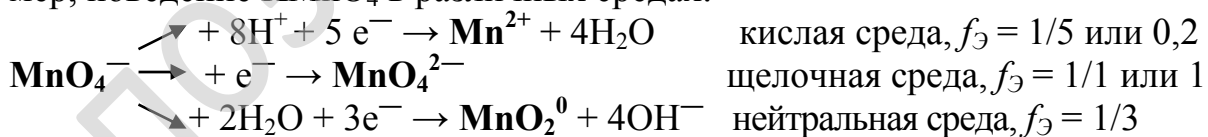
3) уравнивать суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции, для этого прибавить к левой и правой частям полуреакций необходимое число электронов;

4) подобрать множители для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении;

5) сложить уравнения полуреакций и написать сокращенное ионное уравнение;

6) расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.

Если требуется самостоятельно записать продукты ОВР, то следует помнить поведение важнейших окислителей в различных средах. Например, поведение KMnO_4 в различных средах:



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОКСИДИМЕТРИИ

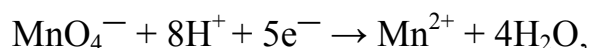
В основе классификации методов оксидиметрии лежит тип используемого титранта (рабочего раствора). Наибольшее распространение получили следующие методы оксидиметрии:

- перманганатометрия: основным титрантом служит раствор KMnO_4 ;

- иодометрия: титранты — растворы иода и натрий тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

- броматометрия: титрант — раствор калий бромата KBrO_3 .

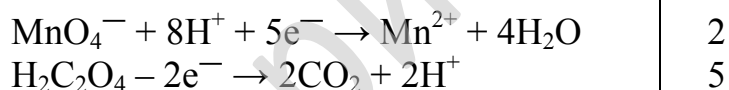
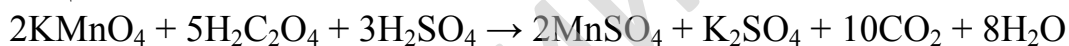
Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ калий перманганатом. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой MnO_4^- проявляет сильные окислительные свойства. Продуктом восстановления KMnO_4 в кислой среде является почти бесцветный ион Mn^{2+} :



что удобно для фиксирования точки эквивалентности. При титровании розовая окраска иона MnO_4^- становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора KMnO_4 , поэтому никакого специального индикатора не требуется (безиндикаторное титрование).

Для создания сильноокислой среды пользуются растворами H_2SO_4 . Рабочий раствор KMnO_4 готовят заранее, оставляют его на несколько дней до полного осаждения Mn^{2+} . В качестве стандартных веществ для установления титра раствора KMnO_4 используют дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или безводный натрий оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Калий перманганат в сильноокислой среде количественно восстанавливается щавелевой кислотой:



Чтобы ускорить обесцвечивание первых порций KMnO_4 , реакционную смесь в колбе для титрования нагревают до 80–90 °С (кипятить нельзя во избежание разложения щавелевой кислоты). После появления в реакционной смеси катализатора — ионов Mn^{2+} , реакция протекает с большей скоростью, так что последующие порции раствора KMnO_4 в ходе титрования обесцвечиваются сразу же.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

4.1. Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители. Методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВ реакций.

4.2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

4.3. Теоретические основы метода перманганатометрии.

4.4. Чем отличаются реакции окисления-восстановления от реакций обмена? Что такое окисление? Восстановление? Какую роль играют в реакции окислитель и восстановитель?

4.5. Чем отличается течение реакции окисления калий перманганатом в кислой среде от течения этой реакции в щелочной (или нейтральной) среде и как это различие объясняется? Чему равны эквивалентные массы KMnO_4 в том и другом случае?

4.6. Напишите уравнения реакций взаимодействия калий перманганата с натрий сульфитом в различных средах. Расставьте коэффициенты в соответствующих уравнениях реакций методом полуреакций.

4.7. Почему при титровании щавелевой кислоты первые капли раствора калий перманганата обесцвечиваются медленно, тогда как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно? Что можно сделать для того, чтобы так же мгновенно обесцвечивались и первые капли KMnO_4 ?

Упражнение

Расставьте коэффициенты методом ионно-электронных схем

Кислая среда

- 1) $\text{KMnO}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{KMnO}_4 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{KMnO}_4 + \text{C}_5\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{KMnO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 8) $\text{KMnO}_4 + \text{C}_5\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 9) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 10) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 11) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 12) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 13) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 14) $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 15) $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NO} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Щелочная и нейтральная среды

- 1) $\text{MnCl}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{NaI} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{I}_2 + \text{NaOH}$;
- 4) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{CrCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$;
- 8) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$;
- 9) $\text{KNO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 10) $\text{I}_2 + \text{K}_3\text{AsO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Задача 1: Рассчитайте навеску KMnO_4 , необходимую для приготовления 1 л 0,1 н. раствора калий перманганата.

Ответ: 3,16 г.

Задача 2: 2,5 г водородпероксида разбавили водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20 мл 0,05 н. раствора калий перманганата. Какова массовая доля H_2O_2 в исходном концентрированном растворе?

Ответ: 27,2 %.

Задача 3: На титрование 25 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора натрий нитрита. Вычислите массу натрий нитрита, содержащегося в 100 мл раствора.

Ответ: 0,423 г.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

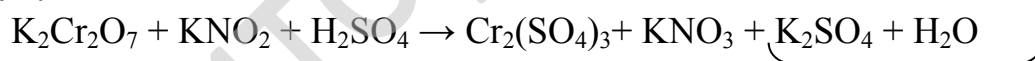
Пример 1: Закончите ОВР и расставьте коэффициенты методом ионно-электронных схем: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

Решение:

Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — окислитель, т. к. в ОВР участвует H_2SO_4 , то среда данной ОВР кислая, а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде восстанавливается до Cr^{3+} ионов, в присутствии H_2SO_4 , ионы хрома будут образовывать соль: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

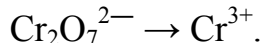
Ионы NO_2^- — восстановитель, окисляются до NO_3^- , для составления конечного продукта — используем катионы K^+ из исходного вещества (конечный продукт для восстановителя будет KNO_3).

Таким образом, мы составили два продукта для окислителя и восстановителя:

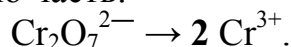


От $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ остались ионы K^+ , в присутствии H_2SO_4 ион K^+ даст соль, ионы H^+ от H_2SO_4 в растворе образуют воду.

Так как среда ОВР кислая (среди реагентов присутствует H_2SO_4), то для баланса полуреакций можно использовать H_2O и ионы H^+



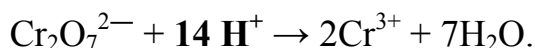
сначала уравниваем число атомов хрома в обеих частях — для этого допишем коэффициент 2 в правую часть:



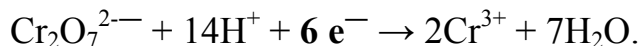
Для баланса атомов кислорода, в правую часть допишем 7 моль молекул воды:



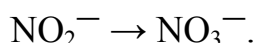
Для баланса атомов водорода в левую часть допишем 14 моль ионов H^+ :



Рассчитаем суммарный заряд каждой части полуреакции. Суммарный заряд правой части равен +12 ($-2 + 14 = +12$), суммарный заряд левой части равен +6 (это заряд двух ионов Cr^{3+} , а заряд молекулы всегда равен нулю). Для баланса заряда добавим 6 электронов в правую часть полуреакции:



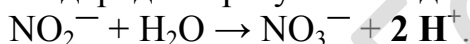
Составим полуреакцию для восстановителя:



Для баланса атомов кислорода, в левую часть допишем 1 моль молекул воды:



Для баланса атомов водорода в правую часть допишем 2 моль ионов H^+ :

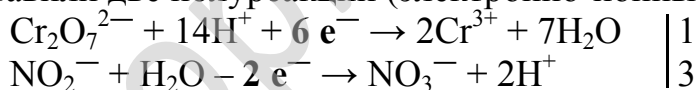


Рассчитаем суммарный заряд каждой части полуреакции. Суммарный заряд правой части равен -1 (-1 заряд иона NO_2^- , а заряд молекулы всегда равен нулю), суммарный заряд левой части равен +1 ($-1 + 2 = +1$).

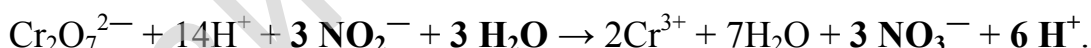
Для баланса заряда отнимем 2 электронов из правой части полуреакции:



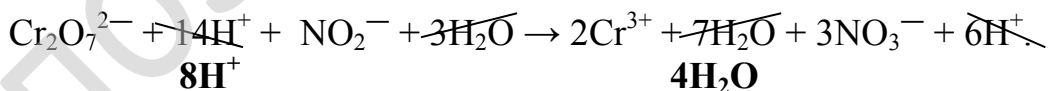
Итак, мы составили две полуреакции (электронно-ионные схемы):



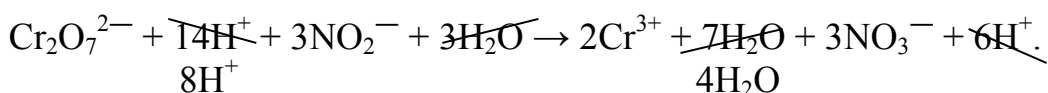
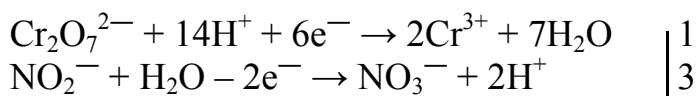
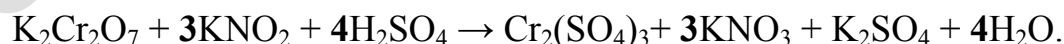
Для составления итогового уравнения полуреакций: в схеме с $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ все коэффициенты умножим на 1, а в схеме с NO_2^- — умножим на 3:



Теперь одинаковые молекулы и ионы в обеих частях сократим:



Полученные коэффициенты поднимем в молекулярное уравнение реакции:



5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая термодинамика представляет раздел физической химии, изучающий законы взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы. Она является теоретической основой биоэнергетики — науки о превращениях энергии в живых организмах и специфических особенностях превращения одних видов энергии в другие в процессе жизнедеятельности.

В живом организме существует тесная связь между процессами обмена веществ и энергии. Обмен веществ является источником энергии всех жизненных процессов. Осуществление любых физиологических функций (движение, поддержание постоянства температуры тела, выделение пищеварительных соков и т. д.) требует затраты энергии. Источником всех видов энергии в организме являются питательные вещества (белки, жиры, углеводы), потенциальная химическая энергия которых в процессе обмена веществ превращается в другие виды энергии. Применение термодинамических методов дает возможность количественно оценить энергетику структурных превращений белков, нуклеиновых кислот, липидов и биологических мембран.

В практической деятельности врача термодинамические методы наиболее широко используются для определения интенсивности основного обмена при различных физиологических и патологических состояниях организма, а также для определения калорийности пищевых продуктов.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1.1. Термодинамическая система. Термодинамические параметры и термодинамические функции. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Энтальпия.

1.2. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Теплоты образования химических соединений. Стандартные теплоты образования. Теплоты сгорания. Стандартные теплоты сгорания. Калорийность питательных веществ. Термохимия как основа диетологии.

1.3. Характеристики процессов: самопроизвольные и несамопроизвольные; обратимые и необратимые. Второй закон термодинамики: формулировки и математическое выражение (неравенство Клаузиуса). Энтропия. Термодинамическое и статистическое толкование энтропии. Уравнение Больцмана.

1.4. Свободная энергия Гиббса как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях. Способы расчета $\Delta_r G$.

1.5. Химическое равновесие. Константы равновесия (K_c и K_p). Константы диссоциации слабых кислот и оснований (K_a и K_b), константы гидролиза солей ($K_{гидр.}$), ионное произведение воды (K_w). Связь константы равновесия с изменением стандартной свободной энергии Гиббса (уравнение химического сродства).

1.6. Принцип смещения химического равновесия Ле Шателье.

2. ХОД ЗАНЯТИЯ

Химическая термодинамика — это раздел химии, изучающий взаимные превращения энергии, теплоты и работы в термодинамических системах разных типов. Термодинамический метод познания является ведущим в современном естествознании. Он позволяет рассчитать:

- тепловые эффекты химических реакций и физико-химических превращений;
- направление преимущественного протекания процессов;
- максимальный выход продуктов реакции;
- максимальную работу, совершаемую в ходе процесса.

Основные понятия химической термодинамики

Энергия — это способность совершать работу. Она измеряется в кДж или ккал (1 ккал = 4,184 кДж). Различают потенциальную энергию (энергию взаимодействия) и кинетическую энергию (энергию движения).

Кроме того, по видам совершаемых работ различают химическую, электрическую, световую, механическую, звуковую, поверхностную и другие виды энергии.

Работа (A) — это способ превращения одного вида энергии в другой.

В термодинамике различают:

- а) работу расширения газа: $A = p \cdot \Delta V$,
где ΔV — это изменение объема системы;
- б) полезную работу A' .

Важнейшими видами полезной работы в организме являются:

- 1) механическая работа, выполняемая при сокращении мышц;
- 2) осмотическая работа почек и цитоплазматических мембран по переносу веществ против градиента концентраций;
- 3) электрическая работа нервной ткани и мозга по переносу заряженных частиц.

Теплота (Q) — это перенос энергии между двумя телами, имеющими разные температуры.

Термодинамическая система — это тело или группа тел, отделенных от окружающей среды термодинамической оболочкой, которая может быть реальной (физической) или абстрактной (математической).

Различают три типа термодинамических систем.

Открытые системы — это системы, которые обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией (например, живая клетка, человек и другие биосистемы).

Закрытые системы — это системы, которые обмениваются с окружающей средой только энергией; обмен веществом отсутствует (например, запаянная ампула).

Изолированные системы — это системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Они не существуют в природе и являются удобными упрощенными моделями реальных процессов.

Важными характеристиками любой системы являются ее термодинамические параметры, такие как температура (T), давление (p), объем (V), химическое количество вещества (ν) и масса (m). Изменение хотя бы одного параметра свидетельствует о протекании термодинамического процесса.

Чтобы оценить способность системы совершать полезную работу, рассчитывают термодинамические функции, которые делятся на два вида: функции состояния и функции процесса.

Функции состояния — это такие функции, изменения которых зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от числа промежуточных стадий процесса. Примером функции состояния служит **внутренняя энергия системы (U)**, являющаяся совокупностью потенциальной и кинетической энергий всех ее структурных единиц.

На приведенной диаграмме показано, что маршрут перехода системы из начального состояния с запасом внутренней энергии U_1 в конечное с запасом энергии U_2 может быть различным. Однако в любом случае изменение энергии ΔU (рисунок 1) зависит только от начального и конечного состояния системы: $\Delta U = U_2 - U_1$.

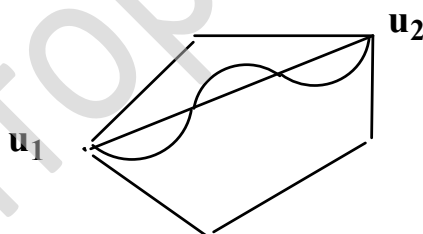


Рисунок 1 — Различные пути протекания процесса в термодинамической системе

В отличие от функций состояния, изменения **функций процесса** зависят от числа промежуточных стадий. К функциям процесса относятся теплота (Q) и работа (A).

Первый закон термодинамики

Энергия не создается и не разрушается; она превращается из одного вида в другой или переходит из одной системы в другую.

Математическое выражение первого закона термодинамики для различных типов систем:

1. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна:

$$U = \text{const}, \Delta U = 0 .$$

2. Теплота, подводимая к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы:

$$Q = \Delta U + A \text{ или } Q = \Delta U + A' + p\Delta V,$$

где $p\Delta V$ — работа расширения газа; A' — полезная работа.

Для изобарного процесса ($p = \text{const}$), при условии, что $A' = 0$

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

$$U + pV = H,$$

где: H — термодинамическая функция состояния, называемая **энтальпией** или **теплосодержанием системы**, кДж/моль.

Физический смысл энтальпии:

- а) внутренняя энергия расширенной системы;
- б) теплосодержание.

Соответственно:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

где ΔH — тепловой эффект изобарного процесса.

Для *экзотермического процесса*, протекающего с выделением теплоты из системы в окружающую среду, $\Delta H < 0$.

Для *эндотермического процесса*, протекающего с поглощением теплоты из окружающей среды, $\Delta H > 0$.

3. Внутренняя энергия открытой системы возрастает как при ее нагревании, так и при увеличении в ней количества вещества:

$$\Delta U = Q \pm \mu\Delta v - A',$$

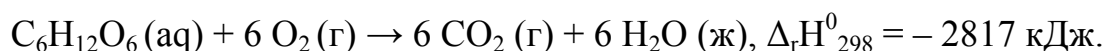
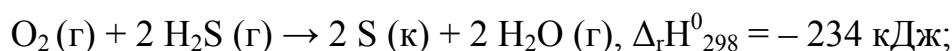
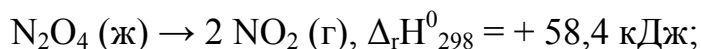
где μ — коэффициент пропорциональности, называемый химическим потенциалом; Δv — изменение количества вещества, моль.

Термохимия

Термохимия — это раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. Тепловой эффект (теплота) химической реакции обозначается $\Delta_r H$ и выражается в кДж или ккал.

$\Delta_r H^0_{298}$ — это обозначение **стандартной теплоты реакции**, т. е. теплоты, измеренной *при стандартных условиях*: $T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$, $C_M = 1 \text{ M}$, $pH = 7$.

Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты и агрегатное состояние веществ, называются *термохимическими уравнениями*. Например:



Центральным законом термохимии является закон, сформулированный в 1840 г. профессором Санкт-Петербургского университета Г. Гессом.

Закон Гесса: *тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме, зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа промежуточных стадий процесса.*

Закон Гесса есть следствие первого закона термодинамики, так как энтальпия является функцией состояния и ее изменение определяется лишь энергетическим состоянием реагентов и продуктов:

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Следствия из закона Гесса:

1. Расчет теплового эффекта реакции по теплотам образования индивидуальных веществ.

Теплота образования, обозначаемая $\Delta_f H$, — это тепловой эффект образования одного моль сложного вещества из простых веществ (кДж/моль). Стандартные теплоты образования простых веществ в их наиболее устойчивых формах равны нулю.

Для условной химической реакции:



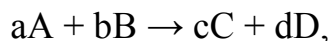
теплота реакции рассчитывается как сумма теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов:

$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - a \cdot \Delta_f H(A) - b \cdot \Delta_f H(B).$$

2. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания индивидуальных веществ.

Теплота сгорания, обозначаемая $\Delta_{cr} H$ — это тепловой эффект окисления одного моль вещества в чистом кислороде до высших оксидов.

Для условной химической реакции:



теплота реакции рассчитывается как сумма теплот сгорания реагентов за вычетом суммы теплот сгорания продуктов:

$$\Delta_r H = a \cdot \Delta_{cr} H(A) + b \cdot \Delta_{cr} H(B) - c \cdot \Delta_{cr} H(C) - d \cdot \Delta_{cr} H(D).$$

Термохимия является основой диетологии — науки о рациональном питании. Приведенные теплоты сгорания (кДж/г или ккал/г) пищевых продуктов характеризуют их энергетическую ценность (таблица 1).

Калорийность важнейших компонентов пищи:

- жиры ~ 9 ккал/г;
- белки ~ 4 ккал/г;
- углеводы ~ 4 ккал/г.

Таблица 1 — Химический состав и калорийность некоторых пищевых продуктов

Название продукта	Содержание, %				Калорийность, кДж/г
	белки	жиры	углеводы	вода	
Хлеб ржаной	6,3	1,3	46,1	43,9	9500
Макаронные изделия	11,0	0,9	74,2	13,6	14980
Сахар	–	–	99,9	0,1	17150
Масло сливочное	0,5	83,0	0,5	16,0	32470
Говядина	18,0	10,5	–	71,3	7150
Картофель	2,0	–	21,0	76	3930
Яблоки	0,4	–	11,3	87	2130

Суточная потребность человека в энергии составляет:

- при легкой мышечной работе ~ 2500 ккал;
- при умеренной и напряженной мышечной работе (студенты, врачи и др.) ~ 3500 ккал;
- при тяжелом физическом труде (литейщики, каменщики и др.) ~ 4500 ккал;
- при особо тяжелом физическом труде (спортсмены) ~ 7000 ккал.

Высокая физическая активность способствует увеличению энергозатрат организма на 30–50 %. Энергозатраты организма возрастают при различных заболеваниях. Например, при ревматоидном артрите энергетическая прибавка на болезнь составляет ~ 10 %.

Увеличение калорийности пищи при одновременном снижении мышечной активности являются главными причинами ожирения. Ожирение называют неинфекционной эпидемией XXI в. По данным ВОЗ в мире зарегистрировано 300 млн больных ожирением. В развитых странах число страдающих от ожирения составляет 30 % от общего числа населения. Проверить состояние пациента можно рассчитав индекс массы тела ИМТ:

$$\text{Индекс массы тела} = \frac{\text{Масса (кг)}}{\text{Рост}^2 (\text{м})}$$

Если ИМТ > 30, то имеет место ожирение, которое повышает риск сердечно-сосудистых заболеваний, диабета и некоторых форм рака.

Второй закон термодинамики. Энтропия

Формулировки второго закона:

- *Невозможно полностью превратить теплоту в работу (У. Кельвин 1851).*
- *Невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в переходе энергии от холодного тела к горячему (Клаузиус, 1865 г.).*
- *Самопроизвольные процессы протекают с ростом энтропии. Максимум энтропии достигается в состоянии равновесия (Л. Больцман).*

Для математического описания второго закона термодинамики используется термодинамическая функция состояния, называемая *энтропией* (S , Дж/К). Термин «энтропия» был предложен Клаузиусом в 1865 г.

Энтропия (S) — это отношение теплоты, поступающей в систему, к температуре системы:

$$S = \frac{Q}{T}.$$

Энтропия является единственной функцией состояния, имеющей два толкования: термодинамическое и статистическое.

Термодинамическое толкование энтропии: *энтропия является характеристикой тепловых потерь системы в данном интервале температур*. Она характеризует ту часть теплоты, которая рассеивается в пространстве, не превращаясь в полезную работу. Чем больше энтропия, тем ниже «качество энергии» (меньше КПД процесса).

Взаимосвязь энтропии, теплоты и температуры описывается неравенством Клаузиуса:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}.$$

Статистическое толкование энтропии было предложено Л. Больцманом в 1904 г. Статистическая термодинамика рассматривает энергетическое состояние системы, исходя из состояния ее структурных единиц.

Уравнение Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W,$$

где k — константа Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; W — термодинамическая вероятность системы, т. е. число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние.

Из уравнения Больцмана следует, что чем больше W , тем больше S . Таким образом, *энтропия — это количественная мера беспорядка в системе*. Чем больше энтропия системы, тем больше беспорядок в ней.

Расчет изменения энтропии в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S$) выполняется на основе закона Гесса. Для условной реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, изменение энтропии может быть рассчитана как:

$$\Delta_r S = c \cdot S(C) + d \cdot S(D) - a \cdot S(A) - b \cdot S(B),$$

где S — мольная энтропия вещества, Дж/моль·К.

Если $\Delta_r S > 0$, то реакция протекает с увеличением беспорядка; если $\Delta_r S < 0$, реакция протекает с уменьшением беспорядка.

Свободная энергия Гиббса

При протекании химических процессов наблюдаются две противоположные тенденции:

а) стремление отдельных частиц соединиться в более крупные агрегаты, что приводит к уменьшению запаса внутренней энергии системы ($H \rightarrow \min$);

б) стремление агрегатов к разделению на более мелкие частицы, что приводит к увеличению энтропии ($S \rightarrow \max$).

Обе тенденции находят свое отражение в термодинамической функции состояния, называемой *свободной энергией Гиббса* или *изобарно-изотермическим потенциалом (G)*:

$$G = H - TS .$$

Физический смысл свободной энергии Гиббса становится понятен из совместного рассмотрения первого и второго законов термодинамики:

$$\begin{cases} Q = \Delta U + A' + p \cdot \Delta V \\ Q = T \cdot \Delta S. \end{cases}$$

Отсюда, $A' = -(\Delta H - T\Delta S)$, где $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$.

Таким образом, $A' = -\Delta G$.

Соответственно, ΔG имеет смысл *полезной работы, выполненной в системе или над системой. Свободная энергия Гиббса (G) — это часть внутренней энергии системы, способная превращаться в полезную работу.*

Рассчитав ΔG , можно определить:

- характер процесса (само- или несамопроизвольный);
- величину полезной работы, совершаемой при протекании самопроизвольного процесса.

Способы расчета ΔG

1. Изменение свободной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S,$$

где $T\Delta_r S$ — энтропийный фактор химической реакции.

2. Изменение свободной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать на основе закона Гесса:

$$\Delta_r G = c \cdot \Delta_f G (C) + d \cdot \Delta_f G (D) - a \cdot \Delta_f G (A) - b \cdot \Delta_f G (B),$$

где $\Delta_f G$ — свободная энергия образования сложного вещества из простых веществ, кДж/моль.

3. Расчет ΔG переноса вещества из одной фазы в другую:

$$\Delta_r G = -v \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{C_{M2}}{C_{M1}},$$

где v — количество переносимого вещества, моль; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К; C_{M1} и C_{M2} — концентрации вещества в различных фазах, моль/л ($C_{M1} < C_{M2}$).

Данное уравнение можно использовать для расчета осмотической работы, выполняемой почкой.

Знак ΔG (+ или -) является критерием возможности протекания самопроизвольных процессов в закрытых системах. Так, если процесс является

самопроизвольным, то при его протекании совершается полезная работа ($A' > 0$); соответственно $\Delta G < 0$. В состоянии термодинамического равновесия полезная работа не выполняется ($A' = 0$), следовательно, $\Delta G = 0$.

В ходе несамопроизвольного процесса работа выполняется над системой ($A' < 0$), соответственно $\Delta G > 0$. Таким образом, *самопроизвольно осуществляются те процессы, протекание которых сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса.*

Биоэнергетика — это раздел термодинамики, изучающий превращения энергии, теплоты и работы в живых системах. С точки зрения биоэнергетики, **человек — это открытая стационарная система, главным источником энергии для которой служит химическая энергия пищи (99 %).** Энергетические затраты человека обеспечиваются за счет:

- углеводов на 55–60 %;
- жиров на 20–25 %;
- белков на 15–20 %.

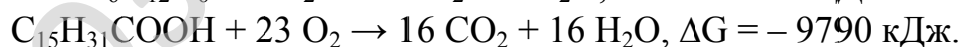
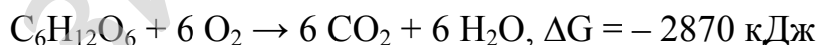
Получаемая энергия расходуется:

- на совершение работы внутренних органов, связанной с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков и т. д.;
- на выполнение внешней работы, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью;
- на нагревание вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи.

Коэффициент полезного действия превращения химической энергии пищи в организме человека составляет $\sim 25\%$. Таким образом, энтропийные потери организма составляют 75% .

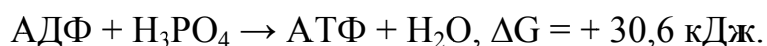
Биохимическими называются химические реакции, протекающие в биосистемах. Они могут быть как **экзергоническими** (самопроизвольными) $\Delta_r G < 0$, так и **эндергоническими** (несамопроизвольными) $\Delta_r G > 0$.

Окисление углеводов и жиров в организме протекает самопроизвольно и сопровождается выделением большого количества энергии:



пальмитиновая к-та

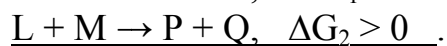
Часть энергии, выделяющаяся при окислении компонентов пищи, накапливается в макроэргических соединениях, таких как АТФ, АДФ, ацетилкофермент А и др. Получение АТФ из АДФ и фосфата описывается уравнением:



Реакция протекает несамопроизвольно, поглощая энергию, выделяющуюся при окислении глюкозы в клетках. Энергия, выделяющаяся при окислении одной молекулы глюкозы, достаточна для синтеза 36 молекул АТФ из АДФ и ортофосфорной кислоты. Такие реакции называются **сопряженными**.

Принцип энергетического сопряжения состоит в следующем: эндергонические реакции протекают за счет энергии экзергонических реакций. Как правило, сопряженные реакции катализируются общим ферментом.

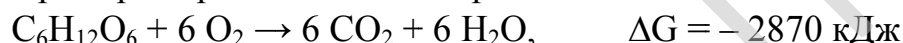
Схема сопряженной реакции:



$$\Delta G_{\text{общ}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$$

Таким образом, обе реакции протекают как единый самопроизвольный процесс.

Пример энергетического сопряжения.



$$\Delta G_{\text{общ}} = -2870 + 1100 = -1770 \text{ кДж.}$$

Приведенные данные позволяют рассчитать КПД клетки:

выделилось 2870 кДж;

аккумулировано 1100 кДж;

энтропийные потери 1770 кДж;

КПД = $1100/2870 = 0,38$ или 38 %.

Таким образом, клетка аккумулирует лишь 38 % химической энергии глюкозы, а оставшиеся 62 % рассеивается в пространстве как теплота.

В современной медицине широко применяются методы биоэнергетической диагностики и терапии. К биоэнергетическим методам лечения относятся: иглотерапия, гирудотерапия (лечение медицинскими пиявками), массаж, упражнения по системе йоги и др.

Химическое равновесие

Химическое равновесие — это такое состояние обратимого процесса, в котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой (рисунок 2).

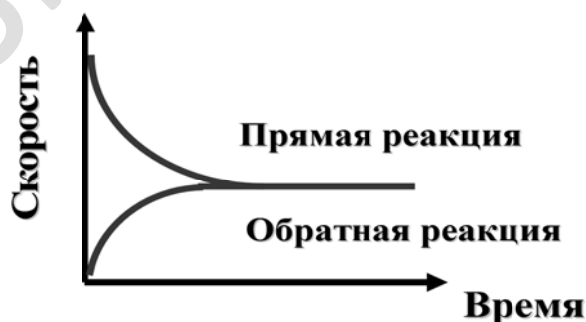


Рисунок 2 — Изменение скорости прямой и обратной реакций в ходе обратимого процесса

Признаком химического равновесия является постоянство во времени концентраций всех веществ, участвующих в процессе. Концентрации ве-

ществ в состоянии химического равновесия называются **равновесными**: $[\bar{A}]$, моль/л.

Кинетическое описание химического равновесия основано на законе действующих масс (Гульдберг — Вааге, 1884): скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторую степень.

Согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{aligned}v_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} [A]^a \cdot [B]^b, \\v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} [C]^c \cdot [D]^d,\end{aligned}$$

где $v_{\text{пр}}$ — скорость прямой реакции; $v_{\text{обр}}$ — скорость обратной реакции; $k_{\text{пр}}$ — константа скорости прямой реакции; $k_{\text{обр}}$ — константа скорости обратной реакции.

В состоянии равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, следовательно можно записать, что:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\bar{C}]^c \cdot [\bar{D}]^d}{[\bar{A}]^a \cdot [\bar{B}]^b},$$

Отношение констант скорости является постоянной величиной, обозначаемой K_c :

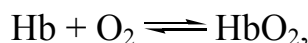
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_c,$$

где K_c — концентрационная константа равновесия.

Таким образом, закон действующих масс для обратимой реакции записывается так:

$$K_c = \frac{[\bar{C}]^c \cdot [\bar{D}]^d}{[\bar{A}]^a \cdot [\bar{B}]^b}.$$

Например, для биохимической реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин:



константа химического равновесия равна:

$$K_c = \frac{[\bar{\text{HbO}}_2]}{[\bar{\text{Hb}}] \cdot [\bar{\text{O}}_2]}.$$

Если в химической реакции участвуют газообразные, жидкие и твердые вещества, то для расчета K_c используют только равновесные концентрации газов.

Например, синтез кристаллической мочевины из углекислого газа и аммиака описывается уравнением:



В равновесии участвуют как газообразные, так и твердые вещества, но концентрацию кристаллической мочевины при составлении уравнения для K_c не учитывают:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{NH}_3]^2}.$$

Если $K \gg 1$, то равновесие смещено вправо, ($v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$); если $K \ll 1$, то равновесие смещено влево ($v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$).

В основе **термодинамического описания обратимого процесса** лежит уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где ΔG — это изменение свободной энергии Гиббса в ходе процесса, а ΔG° — стандартное изменение свободной энергии Гиббса.

В состоянии химического равновесия $\Delta G = 0$, а концентрации веществ А, В, С и D являются равновесными. Соответственно:

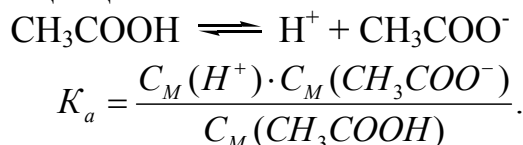
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Отсюда $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$.

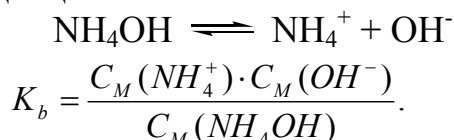
Таким образом, K зависит только от температуры и природы реагирующих веществ.

Частные случаи констант равновесия:

1. Константа диссоциации слабой кислоты :



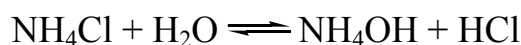
2. Константа диссоциации слабого основания:



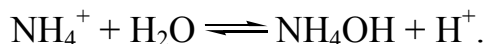
3. Константы гидролиза солей:

- Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой.

Примером такой соли является аммоний хлорид NH_4Cl . Гидролиз соли всегда протекает по иону слабого электролита, в данном случае — по катиону аммония:



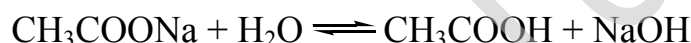
или в ионном виде



Данное равновесие описывается при помощи константы равновесия, называемой константой гидролиза (K_Γ). В соответствии с законом действующих масс K_Γ равна:

$$K_\Gamma = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_w}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

• Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Примером такой соли является натрий ацетат CH_3COONa . Гидролиз соли протекает по аниону уксусной кислоты CH_3COO^- :



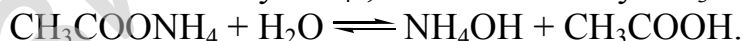
или в ионном виде



В соответствии с законом действующих масс, константа гидролиза данной соли равна:

$$K_\Gamma = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

• Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой. Примером такой соли является аммоний ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ее гидролиз протекает как по катиону NH_4^+ , так и по аниону CH_3COO^- :



В соответствии с законом действующих масс константу гидролиза этой соли можно рассчитать по уравнению:

$$K_\Gamma = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Биологическая роль гидролиза солей заключается в том, что он является одним из факторов, регулирующих кислотность внутренней среды организма.

Гидролиз солей — это частный случай гидролиза вообще. Гидролизу подвергаются не только соли, но и многие органические вещества: сложные эфиры, амиды, алкоголяты и др. Трудно переоценить роль гидролиза в биохимических процессах. Прежде всего, это ферментативный гидролиз, благодаря которому три основных компонента пищи: жиры, белки и угле-

воды расщепляются водой на более мелкие фрагменты в желудочно-кишечном тракте. Без гидролиза не возможно усвоение пищи, так как всасываться в кишечнике способны только относительно небольшие молекулы. Например, усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после их полного гидролиза до моносахаридов.

Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)

Состояние химического равновесия является наиболее энергетически выгодным состоянием обратимого процесса, так как характеризуется минимальным запасом внутренней энергии системы (U_{\min}).

Любой обратимый процесс стремится к равновесию. В 1884 г. французский физико-химик и металлург Ле Шателье сформулировал общий закон смещения химического равновесия.

Принцип Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие (изменив температуру, давление или концентрации веществ), то положение равновесия сместится таким образом, чтобы ослабить внешнее воздействие».

Этот принцип позволяет предсказать качественные изменения в равновесной системе при изменении условий.

Частные случаи принципа Ле Шателье

1. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической, а понижение температуры — в сторону экзотермической реакции.

Рассмотрим влияние температуры на равновесие обратимой биохимической реакции:

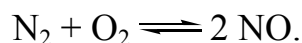


При повышении температуры равновесие смещается влево (кровь отдает кислород тканям), при понижении температуры равновесие смещается вправо (кровь обогащается кислородом).

2. При повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего количества газообразных веществ, а при понижении давления — в сторону их большего количества. Изменение давления не влияет на смещение химического равновесия, если:

- а) в реакции не участвуют газы;
- б) реакция протекает без изменения количества газообразных веществ.

Например:



Используя данный принцип, можно рассмотреть влияние давления на равновесие обратимой реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин.

Венозная кровь поступает в легкие, где испытывает повышенное давление кислорода O_2 . В результате равновесие смещается вправо (кровь

насыщается кислородом). Артериальная кровь, поступающая в ткани, окисляется при пониженном давлении кислорода, в результате чего равновесие смещается влево (кровь отдает кислород тканям).

3) При увеличении концентрации вещества, участвующего в обратимом превращении, равновесие смещается в сторону той реакции, которая протекает с уменьшением концентрации этого вещества (и наоборот).

Например, при увеличении содержания гемоглобина в крови равновесие смещается вправо (ткани обогащаются кислородом). При недостатке гемоглобина (анемия) равновесие смещается влево (больной страдает от кислородной недостаточности).

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

4.1. Термодинамическая система. Термодинамические параметры состояния и термодинамические функции состояния. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Энтальпия.

4.2. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Теплоты образования химических соединений. Стандартные теплоты образования. Теплоты сгорания. Стандартные теплоты сгорания. Калорийность питательных веществ. Термохимия как основа диетологии.

4.3. Характеристики процессов: самопроизвольные и несамопроизвольные; обратимые и необратимые. Второй закон термодинамики: формулировки и математическое выражение (неравенство Клаузиуса). Энтропия. Термодинамическое и статистическое толкование энтропии. Уравнение Больцмана.

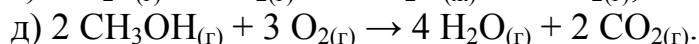
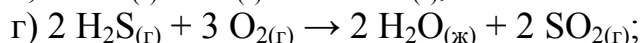
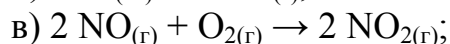
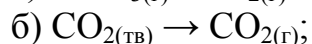
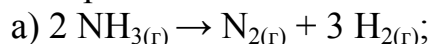
4.4. Свободная энергия Гиббса как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях. Способы расчета $\Delta_r G$.

4.5 Химическое равновесие. Константы равновесия (K_c и K_p). Константы диссоциации слабых кислот и оснований (K_a и K_b), константы гидролиза солей ($K_{гидр.}$), ионное произведение воды (K_w). Связь константы равновесия с изменением стандартной свободной энергии Гиббса (уравнение химического сродства).

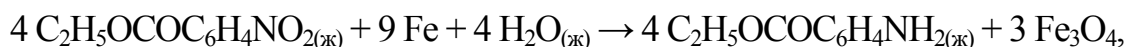
4.6. Принцип смещения химического равновесия Ле Шателье.

Упражнение

Не производя вычислений, установите знак ΔS следующих процессов:



Задача 1. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения этилового эфира аминокислоты (полупродукта при получении анестезина) при стандартных условиях по уравнению реакции:



если известны стандартные теплоты образования участников реакции:

Вещество:	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}(\text{ж})$	-463,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-273,2
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}(\text{ж})$	-1759,0
Fe_3O_4	-1068,0

Задача 2. Теплота сгорания бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ равна 3227,5 кДж/моль. Теплоты образования воды и диоксида углерода при тех же условиях соответственно равны -285,8 и -393,5 кДж/моль. Вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Задача 3: Рассчитайте $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции: $\text{CO}(\text{г}) + 2 \text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$.

Может ли данная реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

Вещество:	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
$\text{CO}(\text{г})$	-110,5	197,4
$\text{H}_2(\text{г})$	0	130,6
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	-238,7	126,7

Задача 4: Недавними измерениями величин ΔH и ΔG для гидролиза АТФ было показано, что при 36 °С и физиологических значениях рН они равны соответственно -4800 и -7000 ккал/моль. Вычислите величину ΔS для тех же условий. Каков смысл того, что ΔS имеет положительное значение?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2(\text{г})$, если теплоты сгорания глюкозы и этилового спирта соответственно равны: -2816 кДж/моль и -1236 кДж/моль.

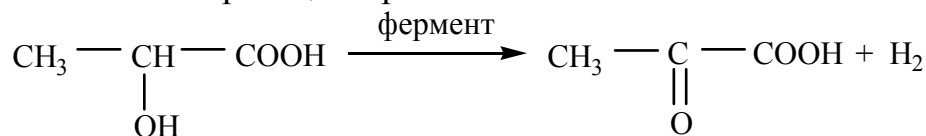
Решение: в соответствии со следствием из закона Гесса тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta_r H = \Delta_{\text{сг}} H(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 2 \cdot \Delta_{\text{сг}} H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -2816 - 2 \cdot (-1236) = -314 \text{ кДж}$$

Данная реакция является экзотермической, т. е. протекает с выделением тепла.

Ответ: тепловой эффект процесса брожения глюкозы равен -314 кДж, реакция экзотермическая.

Пример 2. Дайте заключение о возможности самопроизвольного протекания химической реакции при $T = 298 \text{ К}$:



По следующим данным:

Вещество:	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/ К·моль
$H_3C-CHOH-COOH$ (молочная к-та)	-673	192
$H_3C-CO-COOH$ (пировиноградная к-та)	-586	179
H_2	0	130

Решение: 1. Рассчитаем $\Delta_r H^\circ_{298}$ по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} (H_3C-CO-COOH) - \Delta_f H^\circ_{298} (H_3C-CHOH-COOH) = -586 - (-673) = 87 \text{ кДж} \quad (\text{Реакция эндотермична}).$$

2. Рассчитываем изменение энтропии в ходе химической реакции ($\Delta_r S^\circ_{298}$):

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298} (H_3C-CO-COOH) + S^\circ_{298} (H_2) - S^\circ_{298} (H_3C-CHOH-COOH) = 179 + 130 - 192 = 117 \text{ Дж/К} = 0,117 \text{ кДж/К}.$$

3. Рассчитаем $\Delta_r G^\circ_{298}$ по уравнению: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 87 - 298 \cdot (0,117) = 52 \text{ кДж} (\Delta G > 0).$$

Данная реакция в стандартных условиях протекает несамопроизвольно.

Ответ: Данная реакция в стандартных условиях протекает несамопроизвольно.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А., Лысенкова, А. В. Чернышева, Л. В. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 5

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Изучение свойств растворов дает возможность будущему врачу сформировать представление о многогранной роли растворов и гетерогенных равновесий в жизнедеятельности организма. К важнейшим гетерогенным процессам, протекающим в организме человека, относится формирование костной ткани.

При патологических состояниях организма в различных средах может начаться образование твердой фазы. Например, образование мочевых камней (кальций оксалаты, фосфаты или ураты) при мочекаменной болезни, образование холестериновых отложений, билирубинокислого кальция, кальциноз (отложение кальций карбоната на стенках сосудов) и т. д.

Глубокое понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей в организме человека необходимо будущему врачу для осознанного принятия мер по профилактике и лечению нарушений минерального обмена при различных заболеваниях.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1.1. Растворы, растворимость, термодинамика растворения.

1.2. Растворимость газов в воде. Влияние температуры, давления и растворенных электролитов на растворимость газов. Сравнение растворимости газов в воде и плазме крови. Условия возникновения кессонной болезни.

1.3. Растворимость жидкостей друг в друге. Закон распределения Нернста — Шилова как теоретическая основа экстракции.

1.4. Растворимость твердых веществ в воде. Гетерогенное равновесие «труднорастворимый электролит — его ионы в насыщенном растворе». Константа растворимости. Условия формирования осадка труднорастворимого электролита.

1.5. Гетерогенные равновесия при образовании костной ткани и формировании конкрементов при мочекаменной и желчекаменной болезнях.

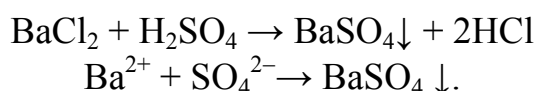
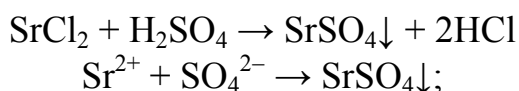
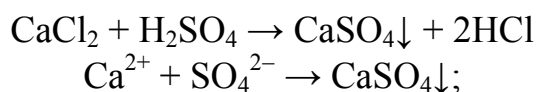
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Получение труднорастворимых сульфатов щелочноземельных металлов и сравнение их растворимости

Оснащение опыта: пробирки, штатив; растворы кальций хлорида, стронций хлорида, барий хлорида, серной кислоты и органический растворитель (ацетон, бензол или толуол).

Серная кислота и все растворимые в воде сульфаты образуют при взаимодействии с растворами солей кальция, стронция и бария белые кристаллические осадки сульфатов:



Методика проведения опыта: внесите в три пробирки по 5–6 капель растворов солей, содержащих ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и добавьте по 2–3 капли раствора серной кислоты в каждую пробирку. Отметьте скорость появления осадков. Пользуясь значениями констант растворимости, объясните, почему осадок BaSO_4 выпадает практически мгновенно, осадок SrSO_4 — спустя некоторое время, а осадок CaSO_4 может выделиться только из концентрированных растворов солей кальция.

Добавьте в пробирку с раствором соли кальция 1–2 капли органического растворителя (бензола, этилового спирта или ацетона). Что наблюдаете? Почему добавление органических растворителей способствует выпадению осадка кальций сульфата?

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения взаимодействия солей кальция, стронция и бария с серной кислотой. Укажите аналитические эффекты выполненных реакций.

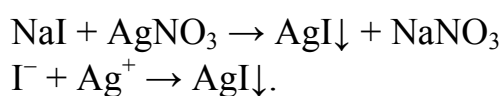
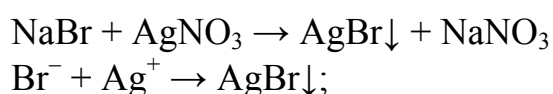
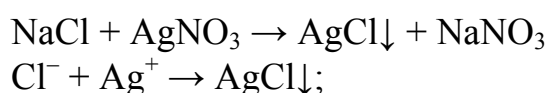
2. Сделайте вывод о растворимости сульфатов кальция, стронция и бария в воде на основании данных о значении K_s .

Лабораторная работа № 2

Получение труднорастворимых галогенидов серебра (I), их отношение к раствору аммиака

Оснащение опыта: пробирки, растворы калий хлорида, натрий бромида, калий иодида, серебро (I) нитрата, водный раствор аммиака.

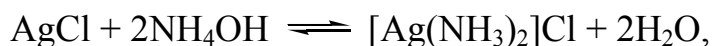
Серебро (I) нитрат образует осадки со всеми галогенид-ионами, кроме фторид-ионов:



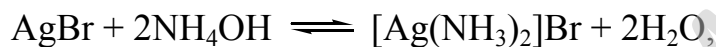
Методика проведения опыта: внесите в три пробирки по 5–6 капель растворов солей, содержащих Cl^- , Br^- , I^- , и добавьте к ним по 2–3 капли раствора AgNO_3 . Отметьте цвет выпавших осадков.

Сравните значения K_S образовавшихся галогенидов и сделайте вывод о том, какой из них является наиболее растворимым, а какой — наименее.

В пробирки с осадками AgCl , AgBr и AgI добавьте избыток раствора аммиака. Что наблюдается? Объясните, почему осадок серебра (I) хлорида хорошо растворяется в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката:



серебро (I) бромид растворяется в аммиаке в незначительной степени:



а серебро (I) иодид практически не растворяется, даже при большом избытке NH_4OH .

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения взаимодействия калий хлорида, натрий бромид, калий иодида с серебро (I) нитратом. Укажите аналитические эффекты выполненных реакций.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия серебро (I) хлорида и серебро (I) бромид с избытком водного раствора аммиака. Сделайте вывод о растворимости серебро (I) галогенидов в воде и аммиаке.

Лабораторная работа № 3

Условия образования осадка труднорастворимого электролита магний карбоната

Оснащение опыта: пробирки, мерные цилиндры, химические стаканы, растворы магний сульфата и натрий карбоната с молярными концентрациями 0,5 моль/л и 0,005 моль/л.

Осадки труднорастворимых электролитов (солей, оснований или кислот) выпадают из насыщенных или пересыщенных растворов. Осадок не формируется только из ненасыщенного раствора. Для бинарных труднорастворимых электролитов выполняются следующие условия:

- в насыщенном растворе $[\text{A}^+]\cdot[\text{B}^-] = K_S$;
- в пересыщенном растворе $[\text{A}^+]\cdot[\text{B}^-] > K_S$;
- в ненасыщенном растворе $[\text{A}^+]\cdot[\text{B}^-] < K_S$,

где K_S — константа растворимости труднорастворимого электролита.

Чем меньше K_S , тем ниже растворимость и легче формируется осадок труднорастворимого вещества.

Методика проведения опыта: внесите в пробирку 5 мл 0,5 М раствора магний сульфата и добавьте 5 мл 0,5 М раствора натрий карбоната. Что наблюдаете? Отметьте цвет выпавшего осадка. Рассчитайте произведение

концентраций ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-} в полученном растворе. Сравните результат вычисления со значением константы растворимости $MgCO_3$ и сделайте вывод о характере приготовленного раствора (ненасыщенный, насыщенный или пересыщенный).

Внесите в пробирку по 5 мл 0,005 М растворов магний сульфата и натрий карбоната. Что наблюдаете? Выполните соответствующий расчет и сделайте вывод о возможности выпадения осадка $MgCO_3$ при сливании равных объемом 0,005 М растворов указанных солей.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Напишите молекулярное и молекулярно-ионное уравнение взаимодействия магний сульфата и натрий карбоната. Отметьте цвет выпавшего осадка.

2. Приведите расчеты произведения концентраций ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-} в растворах, полученных при сливании равных объемов растворов $MgSO_4$ и Na_2CO_3 разной концентрации. Сделайте вывод о характере приготовленных растворов и возможности формирования в них осадка труднорастворимого $MgCO_3$. Совпадают ли теоретические расчеты с экспериментальными данными?

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Растворы — это гомогенные, устойчивые системы переменного состава, состоящие как минимум из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества.

Классифицировать растворы можно по различным признакам:

а) по агрегатному состоянию; б) по размеру частиц растворенного вещества; в) по степени насыщенности.

Растворение — это самопроизвольный обратимый физико-химический процесс, включающий 3 основные стадии:

1) стадия атомизации — разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества; процесс эндотермический ($\Delta_{ат} H > 0$);

2) стадия сольватации (гидратации) — образование сольватных (гидратных) оболочек вокруг частиц растворенного вещества; процесс экзотермический ($\Delta_{сол} H < 0$);

3) стадия диффузии — равномерное распределение растворенного вещества по всему объему раствора ($\Delta_{диф} H \approx 0$).

Таким образом, теплота растворения ($\Delta_p H$) является величиной интегральной:

$$\Delta_p H = \Delta_{ат} H + \Delta_{сол} H + \Delta_{диф} H,$$

где $\Delta_p H$ — тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.

Как любой обратимый процесс, растворение доходит до состояния равновесия, когда количество частиц, мигрирующих из растворяемого ве-

щества в раствор, равно количеству частиц, перемещающихся из раствора в растворимое вещество; т. е. скорость процесса растворения равна скорости кристаллизации. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворимого вещества, называется **насыщенным**.

Раствор, содержащий меньше растворенного вещества, чем насыщенный, называется ненасыщенным. Раствор, содержащий больше растворенного вещества, чем насыщенный, называется пересыщенным. Пересыщенные растворы неустойчивы.

Растворимость (S) — это способность вещества растворяться в данном растворителе. **Растворимость равна содержанию растворенного вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.**

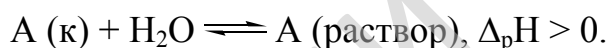
К важнейшим факторам, влияющим на растворимость, относят:

1) природу веществ: «**Подобное растворяется в подобном**». Поэтому полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества — в неполярных растворителях;

2) температуру;

3) давление (только для газообразных веществ).

Растворение твердых веществ описывается схемой:



Если растворяется труднорастворимый электролит (соль, основание или кислота), то гетерогенное равновесие между твердым веществом и его ионами в насыщенном растворе можно представить схемой:



Данное равновесие характеризуется при помощи константы растворимости K_s , являющейся константой гетерогенного равновесия:

$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m.$$

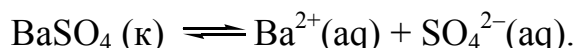
Для бинарных электролитов $n = m = 1$, следовательно

$$K_s = [A^+] \cdot [B^-].$$

Соответственно:

$$S^2 = K_s, \text{ и } S = \sqrt{K_s}.$$

Например, при растворении в воде труднорастворимой соли $BaSO_4$ между осадком и раствором устанавливается равновесие, описываемое схемой:



$$K_s = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

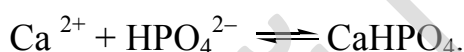
соответственно

$$S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

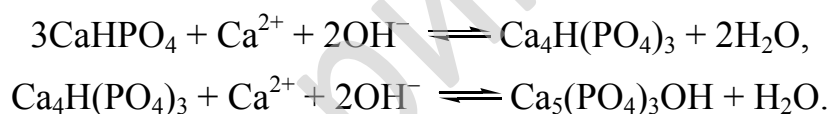
Чем меньше K_s , тем ниже растворимость вещества и легче формируется осадок труднорастворимого электролита. Условие образования осадка труднорастворимого электролита можно сформулировать следующим образом: в насыщенном растворе $[A^+]\cdot[B^-] = K_s$, а в пересыщенном — $[A^+]\cdot[B^-] > K_s$.

Одним из наиболее важных гетерогенных процессов *in vivo* является образование костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является кальций гидроксофосфат (гидроксоапатит) $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Процесс формирования костной ткани можно представить следующим образом. В крови при $pH = 7,4$ в приблизительно равных количествах находятся анионы HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$, а также катионы Ca^{2+} . После сравнения констант растворимости $CaHPO_4$ ($K_s = 2,7 \cdot 10^{-7}$) и $Ca(H_2PO_4)_2$ ($K_s = 1 \cdot 10^{-3}$) становится очевидным, что менее растворимой является соль $CaHPO_4$. Вследствие этого именно $CaHPO_4$ образуется на первой стадии формирования костной ткани:



Дальнейшее формирование гидроксоапатита протекает в соответствии с уравнениями:



Константа растворимости гидроксоапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ очень мала ($K_s = 10^{-58}$), что свидетельствует о высокой устойчивости костной ткани.

При избытке ионов Ca^{2+} в крови равновесие смещается вправо, и наблюдается обызвествление костей. При недостатке Ca^{2+} равновесие смещается влево, происходит разрушение костной ткани. У детей это приводит к **рахиту**, у взрослых развивается **остеопороз**.

При недостатке кальция в костной ткани его место могут занять ближайшие электронные аналоги: бериллий и стронций. Их накопление вызывает соответственно **бериллиевый и стронциевый рахит** (повышенная ломкость и хрупкость костей).

Растворение газов в воде можно представить схемой:



В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры данное равновесие смещается влево, т. е. растворимость уменьшается, а при понижении температуры — вправо, растворимость увеличивается. В таблице 11 показано влияние температуры на растворимость некоторых газов в воде.

Таблица 11 — Растворимость газов (л/л H₂O) при p = 1 атм.

Газ	Температура, °С		
	0	20	100
N ₂	0,0235	0,0154	0,0095
O ₂	0,0489	0,0310	0,0172
NH ₃	1150	690	95

Зависимость растворимости газа от давления описывается уравнением Генри (1803 г.):

$$S = k \cdot p,$$

где k — константа Генри; p — давление газа над раствором.

Уравнение Генри позволяет вскрыть причины возникновения **кессонной болезни**. Она возникает у водолазов, летчиков и представителей других профессий, которые по роду деятельности быстро переходят из среды с высоким давлением в среду с низким давлением.

В период пребывания человека в среде с высоким давлением его кровь и ткани насыщаются азотом (N₂) и частично углекислым газом (CO₂). При быстром переходе человека в среду с низким давлением происходит выделение избыточных количеств растворенных газов, которые не успевают диффундировать через легкие и образуют газовые пробки в тканях и кровеносных сосудах. Это приводит к закупорке и разрыву кровеносных капилляров, накоплению пузырьков газа в подкожной жировой клетчатке, в суставах, в костном мозге. В тяжелых случаях кессонная болезнь может привести к гибели человека.

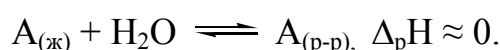
На растворимость газов влияет присутствие электролитов в растворе. Эта зависимость описывается уравнением Сеченова:

$$S = S_0 \cdot e^{-kc},$$

где S и S_0 — растворимость газа в растворе электролита и чистой воде; c — концентрация электролита; k — константа Сеченова.

Из уравнения следует, что чем выше концентрация электролита в растворе, тем ниже растворимость газов. Поэтому растворимость газов в воде больше, чем в плазме.

Растворение жидкости в воде можно представить схемой:



Основной стадией растворения жидкости в жидкости является диффузия, скорость которой возрастает с увеличением температуры. Соответственно, взаимная растворимость жидкостей усиливается с ростом температуры.

Различают три типа жидкостей:

а) неограниченно растворимые друг в друге: H₂SO₄ / H₂O, C₂H₅OH / H₂O;

б) ограниченно растворимые: C_6H_6 / H_2O ;

в) абсолютно нерастворимые: Hg / H_2O .

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей добавить третий компонент, то отношение его концентраций в каждой жидкости есть величина постоянная при данной температуре (**закон распределения Нернста — Шилова**). Закон Нернста — Шилова — теоретическая основа экстракции, одного из способов разделения смесей.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

4.1. Растворы, растворимость, термодинамика растворения.

4.2. Растворимость газов в воде. Влияние температуры, давления и растворенных электролитов на растворимость газов. Сравнение растворимости газов в воде и плазме крови. Условия возникновения кессонной болезни.

4.3. Растворимость жидкостей друг в друге. Закон распределения Нернста — Шилова как теоретическая основа экстракции.

4.4. Растворимость твердых веществ в воде. Гетерогенное равновесие «труднорастворимый электролит — его ионы в насыщенном растворе». Константа растворимости. Условия формирования осадка труднорастворимого электролита.

4.5. Гетерогенные равновесия при образовании костной ткани и появлении конкрементов при мочекаменной болезни.

Задача 1. Рассчитайте концентрацию катионов тяжелых металлов в их насыщенных растворах в моль/л и г/л при температуре 298 К?

а) $AgCN$, $K_S = 1,1 \cdot 10^{-12}$;

б) AgI , $K_S = 8,3 \cdot 10^{-17}$;

в) $BaCO_3$, $K_S = 5,1 \cdot 10^{-9}$;

г) PbS , $K_S = 2,5 \cdot 10^{-27}$.

Задача 2. К раствору $AgNO_3$ с молярной концентрацией 0,005 М добавили равный объем раствора KNO_2 с молярной концентрацией 0,001 М. Выпадет ли осадок труднорастворимой соли $AgNO_2$ из приготовленного раствора? $K_S(AgNO_2) = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

Задача 3. Рассчитайте растворимость $BaCO_3$ (в г/л) в воде, если известно, что константа растворимости данной соли составляет $5,1 \cdot 10^{-9}$. Сравните растворимость $BaCO_3$ в воде и в растворе Na_2CO_3 .

Задача 4. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ — это ядовитое вещество, присутствующее во многих растениях, включая шпинат. Кальций оксалат является трудно растворимой солью ($K_S = 3,0 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С), являющейся одним из компонентов почечных конкрементов, образующихся в почках при мочекаменной болезни. Рассчитайте растворимость CaC_2O_4 в воде (моль/л и г/л).

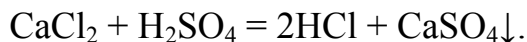
Ответ: $5,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

$7,01 \cdot 10^{-3}$ г/л.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Будет ли образовываться осадок кальций сульфата, если к раствору, содержащему 0,02 М кальций хлорида, прибавить равный объем раствора серной кислоты с концентрацией 0,2 М?

Решение:



Осадки труднорастворимых электролитов (солей, оснований или кислот) выпадают из насыщенных или пересыщенных растворов. Условием выпадения осадка является соотношение:

в насыщенном растворе: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_S$;

в пересыщенном растворе: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > K_S$;

где $K_S(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$ (*приложение К*).

Таким образом, для того, чтобы выпал осадок CaSO_4 , произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} должно быть больше или равно константе растворимости соли. Рассчитаем концентрацию указанных ионов в растворе:

$$C_M(\text{Ca}^{2+}) = C_M(\text{CaCl}_2) = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$C_M(\text{SO}_4^{2-}) = C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/л}.$$

В результате смешивания двух равных объемов растворов объем полученного раствора увеличился в 2 раза, а концентрация каждого вещества в 2 раза уменьшилась. Новые концентрации ионов после смешивания растворов CaCl_2 и H_2SO_4 составили:

$$C_M(\text{Ca}^{2+})' = 0,02/2 = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$C_M(\text{SO}_4^{2-})' = 0,2/2 = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равно:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ или } 1 \cdot 10^{-3}.$$

Сравним найденное произведение концентраций с $K_S(\text{CaSO}_4)$:

$$1 \cdot 10^{-3} > 9,1 \cdot 10^{-6}.$$

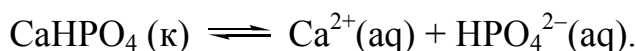
Таким образом, полученный раствор является пересыщенным и осадок CaSO_4 выпадает.

Ответ: осадок кальций сульфата будет выпадать.

Пример 2. Какова концентрация (моль/л и г/л) ионов кальция Ca^{2+} в насыщенном растворе CaHPO_4 ?

Решение:

Гетерогенное равновесие, которое устанавливается в растворе труднорастворимого электролита, описывается схемой:



Согласно справочным данным, $K_S(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ (*приложение К*).

$$K_S(\text{CaHPO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}].$$

В насыщенном растворе $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}]$, т. е. $K_S(\text{CaHPO}_4) = [\text{Ca}^{2+}]^2$.

Отсюда:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_S}.$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Ca}^{2+}), \text{ г/л} = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 40 = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}.$$

Ответ: концентрация ионов кальция в насыщенном растворе CaHPO_4 составляет $5,19 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $2,08 \cdot 10^{-2}$ г/л.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А., Лысенкова, А. В. Чернышева, Л. В. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 6

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Коллигативные свойства растворов играют большую роль в поддержании организмом постоянства внутренних сред — обязательное условие его нормального функционирования. Осмотические явления, протекающие в организме, во многом определяют особенности водно-солевого обмена, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных пространств. Обилие воды необходимо для нормального протекания многообразных физических и химических процессов, таких как гидратация и диссоциация веществ, реакции гидролиза, окисления и т. д.

Знание законов Рауля и закономерностей протекания процессов осмоса и диффузии позволяет понять:

- физико-химические процессы, лежащие в основе распределения жидкости между клетками и межклеточными структурами, сосудами и внесосудистым пространством;
- явления тургора клеток, их гемолиз и плазмолиз;
- принципы подбора компонентов для создания физиологических растворов, кровезаменителей;
- фармакологическое действие некоторых лекарственных препаратов;
- особенности использования гипертонических растворов в медицинской практике.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1.1. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.

- а) понижение давления пара над раствором — первый Закон Рауля;
- б) криоскопический закон Рауля;
- в) эбулиоскопический закон Рауля;
- г) осмос и осмотическое давление.

1.2. Понятие о гипо-, гипер- и изотонических растворах. Их применение в медицине.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение молярной массы лекарственного вещества (неэлектролита) криоскопическим методом

Оснащение опыта: кристаллизатор, стакан на 200–250 мл, мерные цилиндры на 25 мл и 50 мл, термометр с делениями на 0,1–0,2 °С, мешалка, металлический штатив, охлаждающая смесь, раствор глюкозы.

Методика проведения опыта: Определение молярной массы вещества по понижению температуры замерзания его раствора по сравнению с чи-

стым растворителем выполняется с помощью криоскопа. Схема упрощенного криоскопа представлена на рисунке 3.

Приготовьте в кристаллизаторе (1) охлаждающую смесь из мелких кусочков льда и поваренной соли. Температура охлаждающей смеси не должна опускаться ниже $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

С помощью мерного цилиндра отмерьте 25 мл раствора глюкозы с известной массовой долей (плотность раствора считать равной 1 г/мл). Перелейте в химический стакан (2) на 50–100 мл отмеренный раствор глюкозы. Поместите стакан с раствором глюкозы в охлаждающую смесь. Термометр (4) с делениями $0,1\text{--}0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ закрепите в лапке штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик с ртутью был погружен в раствор.

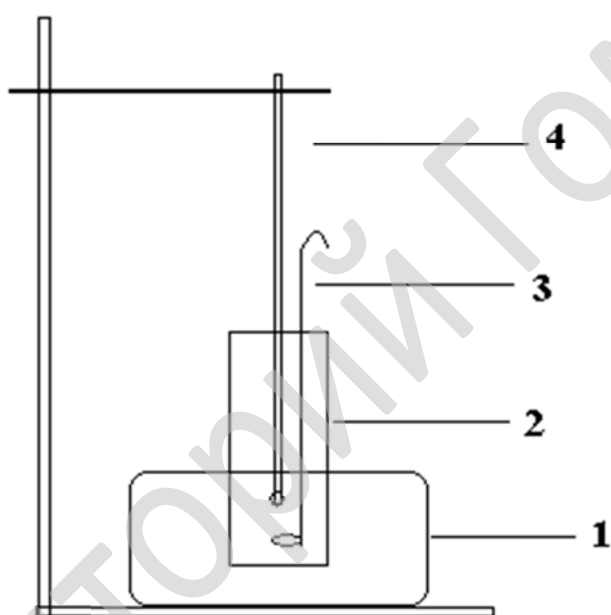


Рисунок 3 — Упрощенный криоскоп:

1 — кристаллизатор; 2 — стакан; 3 — мешалка; 4 — термометр

Наблюдайте за понижением температуры раствора в химическом стакане, перемешивая раствор при помощи мешалки (3). Отметьте температуру появления первых кристаллов льда (t_2), являющуюся температурой замерзания раствора в условиях данного опыта.

Запись экспериментальных данных

Масса раствора глюкозы	m
Масса глюкозы в растворе	m_1
Масса воды (растворителя)	m_2
Температура замерзания воды, $^{\circ}\text{C}$	t_1 ($t_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Температура замерзания раствора, $^{\circ}\text{C}$	t_2
Понижение температуры замерзания, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta t_{\text{зам}} = t_1 - t_2$.

Используя математическое выражение криоскопического закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \frac{m_{\text{гл}} \cdot 1000}{M_{\text{эл}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})},$$

рассчитайте молярную массу глюкозы. Криоскопическая константа воды $K = 1,86$. Зная, что истинное значение молярной массы глюкозы 180 г/моль , рассчитайте абсолютную и относительную ошибки определения по уравнениям:

$$D = M_{\text{экс.}} - M_{\text{ист.}},$$

$$D_0 = \frac{D}{M_{\text{ист.}}} \cdot 100\%,$$

где D — абсолютная ошибка; D_0 — относительная ошибка; $M_{\text{экс.}}$ и $M_{\text{ист.}}$ — соответственно, экспериментальное и истинное значение молярной массы глюкозы.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Приведите схематический рисунок криоскопа.
2. Запишите экспериментальные данные опыта.
3. Приведите расчет молярной массы глюкозы по экспериментальным данным.
4. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки опыта.

Лабораторная работа № 2

Определение изотонического коэффициента и кажущейся степени диссоциации натрий хлорида криоскопическим методом

Методика проведения опыта. Соберите криоскоп (рисунок 3), описание которого приведено выше. С помощью мерного цилиндра отмерьте 25 мл раствора натрий хлорида с известной массовой долей (плотность раствора принять равной 1 г/мл). Перелейте в химический стакан (2) на 50–100 мл отмеренный раствор натрий хлорида. Термометр (4) с делениями $0,1\text{--}0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ закрепите в лапке штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик с ртутью был погружен в раствор.

Наблюдайте за понижением температуры раствора в химическом стакане, перемешивая раствор при помощи мешалки (3). Отметьте температуру появления первых кристаллов льда (t_2), являющуюся температурой замерзания исследуемого раствора в условиях данного опыта.

Запись экспериментальных данных

Масса раствора натрий хлорида	m
Масса натрий хлорида	m_1
Масса воды	m_2
Температура замерзания воды, $^\circ\text{C}$	$t_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$
Температура замерзания раствора, $^\circ\text{C}$	t_2
Понижение температуры раствора, $^\circ\text{C}$	$\Delta t_{\text{зам}} = t_1 - t_2$

Определите изотонический коэффициент Вант-Гоффа по уравнению:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{эксп.}}}{\Delta t_{\text{теор.}}}$$

$\Delta t_{\text{теор.}}$ рассчитывается по уравнению:

$$\Delta t_{\text{теор.}} = 1,86 \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации натрия хлорида по уравнению:

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где n — число частиц, на которое распадается электролит (для NaCl $n = 2$).

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Запишите экспериментальные данные опыта.
2. Приведите расчет изотонического коэффициента Вант-Гоффа и кажущейся степени диссоциации натрия хлорида.
3. Сделайте вывод, для чего ответьте на следующие вопросы: (а) чему равна истинная степень диссоциации натрия хлорида; (б) почему кажущаяся степень диссоциации значительно меньше истинной?

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Коллигативными (общими) называются свойства растворов, зависящие только от их концентрации, точнее от соотношения числа частиц растворителя и растворенного вещества. Коллигативные свойства не зависят от природы веществ.

Важнейшими коллигативными свойствами растворов являются:

- 1) понижение давления пара над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора;
- 3) понижение температуры замерзания раствора;
- 4) осмос и осмотическое давление.

Первый закон Рауля: *давление пара над раствором нелетучего вещества меньше давления пара над чистым растворителем.* Это явление объясняется тем, что нелетучее растворенное вещество связывает часть молекул растворителя в виде сольватов (гидратов), тормозя процесс испарения.

Математическое описание первого закона Рауля для бинарной системы, состоящей из растворителя и растворенного вещества, представлено уравнениями:

а) для неэлектролитов

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu(\text{в} - \text{во})}{\nu(\text{в} - \text{во}) + \nu(\text{р} - \text{ль})};$$

б) для электролитов

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i \cdot \nu(B - BO)}{i \cdot \nu(B - BO) + \nu(p - ль)},$$

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы; P — давление пара над раствором нелетучего вещества; P_0 — давление пара над чистым растворителем; $P_0 - P$ — понижение давления пара над раствором; $\nu(B - BO)$ — химическое количество растворенного вещества, моль; $\nu(p - ль)$ — химическое количество растворителя, моль.

Таким образом, **относительное понижение давления пара над раствором нелетучего вещества равно мольной (молярной) доле растворенного вещества.**

Эбулиоскопический закон Рауля: *раствор нелетучего вещества кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.* Температура кипения ($T_{кип}$) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно атмосферному давлению. Математическое выражение эбулиоскопического закона для бинарной системы представлено уравнениями:

а) для неэлектролитов: $\Delta T_{кип} = E \cdot C_m$,

$$\text{где } C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), г};$$

б) для электролитов: $\Delta T_{кип} = i \cdot E \cdot C_m$,

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

$\Delta T_{кип} = T_{кип}(p-p) - T_{кип}(p-ль)$ — повышение температуры кипения раствора;

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

E — эбулиоскопическая константа растворителя $E(H_2O) = 0,52$.

Криоскопический закон Рауля: *раствор нелетучего вещества замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель.* Температура замерзания ($T_{зам}$) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению над твердым растворителем.

Математическое выражение криоскопического закона:

а) для неэлектролитов: $\Delta T_{зам} = K \cdot C_m$;

б) для электролитов: $\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot C_m$,

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы; $\Delta T_{зам} = T_{зам}(p-ль) - T_{зам}(p-p)$ — понижение температуры замерзания раствора; K — криоскопическая константа растворителя, $K(H_2O) = 1,86$; C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг.

Для плазмы крови человека $\Delta T_{зам} = 0,56^\circ$, а для плазмы животных $\Delta T_{зам} = 0,58^\circ$.

Таким образом, **повышение температуры кипения раствора или понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально молярной концентрации.**

Эбулиоскопия и криоскопия — это методы, позволяющие экспериментально определить молярные массы растворенных веществ, а также некоторые другие характеристики растворов. Определение молярной массы лекарственных препаратов криоскопическим методом широко применяется в фармакопейных анализах.

Осмоз — это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из разбавленного раствора в более концентрированный. Движущей силой осмоса является стремление к выравниванию концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны. Процесс протекает самопроизвольно и сопровождается увеличением энтропии. Пределом его протекания является состояние равновесия.

Давление, которое оказывает растворитель на мембрану, называется **осмотическим давлением** ($P_{осм}$). Осмотическое давление описывается **уравнением Вант-Гоффа**:

а) для неэлектролитов: $P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T$;

б) для электролитов: $P_{осм} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$,

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы; $P_{осм}$ — осмотическое давление, кПа; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К; T — абсолютная температура, К; C_M — молярная концентрация раствора, моль/л.

Давление плазмы в норме составляет 740–780 кПа (37 °С) или 7,7 атм. Следует помнить, что **1 атм = 101,3 кПа**.

В медицинской практике используют растворы, **изоосмотичные** с кровью (физиологические растворы). Например, NaCl (0,9 %), глюкоза (4,5 %). Введение физиологических растворов в кровь, спинномозговую жидкость и другие биологические жидкости человека не вызывает осмотического конфликта.

При введении гипотонического раствора ($P_{осм} < 740$ кПа) в кровяное русло наблюдается **набухание эритроцитов вплоть до разрыва клеточной оболочки (гемолиз)**. Начальная стадия гемолиза наблюдается при падении осмотического давления до 360–400 кПа, а полный гемолиз происходит при понижении давления до 260–300 кПа. **Гипотонические растворы в медицинской практике не получили применения!**

Плазмолиз (сморщивание эритроцитов) имеет место при введении в кровяное русло гипертонического раствора ($P_{осм} > 780$ кПа). Тем не менее, гипертонические растворы находят применение в медицине. Например, 10 %-ный раствор NaCl используется для лечения гнойных ран; 25 %-ный раствор MgSO₄ применяется как гипотензивное средство; различные гипертонические растворы используются для лечения глаукомы.

Важной характеристикой растворов, применяемых для внутривенных инъекций, является их **осмолярность** и **осмоляльность**. Они характеризуют содержание частиц, не способных диффундировать через клеточную мембрану.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

4.1. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.

4.2. Понятие о гипо-, гипер- и изотонических растворах. Их применение в медицине.

Задача 1. Рассчитайте молярную массу витамина С, если известно, что его раствор, содержащий 22,0 г витамина в 100 г воды, замерзает при температуре $-2,33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ответ: 175,6 г/моль

Задача 2. Кровь рыб изотонична морской воде; она замерзает при температуре $-2,30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте осмотическое давление крови при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ответ: 2961 кПа

Задача 3. Осмотическое давление плазмы крови человека равно 7,7 атм. при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Какую навеску сахарозы следует взять для приготовления 0,5 л раствора, изотоничного крови?

Ответ: 51,8 г

Задача 4. Изотонический коэффициент водного раствора соляной кислоты равен 1,66 ($\omega = 6,8\%$). Вычислите температуру замерзания этого раствора.

Ответ: $-6,17\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Что произойдет с эритроцитами при 310 К в 2 %-ном растворе глюкозы ($\rho = 1,006\text{ г/мл}$)?

Решение:

Молярную концентрацию раствора глюкозы находим по формуле:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega(\%) \cdot \rho}{M(\text{вещества})}$$

Подставим численные значения и рассчитаем молярную концентрацию глюкозы:

$$C_M(\text{глюкозы}) = \frac{10 \cdot 2\% \cdot 1,006}{180} = 0,11\text{ М}$$

По уравнению Вант-Гоффа: $P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$.

Рассчитаем осмотическое давление данного раствора:

$$P_{\text{осм}} = 0,11 \cdot 8,31 \cdot 310 = 283,37\text{ кПа}$$

Ответ: $P_{\text{осм}}$ 2 %-ного раствора глюкозы меньше осмотического давления крови, поэтому с эритроцитами в таком растворе произойдет гемолиз — эритроциты за счет осмоса набухают и разрушаются (лопаются).

Пример 2. Вычислите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 6,47 г нафталина (C_{10}H_8) в 90 г бензола (C_6H_6) при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление насыщенного пара над бензолом при данной температуре 9953,82 Па.

Решение:

Согласно первому закону Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu(B - \nu_0)}{\nu(B - \nu_0) + \nu(p - \text{ль})}$$

Рассчитаем количество вещества бензола и нафталина по формуле:

$$\nu(C_{10}H_8) = \frac{6,4}{128} = 0,05 \text{ моль}; \quad \nu(C_6H_6) = \frac{90}{78} = 1,15 \text{ моль}; \quad \nu = \frac{m}{M}$$

Подставим найденные значения в формулу закона Рауля:

$$\frac{9953,82 - P}{9953,82} = \frac{0,05}{0,05 + 1,15}$$

$$\frac{9953,82 - P}{9953,82} = 0,042$$

$$P = 9535,76 \text{ Па}$$

Ответ: давление насыщенного пара над раствором равно 9535,76 Па.

Пример 3. Вычислите температуру кипения водного раствора натрия хлорида с массовой долей равной 10 %. Считать, что степень диссоциации соли равна 95 %.

Решение:

Повышение температуры кипения раствора электролита можно рассчитывать по формуле:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m, \text{ где } C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), \text{ г}}$$

Значение E для растворителя возьмем в справочнике (**приложение 3**):

$$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52^\circ \cdot \text{кг/моль}.$$

Отсюда:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), \text{ г}}$$

Рассчитаем массы соли и воды.

Для этого примем $m(\text{раствора}) = 100 \text{ г}$, тогда

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaCl})$$

$$m(\text{NaCl}) = 100 \cdot 0,1 = 10 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{NaCl})$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 10 = 90 \text{ г}.$$

Рассчитаем изотонический коэффициент по формуле:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где n — число ионов, на которые диссоциирует NaCl.

Диссоциация соли может быть представлена как:



Из уравнения диссоциации видно, что в растворе соли образуется два типа ионов. Теперь рассчитаем изотонический коэффициент:

$$0,95 = \frac{i-1}{2-1}.$$

Отсюда: $i = 1,95$.

Подставим все значения в формулу для расчета $\Delta T_{\text{кип}}$:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 1,95 \cdot 0,52 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{58,5 \cdot 90} = 1,93^\circ$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-ра NaCl}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ля H}_2\text{O}).$$

Отсюда:

$$T_{\text{кип}}(\text{р-ра NaCl}) = \Delta T_{\text{кип}} + T_{\text{кип}}(\text{р-ля H}_2\text{O})$$

$$T_{\text{кип}}(\text{р-ра NaCl}) = 1,93^\circ + 100^\circ \text{C} = 101,93^\circ \text{C}$$

Ответ: температура кипения 10 % раствора натрия хлорида $101,93^\circ \text{C}$.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 7

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КРОВИ

Поддержание кислотно-основного и электролитного равновесия в тканях, биологических жидкостях крайне важно для нормального функционирования организма. Изменение электролитного состава приводит к изменению реакции среды биологических жидкостей. Во-первых, ионы H^+ оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения. Во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН (например, фермент пепсин, участвующий в расщеплении пищи в желудке, активен только при рН = 1,5). В-третьих, даже небольшие изменения концентрации катионов H^+ ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях. Поддержание постоянной кислотности крови и тканевых жидкостей регулируется с помощью нескольких буферных систем. Одним из способов диагностики заболеваний является определение рН желудочного сока, крови, мочи.

Различают физиологические и физико-химические механизмы регуляции кислотно-основного равновесия в организме. В основе физиологических механизмов регуляции лежат процессы метаболизма, дыхания и мочеиспускания, которые изучаются в курсах биохимии, нормальной и патологической физиологии.

К физико-химическим механизмам поддержания кислотно-основного и электролитного гомеостаза в крови и тканевых жидкостях относятся буферные системы, которые представлены буферными системами крови, клеток и внеклеточных пространств тканей.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 1.1. Кислотно-основное равновесие в растворах.
- 1.2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель и методы его определения.
- 1.3. Буферные системы: определение, классификация и механизм действия. Расчет рН буферных систем.
- 1.4. Определение буферной емкости системы. От каких факторов она зависит?
- 1.5. Буферные системы крови. Механизм кислотно-щелочного равновесия в организме человека.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение pH биологических жидкостей потенциометрическим методом

Определите приблизительное значение pH предложенных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Для этого погрузите полоску индикаторной бумаги в исследуемый раствор и сравните окраску со стандартной шкалой. Занесите данные в таблицу 15.

Затем определите значение pH тех же растворов при помощи pH-метра, используя стеклянный электрод с водородной функцией как измерительный. Рассчитайте концентрацию ионов водорода по формуле: $[H^+] = 10^{-pH}$. Результаты занесите в таблицу 12.

Таблица 12 — Определение pH биологических жидкостей потенциометрическим методом

Исследуемый раствор	Водопроводная вода	Произвольное подкисление	Произвольное подщелачивание	Контрольный раствор
№ пробирки	1	2	3	4
pH, измеренный универсальной индикаторной бумагой				
pH, измеренный потенциометрическим методом				
Концентрация ионов водорода $[H^+]$, определенная потенциометрическим методом, моль/л				

Лабораторная работа № 2

Приготовление буферных растворов

Приготовьте ацетатный буферный раствор по прилагаемой схеме в таблице 13.

Таблица 13 — Приготовление буферных растворов

Номер буферного раствора	1	2	3
Число мл 0,1 н. CH_3COOH	9,0	5	1,0
Число мл 0,1 н. CH_3COONa	1,0	5	9,0
pH опытное			
pH вычисленное			

Определите для каждого буферного раствора pH опытным путем и рассчитайте значения pH по формуле:

$$pH = pK_a - \lg \frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{соли}}}, \text{ где отношение концентраций можно заменить от}$$

ношением объемов, т. к. в данном случае C_n кислоты и соли одинаковы. Данные внесите в таблицу 13.

Лабораторная работа № 3

Определение буферной емкости раствора

Проверьте буферное действие приготовленных ацетатных буферных растворов:

1. При разбавлении водой: в две пробирки налейте по 2 мл буферного раствора № 2. Затем в первую пробирку добавьте 2 мл, а во вторую — 4 мл воды. Растворы перемешайте и определите рН. Результаты занесите в таблицу 14.

Таблица 14 — Определение буферной емкости

Разведение раствора	Исходный р-р № 2	2 мл раствора № 2 + 2 мл воды	2 мл раствора № 2 + 4 мл воды
рН			

2. При добавлении кислоты: налейте в одну пробирку 2 мл буферного раствора № 3, а в другую — 2 мл воды и определите рН. Затем добавьте в обе пробирки по 2 капли 0,1 н. HCl, перемешайте и снова определите рН. Результаты занесите в таблицу 15.

Таблица 15 — Значение рН растворов после добавления кислоты

Системы	Исходное значение	рН после добавл. HCl
Буферный р-р № 3		
H ₂ O		

3. Определите буферную емкость двух ацетатных буферных растворов по отношению к щелочи. Для этого в колбах приготовьте две буферные смеси из 0,1 н. CH₃COOH и 0,1 н. CH₃COONa. Состав первой буферной системы:

$$\frac{\text{соль}}{\text{кислота}} = \frac{3\text{мл}}{7\text{мл}}, \text{ а другой } \frac{\text{соль}}{\text{кислота}} = \frac{7\text{мл}}{3\text{мл}}.$$

Рассчитайте первоначальное значение рН₀ каждого буферного раствора по формуле:

$$\text{pH}_0 = \text{pK}_a - \lg \frac{V[\text{кислоты}]}{V[\text{соли}]}, \text{ где отношение концентраций можно заменить от-}$$

ношением объемов, т. к. в данном случае C_н кислоты и соли одинаковы.

Титруйте каждую смесь 0,1 н. NaOH с индикатором фенолфталеином (4 капли) до появления розового окрашивания, которое соответствует рН = 8,5. Буферную емкость рассчитайте следующим образом: если на титрование 10 мл буферного раствора пошло A мл щелочи, нормальная концентрация которой C_н, то на титрование одного литра должно пойти:

$$\frac{A \cdot C_n}{10} \cdot 1000 = A \cdot T \cdot 100 \text{ моль щелочи,}$$

тогда

$$B = \frac{A \cdot T \cdot 100}{8,5 - pH_0},$$

где pH_0 — первоначальное значение водородного показателя исследуемой буферной смеси.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Укажите цель работы.
2. Заполните все таблицы для каждого опыта.
3. Запишите химические уравнения соответствующих реакций.
4. По результатам выполнения каждого задания сделайте соответствующие выводы, проанализировав, от каких факторов зависит рН и емкость буферных растворов.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Теоретические основы кислотно-основного равновесия

Вода — слабый электролит, проявляющий как кислотные, так и основные свойства. Диссоциацию воды описывают так:



Константа диссоциации воды описывается уравнением:

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Вода — очень слабый природный электролит; при комнатной температуре из 5 млн молекул воды диссоциирует только одна молекула. Таким образом, содержание молекул воды значительно превышает содержание катионов H^+ или анионов OH^- ($[H_2O] \gg [H^+]$).

Можно считать, что $C_M(H_2O)$ — величина постоянная. Умножив левую и правую части уравнения для расчета K_c на концентрацию молекул воды $[H_2O]$, получим следующее выражение:

$$K_c [H_2O] = [H^+] [OH^-].$$

Заменив в последнем уравнении произведение $K_c[H_2O]$ новой константой K_w , будем иметь:

$$K_w = [H^+] [OH^-],$$

где K_w — **ионное произведение воды**, принимающее при 25 °С значение, равное 10^{-14} .

Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксила есть величина постоянная. Следовательно, молярные концентрации ионов H^+ и OH^- можно рассчитать так:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Кислотность является важной характеристикой водных растворов. Она определяется соотношением концентраций ионов H^+ и OH^- . Мерой кислотности является **водородный показатель (рН)**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

где $[\text{H}^+]$ — молярная концентрация катионов водорода, моль/л.

Для расчета водородного показателя в растворах сильных кислот лучше использовать формулу

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+},$$

где a_{H^+} — активность катионов водорода.

Реже для характеристики реакции среды используется **гидроксильный показатель (рОН)**:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-],$$

где $[\text{OH}^-]$ — молярная концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

Для расчета гидроксильного показателя в растворах щелочей лучше использовать формулу:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-},$$

где a_{OH^-} — активность гидроксид-ионов.

Для одного раствора сумма водородного и гидроксильного показателей равна 14:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Используя уравнение

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

рассчитаем концентрацию ионов в нейтральном растворе:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Соответственно: $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$ и $\text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

В кислой среде: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$.

В щелочной среде: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$.

На рисунке 4, приведенном ниже, представлена шкала рН.

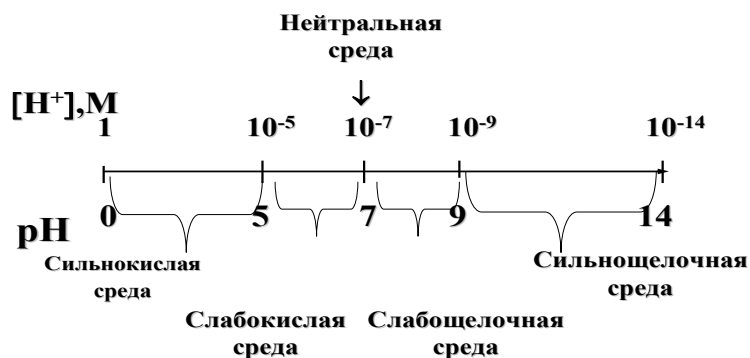
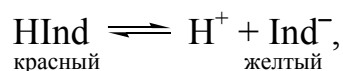


Рисунок 4 — Шкала значений рН для водных растворов

Для приблизительного определения рН среды служат КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ — слабые органические кислоты или основания, ионные и молекулярные формы которых имеют различную окраску. Например, в растворе индикатора метилового оранжевого устанавливается равновесие:



смещающееся в зависимости от рН среды.

Универсальный индикатор — это смесь нескольких индикаторов, интервал перехода окраски которых охватывают шкалу рН от 1 до 14. Точность определения рН не превышает 0,5 единиц рН.

Водородный показатель — это важная характеристика биологических жидкостей человека. Поддержание постоянной кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности организма первостепенное значение. Опасность изменения рН связана со снижением активности ферментов и гормонов, активных в узком диапазоне рН; с изменением осмотического давления биологических жидкостей; с изменением скорости биохимических реакций, катализируемых катионами H^+ . При изменении рН крови на 0,3 единицы может наступить тяжелое коматозное состояние, а 0,4 единицы — смертельный исход. Наиболее опасными видами нарушения кислотно-щелочного равновесия организма являются **ацидоз** — увеличение кислотности, и **алкалоз** — увеличение щелочности внутренней среды организма. Поддержание постоянного уровня рН в крови и тканевых жидкостях достигается с помощью регуляторных механизмов, включающих несколько буферных систем.

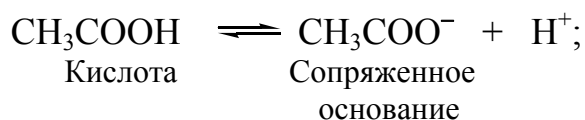
Буферными системами (растворами) называются растворы, поддерживающие определенную концентрацию катионов водорода при разбавлении водой и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей.

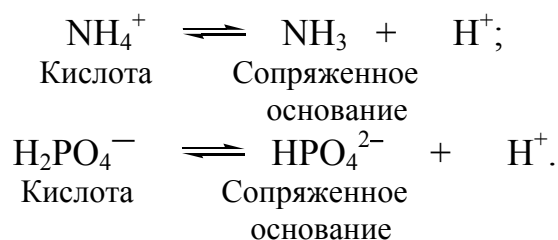
Механизм буферного действия можно объяснить с позиций протолитической теории кислот и оснований Бренстеда — Лоури. Согласно этой теории, **кислота** — это **донор протонов**, а **основание** — это **акцептор протонов**.

Различают кислоты 3-х типов:

- кислоты-молекулы (CH_3COOH);
- кислоты-катионы (NH_4^+);
- кислоты-анионы (H_2PO_4^-).

Отдавая протон, кислота превращается в сопряженное с ней основание. Ниже приведены примеры нескольких сопряженных кислот и оснований:





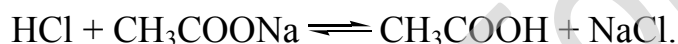
Буферный раствор содержит как кислоту, так и сопряженное с ней основание. Именно поэтому он способен нейтрализовывать как добавляемую кислоту, так и добавляемое основание.

Классификация буферных растворов

1. Слабая кислота / ее соль. Примером является ацетатный буфер: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавляемой кислоты:



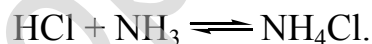
Нейтрализация добавляемой щелочи



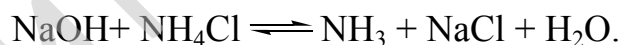
2. Слабое основание / его соль. Примером является аммиачный буфер: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавляемой кислоты:



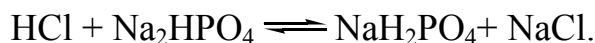
Нейтрализация добавляемой щелочи:



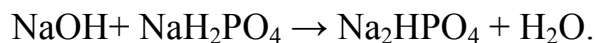
3. Две кислые соли. Примером является гидрофосфатный буфер: $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавляемой кислоты:



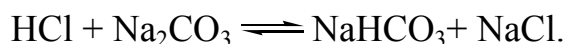
Нейтрализация добавляемой щелочи:



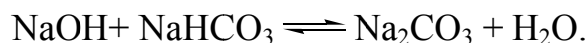
4. Кислая соль / средняя соль. Примером является гидрокарбонатный буфер: $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи:



Расчет pH буферного раствора выполняется по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сопряженное основание}]},$$

где $\text{pK}_a = -\lg K_a$

БУФЕРНОЙ ЕМКОСТЬЮ (В) называется количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи (моль), необходимое для смещения pH 1 л буферного раствора на одну единицу. Она рассчитывается по уравнению:

$$B = \frac{C_n \cdot V}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V_{\text{б.р.}}},$$

где C_n — нормальность добавляемых кислоты или щелочи, моль/л; V — их объем, мл; $V_{\text{б.р.}}$ — объем буферного раствора, л.

Буферная емкость раствора тем выше, чем больше концентрации компонентов и чем меньше эти концентрации различаются между собой. Чем больше буферная емкость раствора, тем эффективнее он поддерживает кислотно-щелочное равновесие.

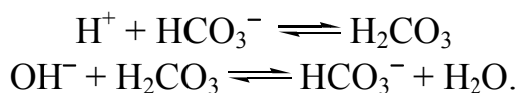
Характеристиками биологических буферных систем являются буферная емкость по кислоте (B_k) и буферная емкость по щелочи ($B_{\text{щ}}$). Как правило, $B_k > B_{\text{щ}}$. Это объясняется тем, что в организме человека количество кислотных метаболитов значительно превышает количество щелочных метаболитов. Например, в теле человека в спокойном состоянии ежедневно образуется количество кислоты, эквивалентное 2,5 л концентрированной HCl.

Буферные системы крови

Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови. **Гидрокарбонатная буферная система** состоит из слабой угольной кислоты и образующимися при ее диссоциации гидрокарбонат-ионами: $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. Его образование описывается схемой:



В организме угольная кислота образуется при гидратации CO_2 — продукта окисления органических веществ. Процесс ускоряется ферментом карбоангидразой. Механизм буферного действия можно представить следующим образом:



В крови гидрокарбонат-ионы присутствуют в большом избытке по сравнению с угольной кислотой:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{40}{1}.$$

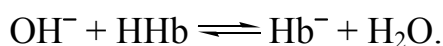
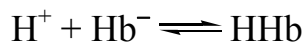
Избыток гидрокарбоната создает **щелочной резерв крови**. Для данного буфера $V_k = 40$ ммоль/л, а $V_{щ} = 1-2$ ммоль/л. Гидрокарбонатный буфер связан со всеми буферными системами вне- и внутриклеточных жидкостей. Всякие изменения в них сказываются на концентрации составляющих данного буфера. Анализируя содержание HCO_3^- в крови, можно диагностировать наличие дыхательных и метаболических нарушений.

Гидрофосфатная буферная система состоит из анионов ортофосфорной кислоты: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Механизм ее буферного действия рассмотрен в предыдущем разделе. Для этого буфера $V_k = 1-2$ ммоль/л, а $V_{щ} = 0,5$ ммоль/л. Низкая буферная емкость объясняется невысоким содержанием ионов в крови. Однако эта система играет решающую роль в других биологических жидкостях: в моче, соках пищеварительных желез, а также во внутриклеточных жидкостях.

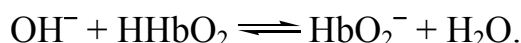
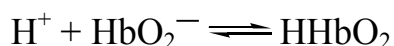
Буферная система гемоглобин-оксигемоглобин характеризуется равновесием между ионами гемоглобина Hb^- и самим гемоглобином HHb , являющимся слабой кислотой ($K_a = 6,37 \cdot 10^{-9}$), а также между ионами оксигемоглобина HbO_2^- и оксигемоглобином HHbO_2 , который является несколько более сильной, чем гемоглобин, кислотой ($K_a = 1,12 \cdot 10^{-7}$). Гемоглобин и оксигемоглобин связаны равновесием:



Механизм буферного действия гемоглобина описывается следующими уравнениями:



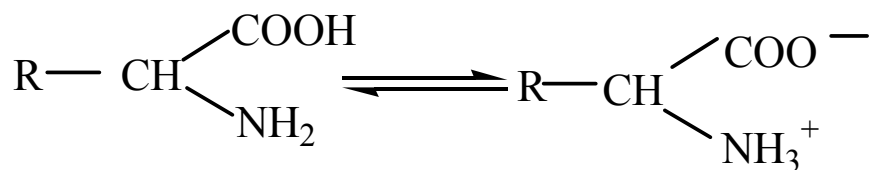
Аналогичные уравнения описывают механизм буферного действия оксигемоглобинового буфера:



На долю данной буферной системы приходится приблизительно 75 % буферной емкости крови.

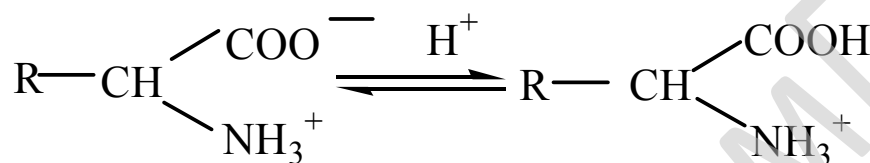
Белковая буферная система (альбумины, глобулины).

Белки являются амфотерными полиэлектролитами, существующими в виде биполярных ионов:

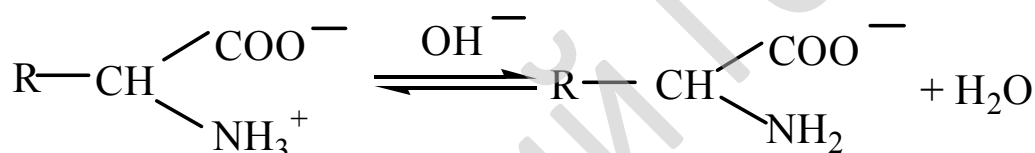


Механизм буферного действия:

(а) нейтрализация кислот:



(б) нейтрализация оснований:



V_k (альбуминов) = 10 ммоль/л, а V_k (глобулинов) = 3 ммоль/л. Белковые буферы содержатся не только в крови, но практически во всех биологических жидкостях. Таким образом, все буферные системы крови и тканевых жидкостей образуют единую взаимосвязанную систему.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 4.1. Кислотно-основное равновесие в растворах.
- 4.2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель и методы его определения.
- 4.3. Расчет рН в растворах слабых и сильных кислот и оснований.
- 4.4. Буферные системы: определение, классификация и механизм действия. Расчет рН буферных систем.
- 4.5. Определение буферной емкости системы. Факторы, влияющие на буферную емкость.
- 4.6. Буферные системы крови. Механизм кислотно-щелочного равновесия в организме человека.

Задача 1. Константа кислотности уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (25°C). Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 М растворе и рН раствора.

Ответ: 6 %;
3,52.

Задача 2. Рассчитайте ионную силу раствора, активность иона H^+ и рН 0,01 М раствора HCl .

Ответ: 0,01 моль/л;
 $9,1 \cdot 10^{-3}$ М;
2,04 М.

Задача 3. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, рН которого равна 10,8?

Ответ: $6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Задача 4. Рассчитайте рН буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Как изменится рН при добавлении к 1 л раствора: а) 0,001 моль HCl , б) 0,002 моль NaOH ?

Ответ: а) рН уменьшится на 0,05;
б) рН увеличится на 0,09.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и рН 0,1 М раствора азотистой кислоты.

Решение:

HNO_2 слабый электролит, степень диссоциации рассчитывается на основании закона разбавления Оствальда:

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \sqrt{\frac{K_a}{C_M}},$$

где $K_a(\text{HNO}_2) = 7,1 \cdot 10^{-4}$ (*приложение E*),

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 0,084 \text{ или } 8,4 \text{ \%}.$$

Концентрация ионов водорода рассчитывается по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 0,0084 \text{ М}.$$

Рассчитаем рН раствора слабого электролита по формуле:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg 0,0084 = 2,08.$$

Ответ: $\alpha(\text{HNO}_2) = 8,4 \text{ \%}$; $[\text{H}^+] = 0,0084 \text{ М}$; $\text{pH} = 2,08$.

Пример 2. Рассчитайте ионную силу, активность гидроксид ионов и рН 0,3 М раствора калия гидроксида.

Решение:

КОН сильный электролит, его диссоциация может быть записана как:



Ионную силу раствора рассчитывают по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$$

$$I(\text{KOH}) = \frac{1}{2} \times [0,3 \times (+1)^2 + 0,3 \times (-1)^2] = 0,3 \text{ М.}$$

Используя *приложение Ж*, найдем коэффициент активности ионов OH^- в растворе с ионной силой равной 0,3 моль/л: $\gamma(\text{OH}^-) = 0,63$, если $I(\text{KOH}) = 0,3 \text{ М}$

$$a(\text{OH}^-) = \gamma \cdot C_{\text{M}}(\text{OH}^-).$$

Подставим значения:

$$a(\text{OH}^-) = 0,63 \cdot 0,3 = 0,189 \text{ моль/л}$$

$$p\text{OH} = -\lg a(\text{OH}^-).$$

Отсюда,

$$p\text{OH} = -\lg 0,189 = 0,72$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH}$$

$$p\text{H} = 14 - 0,72 = 13,28$$

Ответ: $I(\text{KOH}) = 0,3 \text{ М}$; $a(\text{OH}^-) = 0,189 \text{ М}$; $p\text{H} = 13,28$.

Пример 3. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 1 моль CH_3COOH и 1 моль CH_3COOK в 1 л раствора. Как изменится pH данного раствора при добавлении 0,005 моль КОН?

Решение:

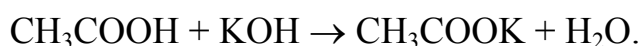
Рассчитаем pH буферного раствора согласно уравнению Гендерсона — Гассельбаха:

$$p\text{H} = pK_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сопряженное основание}]},$$

где $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$ (*приложение E*),

$$p\text{H}(\text{исходного буферного раствора}) = 4,75 - \lg \frac{1}{1} = 4,75.$$

Запишем уравнение реакции взаимодействия кислоты буферного раствора со щелочью:



Следовательно, в полученном растворе количество вещества кислоты уменьшится:

$$C_M'(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 - 0,005 = 0,995 \text{ моль.}$$

Количество вещества сопряженного основания в буфере увеличится:

$$C_M'(\text{CH}_3\text{COOK}) = 1 + 0,005 = 1,005 \text{ моль.}$$

Рассчитаем значение рН в новом буферном растворе по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH}_2 = 4,75 - \lg \frac{0,995}{1,005} = 4,7543.$$

Таким образом, изменение рН буферного раствора составило:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH} (\text{исходный раствор})$$

$$\Delta \text{pH} = 4,7543 - 4,75 = 0,0043.$$

Ответ: рН (исходного буферного раствора) = 4,75, $\Delta \text{pH} = 0,0043$.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 8

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ТИТРОВАНИЯ

Методы потенциометрии используются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. С помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении ферментных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов вести контроль состояния воздушной среды.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ-потенциалов) позволяет разобраться в закономерностях многих биохимических процессов в организме, в частности, процессов биологического окисления. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы. При изучении явлений возбуждения в мышцах и координации мышечной деятельности у спортсменов применяется метод последовательной регистрации ряда отдельных токов действия мышцы (электромиография). Студенты-медики должны знать о том, что в медицинской практике широко используют материалы, в частности, металлы, применяемые для эндопротезирования костных тканей и зубов. Существенным недостатком этих материалов является то, что при их введении в организм на границе металл — раствор образуется скачок потенциала, и генерируются электрохимические процессы.

Потенциометрическое титрование применяется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ.

Таким образом, знание темы необходимо для изучения ряда вопросов в биохимии, нормальной и патологической физиологии, фармакологии, санитарии и гигиены и будущей практической деятельности врача.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

1.1. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнение Нернста для вычислений значений потенциалов.

1.2. Гальванические элемент (ГЭ, химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ-потенциалов.

1.3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлорсеребряный). Ионоселективные электроды: стеклянный электрод, устройство и механизм возникновения потенциала.

1.4. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

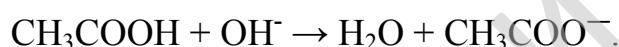
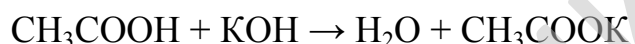
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Потенциометрическое определение концентрации раствора слабой кислоты

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определить молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе (моль/л).

С этой целью к раствору уксусной кислоты приливают небольшими порциями (по 1 мл) раствор калий гидроксида с известной концентрацией и после каждого добавления титранта измеряют значение рН. При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончанию реакции соответствует резкое изменения рН раствора (скачок титрования), что проявляется в виде почти вертикальной линии на кривой потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования выражает графическую зависимость рН раствора от объема приливаемой щелочи. Разделив прямолинейный отрезок на кривой титрования на две равные части и опустив из его середины перпендикуляр на ось абсцисс, получают эквивалентный объем титранта.

Из соотношения $V(\text{KOH}) \cdot C_m(\text{KOH}) = V(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C_m(\text{CH}_3\text{COOH})$ определяют концентрацию уксусной кислоты в растворе.

ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЫТА: в стакан для титрования с помощью аналитической пипетки добавьте 10 мл раствора уксусной кислоты. Опустите в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и измерьте исходное значение рН раствора (рисунок 5).

После измерения исходного значения рН титруйте раствор, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице 16. После добавления каждой порции титранта раствор тщательно перемешайте круговыми движениями (или с помощью мешалки) и измерьте величину рН раствора. Результаты измерений запишите в таблицу 16.

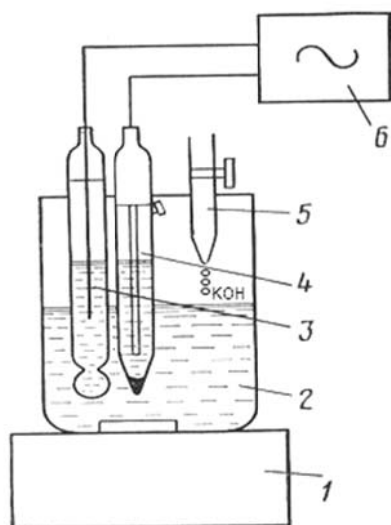


Рисунок 5 — Схема установки для потенциометрического титрования:
 1 — магнитная мешалка; 2 — исследуемый раствор; 3 — хлорсеребряный электрод (электрод сравнения); 4 — стеклянный электрод (ионселективный электрод); 5 — бюретка; 6 — потенциометр (иономер).

Схема гальванического элемента:



Таблица 19 — Потенциометрическое определение концентрации раствора уксусной кислоты

№ п/п	Общий объем титранта, мл	Объем добавляемого титранта, мл	pH раствора
1.	0	0	
2.	1	1	
3.	2	1	
4.	3	1	
5.	4	1	
6.	5	1	
7.	6	1	
8.	7	1	
9.	8	1	

По данным таблицы постройте кривую потенциометрического титрования (рисунок 6).

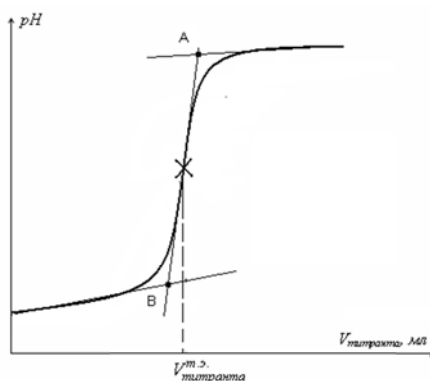


Рисунок 6 — Кривая потенциометрического титрования раствора уксусной кислоты раствором калий гидроксида

По кривой потенциометрического титрования определите объем щелочи, которое понадобилось для титрования кислоты до точки эквивалентности. Для этого из середины прямолинейного отрезка на кривой титрования опустите перпендикуляр на ось абсцисс. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, соответствует эквивалентному объему раствора щелочи KOH. Концентрацию кислоты рассчитайте по формуле:

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где $C_M(\text{KOH})$ — молярная концентрация щелочи, моль/л; $V(\text{KOH})$ — эквивалентный объем щелочи, мл; $V(\text{CH}_3\text{COOH})$ — объем взятой кислоты, мл.

Лабораторная работа № 2

Определение константы кислотности уксусной кислоты

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Определить константу кислотности (K_a) уксусной кислоты.

Для определения K_a по кривой потенциометрического титрования находят рН раствора, соответствующий добавлению к раствору уксусной кислоты половины эквивалентного объема калий гидроксида. Для более точного определения K_a к раствору кислоты добавляют половину эквивалентного объема титранта и измеряют значение рН. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на 50 %, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т. е.

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_M(\text{CH}_3\text{COO}^-),$$

соответственно

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

тогда из уравнения следует, что $K_a = [\text{H}^+]$, а $\text{pH} = \text{p}K_a$, где $\text{p}K_a = -\lg K_a$.

ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЫТА. В стакан с помощью пипетки налейте 10 мл раствора уксусной кислоты и добавьте из бюретки половину эквивалентного объема титранта калий гидроксида, пошедшего на титрование в первом опыте. Опустите электроды в раствор и измерьте рН раствора, значение которого равно $\text{p}K_a$. По значению $\text{p}K_a$ рассчитайте константу кислотности:

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a}.$$

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

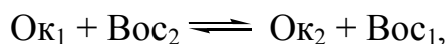
Электрохимическими называются процессы:

а) протекающие в растворе под воздействием постоянного электрического тока (электролиз);

б) протекающие в растворе и приводящие к возникновению электрического тока во внешней цепи (гальванический элемент).

Большинство электрохимических процессов являются окислительно-восстановительными.

СХЕМА ОВР:



$\text{Ок}_1 / \text{Вос}_1$ и $\text{Ок}_2 / \text{Вос}_2$ — сопряженные пары.

Если ОВР протекает в водном растворе, то характеристикой каждой сопряженной пары является ее окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), $\varphi_{\text{ок/вос}}$, В. Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель.

Сила окислителей и восстановителей зависит от их природы, концентрации, температуры, иногда от рН.

Влияние температуры и концентрации на ОВ-свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\varphi_{\text{ок/вос}} = \varphi_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]},$$

где: n — число отданных или принятых электронов; F — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; R — универсальная газовая постоянная.

При 298 К уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{ок/вос}} = \varphi_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}.$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС) E , измеряемая в вольтах.

$$E = \varphi_{\text{Ок}_1/\text{Вос}_1} - \varphi_{\text{Ок}_2/\text{Вос}_2}.$$

Рассчитав электродвижущую силу ОВ-реакции, можно определить ее характер (само- или несамопроизвольный). Для этого необходимо установить взаимосвязь между ЭДС и изменением свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G$).

Электрическую работу, выполняемую при переносе электронов от восстановителя к окислителю $A_{\text{эл}}$, можно рассчитать двумя способами:

$$\begin{cases} A_{\text{эл}} = n \cdot F \cdot E \\ A_{\text{эл}} = - \Delta_r G. \end{cases}$$

Соответственно $\Delta_r G = - n \cdot F \cdot E$, то есть если $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$ (реакция протекает самопроизвольно), а если $E < 0$, то $\Delta_r G > 0$ (реакция протекает несамопроизвольно).

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа равновесия (K), численное значение

которой можно рассчитать как по термодинамическим, так и по электрохимическим данным:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= -RT \cdot \ln K \\ \Delta_r G^0 &= -n \cdot F \cdot E^0.\end{aligned}$$

Следовательно, $n \cdot F \cdot E^0 = RT \cdot \ln K$, тогда $\ln K = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{RT}$.

Отсюда

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

или

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,0592}},$$

где n — наименьшее общее кратное числа отданных и принятых электронов.

Гальванический элемент (ГЭ) — это устройство для превращения химической энергии ОВР в электрическую энергию. Причиной возникновения и протекания электрического тока в ГЭ является разность ОВ (электродных) потенциалов.

ОВ-потенциал возникает на границе раздела металл-раствор электролита вследствие того, что металл и раствор становятся разноименно заряженными.



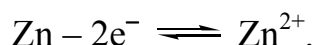
Для активных металлов равновесие смещено вправо, а для малоактивных — влево.

Гальванический элемент состоит из двух электродов (полуэлементов).

Устройство и принцип действия медно-цинкового гальванического элемента

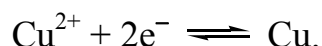
Медный и цинковый электроды соединены металлическим проводником, образующим внешнюю цепь гальванического элемента. Растворы солей CuSO_4 и ZnSO_4 соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента (рисунок 7).

Цинковый электрод является *анодом*; на нем протекает процесс окисления:



Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к медному электроду. Катионы Zn^{2+} переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод — отрицательный.

Медный электрод является *катодом*; на нем протекает процесс восстановления:



Катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, и, восстанавливаясь, осаждаются на медном электроде. В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод — положительный.

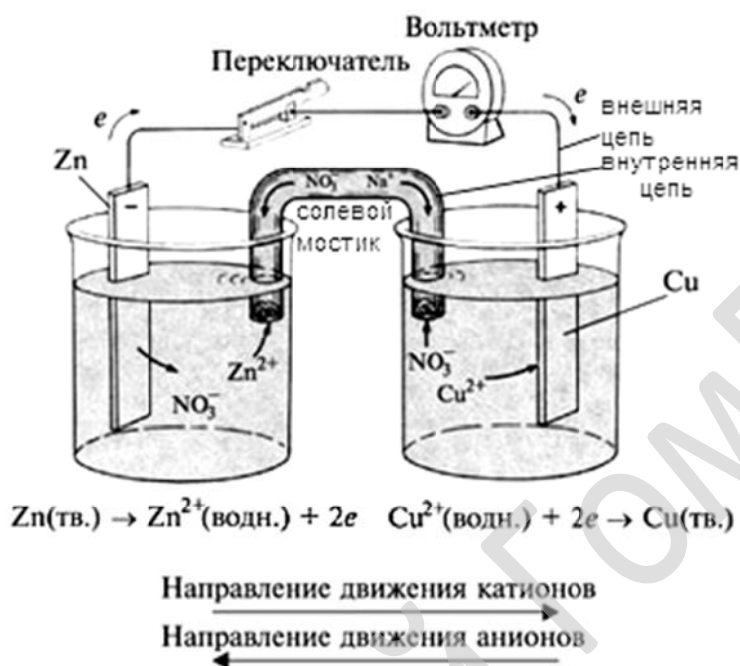


Рисунок 7 — Медно-цинковый элемент Якоби — Даниеля

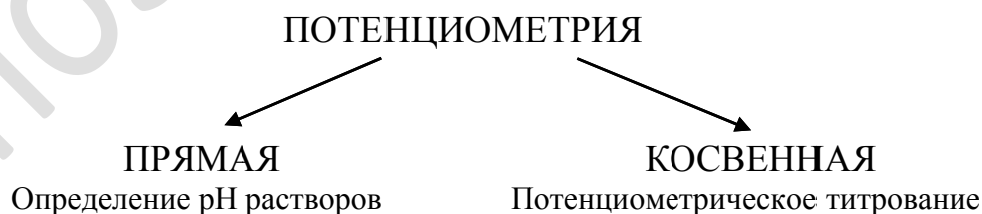
Схема медно-цинкового гальванического элемента



/ — обозначает поверхность раздела металл-раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода из-за того, что металл и раствор имеют разноименные заряды;

// — обозначают границу раздела двух растворов, а также диффузионный потенциал, возникающий из-за их разноименных зарядов.

Потенциометрия — совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении э.д.с специально составленных ГЭ.



Типы электродов, применяемых в потенциометрии:

Электроды 1-го рода — металл, опущенный в раствор своей соли, например:



Электроды 2-го рода — металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения и опущенный в раствор соли. Самым распростра-

ненным электродом этого вида является **хлорсеребряный электрод**, состоящий из серебряной проволоки, покрытой слоем соли AgCl , и опущенной в насыщенный раствор KCl .

Схема хлорсеребряного электрода: $\text{Ag, AgCl} / \text{KCl (нас)}$.

Потенциометрическое определение pH растворов

Гальванический элемент, предназначенный для измерения pH , состоит из *стеклянного электрода с водородной функцией* (измерительного) и *хлорсеребряного электрода* (вспомогательного).

Главной частью стеклянного электрода с водородной функцией является стеклянная мембрана (рисунок 8), проницаемая только для катионов водорода H^+ . Внутри содержится миниатюрный хлорсеребряный электрод, играющий роль токовода. Устройство данного электрода описывается схемой: $\text{Ag, AgCl} / \text{HCl} / \text{стеклянная мембрана}$.

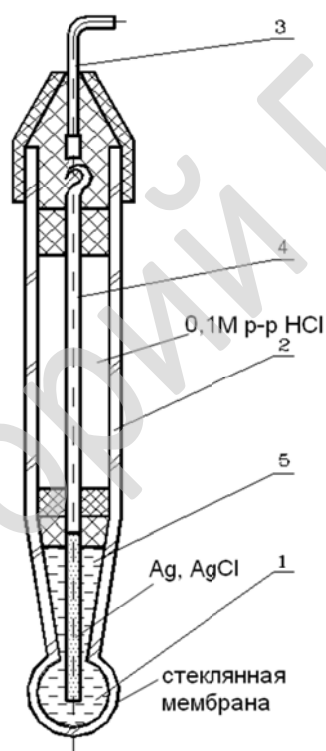
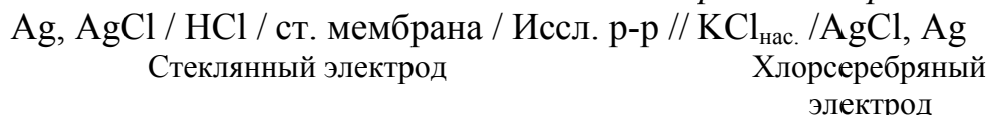


Рисунок 8 — Устройство стеклянного электрода с водородной функцией:

- 1 — шарик со стеклянной мембраной; 2 — корпус; 3 — электролитический ключ;
4 — контактный полуэлемент; 5 — внутренний раствор.

Схема гальванического элемента для определения pH



ЭДС данного гальванического элемента зависит от концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе:

$$E = E^0 + 0,059 \text{ pH.}$$

Величина ЭДС фиксируется при помощи потенциометра, называемого рН-метром. Метод отличается быстротой и точностью.

Потенциометрическое титрование — это любой метод титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению э.д.с. гальванического элемента, опущенного в исследуемый раствор.

Потенциометрические методы анализа позволяют:

- анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели;
- получать точные результаты в короткое время (экспресс-анализ);
- анализировать состав биологических жидкостей человека без их разрушения, путем введения электродов в пораженные органы и ткани.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

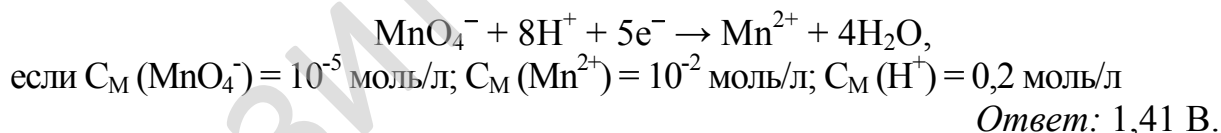
4.1. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнение Нернста для вычисления значений потенциалов.

4.2. Гальванические элементы (химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ-потенциалов.

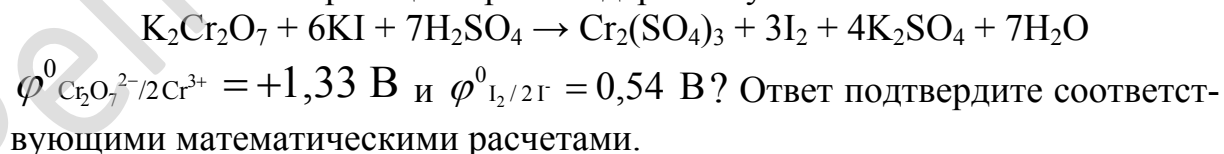
4.3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлорсеребряный). Ионоселективные электроды: стеклянный электрод, устройство и механизм возникновения потенциала.

4.4. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

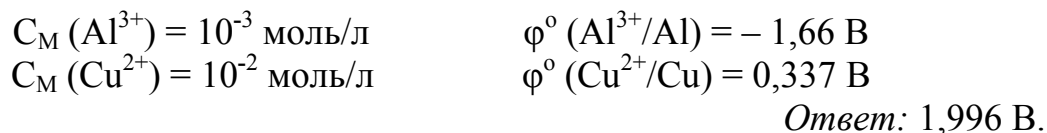
Задача 1. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы:



Задача 2. Возможно ли самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях:



Задача 3. Определите ЭДС гальванического элемента $\text{Al}/\text{Al}^{3+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, если:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определите возможность протекания реакции:



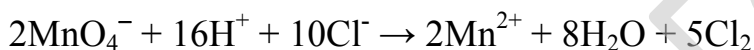
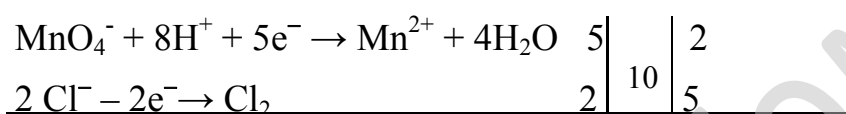
Какова константа равновесия данного процесса?

Решение:

Определим окислитель и восстановитель в данной ОВР:

- окислителем является перманганат-ион, восстанавливающийся до катиона Mn^{2+} ;
- восстановителем является хлорид-ион, окисляющийся до газообразного хлора.

Расставим коэффициенты в данной реакции методом полуреакций:



Перенесем полученные коэффициенты в уравнение:



Запишем стандартные потенциалы для окислителя и восстановителя из *приложения М*:

$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{В}; \quad \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,359\text{В}$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила E (ЭДС):

$$E = \varphi_{\text{Ок1/Вос1}} - \varphi_{\text{Ок2/Вос2}},$$

Для нашего примера:

$$E = \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$$

Подставим значения:

$$E = 1,51 - (+1,359) = 0,151\text{В}.$$

Так как $E > 0$, тогда $\Delta_r G < 0$, следовательно, реакция протекает самопроизвольно.

Константа равновесия рассчитывается по формуле:

$$K = 10^{\frac{n \cdot E^0}{0,0592}}$$

Подставим численные значения и получим:

$$K = 10^{\frac{10 \cdot 0,151}{0,0592}} = 10^{25}.$$

Так как $K > 1$, то равновесие реакции смещено вправо.

Ответ: реакция протекает самопроизвольно, так как $E = 0,151$ В. Равновесие реакции смещено вправо, так как $K = 10^{25}$.

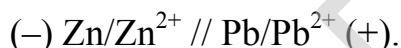
Пример 2. Гальванический элемент состоит из цинкового электрода, погруженного в 0,1М раствор цинка нитрата, и свинцового электрода, погруженного в 0,02 М раствор свинца нитрата. Вычислите ЭДС гальванического элемента, напишите уравнения реакций электродных процессов, составьте схему гальванического элемента.

Решение:

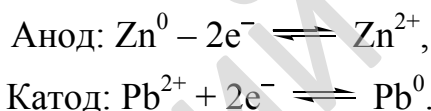
Пользуясь *приложением Л*, находим:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 &= -0,762 \text{ В}, \\ \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 &= -0,126 \text{ В},\end{aligned}$$

так как $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$, то катодом является свинцовый электрод, а анодом — цинковый электрод. Составим схему гальванического элемента:



Запишем уравнения процессов, протекающих на электродах:



Суммируя уравнения окислительно-восстановительных полуреакций, получаем уравнение суммарной токообразующей реакции:



ЭДС гальванического элемента рассчитывается по формуле:

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

или для данного гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Рассчитаем окислительно-восстановительные потенциалы электродов по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg[Me^{n+}],$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 0,02 = -0,176 \text{ В},$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,792 \text{ В}.$$

Отсюда: $E = -0,176 - (-0,792) = 0,616$ В

Ответ: ЭДС = 0,616 В.

На аноде протекает процесс окисления: $Zn^0 - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$.

На катоде протекает процесс восстановления: $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0$.

Схема свинцово-цинкового гальванического элемента:

$(-)Zn/Zn^{2+} // Pb/Pb^{2+}(+)$.

Пример 3. Вычислите активность ионов водорода H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,082$ мВ.

Решение:

Из уравнения $\varphi = -0,0592$ рН

находим: $-0,082 = -0,0592$ рН:

$$pH = \frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39$$

Следовательно $-\lg a(H^+) = 1,39$;

$a(H^+) = 10^{-1,39} = 0,041$ моль/л.

Ответ: $a(H^+) = 0,041$ моль/л.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 9

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. КАТАЛИЗ. ПОНЯТИЕ О ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЯХ

Химическая кинетика — это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций. Законы химической кинетики находят широкое применение при изучении биохимических реакций, протекающих в организме человека. Один из разделов фармакологии, называемый фармакокинетикой, изучает скорость всасывания и скорость выведения лекарственных препаратов из организма человека. Полученная информация позволяет оптимизировать процесс лечения путем повышения эффективности использования медикаментозных средств. Фармакокинетика имеет большое значение для медицинской науки и клинической практики.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

1.1. Предмет химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скорости и механизма биохимических процессов.

1.2. Скорость химической реакции по веществу для гомогенных и гетерогенных превращений. Кинетические кривые.

1.3. Закон действующих масс. Выражение для скорости химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции. Молекулярность.

1.4. Кинетические уравнения необратимых реакций 0, 1, 2 порядков. Время полуреакции.

1.5. Понятие о течении сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных.

1.6. Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных соударений. Температурный коэффициент. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

1.7. Теория активного комплекса. Объяснение действия катализатора с позиций данной теории. Катализ и катализаторы.

1.8. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса — Ментен. Молекулярная активность фермента.

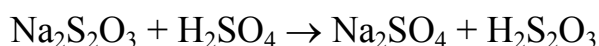
1.9. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа химического равновесия, факторы, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Опыт сводится к измерению времени образования заметного на глаз количества серы в результате реакции:



В 10 пробирок, помеченных карандашом, налить растворы натрия тиосульфата, серной кислоты и воды в количествах, указанных в таблице 17.

Сливая попарно растворы двух пробирок 1 и 2; 3 и 4; 5 и 6; 7 и 8; 9 и 10; отметьте время сливания растворов в пробирку и время появления помутнения в них (с).

Вычислите условную скорость реакции по формуле:

$$v = \frac{1}{\tau},$$

где τ — время протекания реакции, с.

Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации (ось ординат — шкала скорости, ось абсцисс — шкала концентраций). Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

Таблица 17 — Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходные растворы:										
Na ₂ S ₂ O ₃ , 1 М раствор, мл	1		2		3		4		5	
Вода, мл	4		3		2		1		0	
H ₂ SO ₄ , 1 М раствор, мл		5		5		5		5		5
Концентрация Na ₂ S ₂ O ₃ в начале опыта, моль/л	0,1		0,2		0,3		0,4		0,5	
Время появления мутного раствора, с										

Лабораторная работа № 2

Зависимость скорости реакции от температуры

Для опыта используются растворы Na₂S₂O₃ и H₂SO₄ тех же концентраций, что и в работе № 1.

Налейте в 4 пробирки по 5 мл раствора Na₂S₂O₃, в другие 4 пробирки по 5 мл серной кислоты и разделите их на четыре пары по пробирке с Na₂S₂O₃ и H₂SO₄ в каждой паре.

Измерьте и запишите в таблицу 18 температуру воздуха в лаборатории. Отметьте время сливания растворов первой пары пробирок и время появления помутнения раствора; остальные три пары пробирок поместите в химический стакан с водой и, нагревая его, проведите реакции еще трех пар пробирок при повышении температуры на каждые 10°. Температуру наблюдайте по термометру, опущенному в стакан с водой. Полученные результаты опыта занесите в таблицу 18.

Таблица 18 — Зависимость скорости реакции от температуры

№ пробирки	Кол-во Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Кол-во H ₂ SO ₄ , мл	Температура °С	Время появления мутного раствора, с	$v = \frac{1}{\tau}$

Постройте график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры, для чего на оси абсцисс обозначьте в определенном масштабе температуру опыта, а на оси ординат — величину, обратную времени появления помутнения раствора. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость протекания химических реакций.

Лабораторная работа № 3

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

В пробирку, наполненную водой, добавьте 2–3 капли железа (III) хлорида, аммоний роданида и перемешайте. Полученный раствор разлейте в 4 пробирки.

В первую пробирку прибавьте 2–3 капли NH_4CNS , во вторую — FeCl_3 , в третью — NH_4Cl . Раствор в четвертой пробирке оставьте для контроля.

Растворы каждой пробирки перемешайте и сравните с контрольной. Составьте уравнение реакции и объясните изменение окраски растворов во всех трех пробирках.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Напишите уравнения всех проделанных реакций.
2. Заполните таблицу 17.
3. Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ по данным таблицы 17.
4. Заполните таблицу 18.
5. Постройте график зависимости скорости реакции от температуры по данным таблицы 18. Рассчитайте температурный коэффициент реакции.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Кинетика — это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химических реакций.

Скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации вещества в единицу времени:

$$v = \pm \frac{[A] - [A]_0}{\tau}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}},$$

где v — скорость; $[A]_0$ и $[A]$ — концентрации вещества в начальный и конечный момент времени, моль/л; τ — время протекания реакции, с, мин; (+) — вещество образуется; (–) — вещество расходуется.

Скорость гетерогенной реакции равна изменению количества вещества в единицу времени на единицу площади поверхности фаз:

$$v = \pm \frac{V - V_0}{\tau \cdot S}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}},$$

где v и v_0 — количества вещества в начальный и конечный момент времени, моль; S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 .

На скорость химических реакций влияет:

- а) природа реагирующих веществ;
- б) их агрегатное состояние;
- в) природа растворителя (если реакция протекает в растворе);
- г) площадь поверхности реагирующих веществ (для гетерогенных реакций);
- д) концентрация реагирующих веществ;
- е) давление (для газофазных реакций);
- ж) температура;
- з) катализатор.

Закон действующих масс (ЗДМ): скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Для реакции, записанной в общем виде: $A + B + C \rightarrow P$, ЗДМ может быть записан так:

$$v = k [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c,$$

где k — константа скорости, являющаяся фундаментальной кинетической характеристикой реакций: k зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации; $[A]$, $[B]$, $[C]$ — концентрации реагирующих веществ, моль/л; a , b и c — порядки реакции по веществам.

Общий порядок реакции (n) равен: $n = a + b + c$.

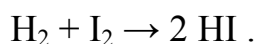
Порядок реакции — величина формальная, лишенная физического смысла. Он может принимать любые значения: положительные и отрицательные, целые и дробные, 0.

Механизм химической реакции — это последовательность элементарных стадий процесса. Характеристикой механизма является молекулярность элементарной стадии процесса. **Молекулярность** — это число частиц, участвующих в элементарном превращении.

Различают:

- а) мономолекулярные превращения, например $I_2 \rightarrow 2 I$;
- б) бимолекулярные превращения, например $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$;
- в) тримолекулярные превращения, например $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$.

Если химическая реакция протекает в одну стадию, то она является простой, а если в несколько стадий, то сложной (по механизму). Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают. Примером простой по механизму реакцией является синтез иодоводорода, описываемой уравнением:



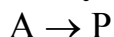
Кинетическое уравнение этой реакции имеет следующий вид:

$$v = k [H_2] \cdot [I_2].$$

Кинетическое уравнение описывает влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

Кинетическое описание простых реакций

Реакции нулевого порядка ($n=0$):



$$v = k [A]^0 = k.$$

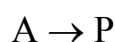
Константа скорости:

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{\tau}.$$

Время полуреакции ($\tau_{1/2}$) — это время, необходимое для уменьшения концентрации исходного вещества в два раза:

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}.$$

Реакции первого порядка ($n=1$):



$$v = k [A]^1$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Реакции второго порядка ($n=2$):



$$v = k [A]^2$$

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 \cdot [A]}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}.$$

Зависимость скорости реакции от температуры для большинства химических реакций выражается **правилом Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции возрастает в 2–4 раза.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где T_1 и T_2 — начальная и конечная температура; γ — температурный коэффициент реакции, принимающий значения от 2 до 4, а для биохимических реакций от 1,5 до 3.

Значительно точнее влияние температуры на скорость описывается уравнением Аррениуса:

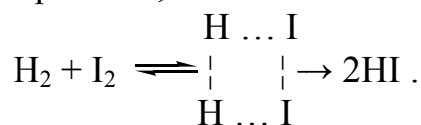
$$v = v_0 e^{-E_{ак} / RT},$$

$$k = k_0 e^{-E_{ак} / RT}.$$

где v_0 и k_0 — коэффициенты пропорциональности, называемые предэкспоненциальными множителями; $E_{ак}$ — энергия активации, кДж/моль.

С точки зрения теории активного комплекса, **энергия активации** — это энергия образования активного комплекса из реагирующих веществ.

Активный комплекс — промежуточная частица, в которой старые связи еще не полностью разорвались, а новые — не полностью образовались.



Энергия активации ($E_{\text{ак}}$) — это энергетический барьер реакции. Она зависит от природы реагирующих веществ и в узком интервале температур не зависит от температуры. С повышением температуры в реакционной смеси возрастает доля активных молекул, способных преодолеть энергетический барьер реакции. Таким образом, скорость большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры.

Катализ — это явление изменения скорости реакции под влиянием веществ, называемых катализаторами. **Катализаторы** — это вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не изменяющиеся в ходе процесса ни качественно, ни количественно.

С точки зрения теории активного комплекса механизм действия катализаторов в том, что они изменяют высоту энергетического барьера химической реакции.



Под воздействием положительного катализатора в реакционной смеси возрастает доля активных молекул при данной температуре. Скорость реакции увеличивается.

Под воздействием отрицательного катализатора в реакционной смеси снижается доля активных молекул при данной температуре. Скорость реакции уменьшается.

Практически все биохимические реакции являются ферментативными. Ферменты (биокатализаторы) — это вещества белковой природы, активированные катионами металлов. Механизм ферментативной реакции можно представить схемой:



где E — фермент; S — субстрат; ES — фермент-субстратный комплекс; P — продукт; K_M — константа Михаэлиса, величина, обратная константе равновесия, характеризует устойчивость фермент-субстратного комплекса.

Кинетическое уравнение ферментативной реакции имеет следующий вид:

$$v = k_2 [\text{ES}] ,$$

где k_2 — константа скорости, называемая числом оборотов или *молекулярной активностью фермента*.

Молекулярная активность фермента (k_2) равна числу молекул субстрата, претерпевающих превращения под воздействием одной молекулы фермента за 1 мин при 25 °С. Она принимает значения в диапазоне от $1 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^6$ мин⁻¹.

Существенным недостатком приведенного выше кинетического уравнения ферментативной реакции является невозможность экспериментального определения концентрации фермент-субстратного комплекса ([ES]). Выразив [ES] через другие величины, получаем кинетическое уравнение ферментативных реакций, называемое **уравнением Михаэлиса — Ментен (1913)**:

$$v = k_2 \frac{[E]_{\text{общ}}[S]}{K_M + [S]},$$

где произведение $k_2[E]_{\text{общ}}$ является величиной постоянной, которую обозначают v_{max} и называют максимальной скоростью.

Соответственно:

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}.$$

Рассмотрим частные случаи уравнения Михаэлиса — Ментен.

1. При низкой концентрации субстрата $K_M \gg [S]$, поэтому

$$v = \frac{v_{\text{max}}}{K_M} [S],$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции первого порядка.

2. При высокой концентрации субстрата $K_M \ll [S]$, поэтому

$$v = v_{\text{max}},$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции нулевого порядка. На приведенном рисунке 9 представлена кинетическая кривая ферментативной реакции.

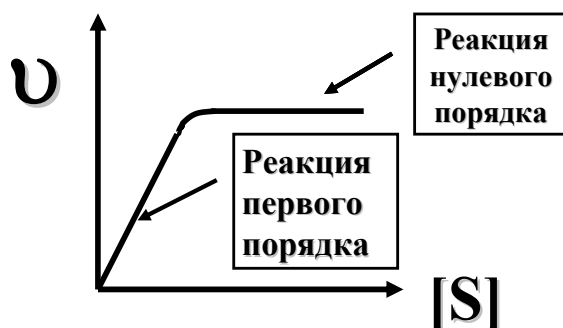


Рисунок 9 — Кинетическая кривая ферментативной реакции

На активность ферментов оказывают влияние температура, кислотность среды и наличие ингибиторов.

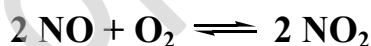
4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 4.1. Предмет химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скорости и механизма биохимических процессов.
- 4.2. Скорость химической реакции по веществу для гомогенных и гетерогенных превращений. Кинетические кривые.
- 4.3. Закон действующих масс. Выражение для скорости химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции. Молекулярность.
- 4.4. Кинетические уравнения необратимых реакций 0, 1, 2 порядков. Время полуреакции.
- 4.5. Понятие о течении сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных.
- 4.6. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
- 4.7. Теория активного комплекса. Объяснение действия катализатора с позиций данной теории. Катализ и катализаторы.
- 4.8. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса — Ментен. Молекулярная активность фермента.

Задача 1. В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора — от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

Ответ: в 12 раз.

Задача 2. Как изменится скорость прямой химической реакции:



- а) при увеличении давления в 2 раза;
б) при уменьшении объема в 3 раза?

Ответ: а) увеличится в 8 раз;
б) увеличится в 27 раз.

Задача 3. Константа скорости реакции первого порядка равна $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какое количество вещества останется не прореагировавшим через 10 ч после начала реакции? Начальная концентрация равна 1 моль/л.

Ответ: 0,407 моль/л.

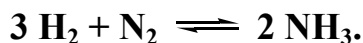
Задача 4. Температурный коэффициент реакции равен 2. Как изменится скорость химической реакции:

- а) при повышении температуры от 0 °С до 40 °С;
б) при понижении температуры от 5 °С до -15 °С?

Ответ: а) увеличится в 16 раз;
б) уменьшится в 4 раза.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. В системе протекает реакция между газообразными веществами:



Во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если концентрацию водорода увеличить в 2 раза?

Решение:

Согласно закону действующих масс запишем выражение для начальной скорости реакции (v_0):

$$v_0 = k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2].$$

Выразим скорость реакции (v) после увеличения концентрации водорода в 2 раза:

$$v = k \cdot (2 \cdot [\text{H}_2])^3 \cdot [\text{N}_2] = 8 \cdot k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2] \text{ или } v = 8 \cdot v_0.$$

Ответ: скорость химической реакции возрастет в 8 раз.

Пример 2. Время распада антибиотика пенициллина при 36 °С равно $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а при 41°С — $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент реакции.

Решение:

Поскольку время протекания химической реакции обратно пропорционально ее скорости, то уравнение Вант-Гоффа можно записать в следующем виде (используя время протекания реакции):

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Подставим данные из условия задачи:

$$1,2 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

следовательно

$$\gamma^{\frac{41-36}{10}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2$$

$$\gamma^{1/2} = 2, \gamma = 4.$$

Ответ: температурный коэффициент реакции равен 4.

Пример 3. При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид золото-198 (период полураспада 2,69 сут). Рассчитайте, какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут.

Решение:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k},$$

согласно данным условия задачи $\tau_{1/2} = 2,69$ суток, отсюда

$$k = \frac{0,693}{2,69} = 0,258 \text{ сутки}^{-1}.$$

Из формулы для расчета константы скорости первого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]},$$

найдем отношение

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{k\tau}.$$

соответственно

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k\tau} = e^{-0,259 \cdot 10} = 0,075 \text{ или } 7,5 \%$$

Ответ: 7,5 % введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут.

Пример 4. В некоторой реакции первого порядка при 298 К за 49 мин разлагается 34,5 % исходного вещества. Рассчитайте константу скорости данной реакции.

Решение:

Пусть исходная концентрация вещества равна 100 %, тогда конечная концентрация этого вещества через 49 мин равна $100 - 34,5 \% = 65,5 \%$.

Используя формулу:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C},$$

рассчитаем k.

$$k = \frac{1}{49} \cdot \ln \frac{100}{65,5} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

Ответ: константа скорости реакции равна $8,6 \cdot 10^{-3}$ мин.

Пример 5. Гидролиз ацетилхолина катализируется ацетилхолинэстеразой. Число оборотов этого фермента равно 25000 с^{-1} . Рассчитайте время необходимое для реакции с одной молекулой ацетилхолина.

Решение:

Число оборотов фермента k_2 , показывает число молекул субстрата превращаемых молекулой фермента в единицу времени.

По условию задачи $k_2 = 25000 \text{ с}^{-1}$, следовательно, за 1 с превращается 25000 молекул ацетилхолина. Время превращения (τ) одной молекулы ацетилхолина:

$$\tau = \frac{1}{25000} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

Ответ: время превращения 1 молекулы ацетилхолина $4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$

5. ЛИТЕРАТУРА**Основная**

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 10

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения (КС) играют важную роль в биологии и медицине. Так, большинство металлов, входящих в состав живых тканей организма, находятся в виде прочных комплексных соединений, называемых хелатами. Многие лекарственные препараты также имеют хелатную структуру.

Использование комплексных соединений лежит в основе комплексонометрии, которая находит широкое применение в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа.

Некоторые комплексные соединения применяют как консерванты для хранения крови, а другие используются как лекарственные препараты для выведения из организма ионов токсичных металлов, в том числе радиоактивных изотопов.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

1.1. Сущность координационной теории А. Вернера и развитие ее школой Л. А. Чугаева.

1.2. Комплексообразующая способность s-, p-, d- и f-элементов.

1.3. Природа и механизм образования связей в комплексах с точки зрения МВС.

1.4. Способы получения комплексных соединений, их химические свойства.

1.5. Классификация и номенклатура комплексных соединений.

1.6. Устойчивость комплексных соединений. Константы нестойкости комплексов. Двойные соли.

1.7. Строение молекул внутрикислотных соединений.

1.8. Взаимодействие Трилона-Б с ионами металлов. Применение комплексонометрии в медицине и санитарно-гигиенических исследованиях.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Получение комплексных соединений с катионным комплексом

ОПЫТ 1. Получите осадок медь (II) гидроксида, внося в пробирку 2–3 капли раствора медь (II) сульфата и такой же объем раствора натрий гидроксида.

К осадку добавьте 25 % раствор аммиака до растворения осадка. Сравните окраску ионов Cu^{2+} в растворе медь (II) сульфата с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Напишите уравнения реакций: а) образования медь (II) гидроксида; б) его взаимодействия с водным аммиаком; в) первичной и вторичной дис-

социации образовавшегося комплексного основания. Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

ОПЫТ 2. Получите осадок никель (II) гидроксида, внося в пробирку 3–4 капли раствора никель (II) сульфата и такой же объем раствора натрий гидроксида.

К осадку добавьте 25 % раствор аммиака до его растворения. Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе никель (II) сульфата с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Напишите уравнение реакций: а) образования никель (II) гидроксида; б) взаимодействия никель (II) гидроксида с раствором аммиака; в) первичной и вторичной диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным 6); г) какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

Лабораторная работа № 2

Получение комплексных соединений с анионным комплексом

ОПЫТ 3. В пробирку к 3–4 каплям раствора висмут (III) нитрата добавьте по каплям раствор калий иодида до выпадения темно-бурого осадка висмут (III) иодида. Растворите этот осадок в избытке раствора калий иодида. Каков цвет полученного раствора? Чем обусловлена окраска полученного раствора? Ответ обоснуйте.

Напишите уравнения реакций: а) образования висмут (III) иодида; б) его взаимодействия с избытком калий иодида; в) первичной и вторичной диссоциации полученного комплексного соединения; г) приведите выражение для K_n полученного комплексного иона.

ОПЫТ 4. В 2 пробирки внесите по 2–3 капли раствора ртути (II) нитрата. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте раствор калий иодида до образования оранжевого осадка ртути (II) иодида. Затем растворите полученный осадок в избытке раствора калий иодида. Каков цвет полученного раствора? Испытайте растворы в обеих пробирках на присутствие ионов Hg^{2+} , добавив в каждую пробирку по 2 капли раствора натрий гидроксида.

Из какого раствора выпадает желтый осадок ртути (II) оксида? Почему во второй пробирке при действии щелочи осадок не выпадает?

Напишите уравнения проведенных реакций: а) образования ртути (II) иодида; б) его взаимодействия с избытком калий иодида (координационное число иона Hg^{2+} равно 4); г) первичной и вторичной диссоциации полученного комплексного соединения; д) приведите выражение для K_n полученного комплексного иона.

ОПЫТ 5. В 3 пробирки поместите отдельно по 3–4 капли растворов солей цинка, хрома (III) и алюминия. В каждую из пробирок добавляйте по каплям раствор щелочи до выпадения осадка. Затем в каждой пробирке растворите полученные осадки в избытке раствора щелочи.

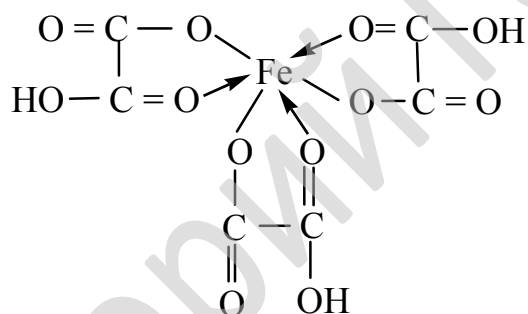
Напишите уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Лабораторная работа № 3

Внутрикомплексные соединения

ОПЫТ 6. В 2 пробирки внесите по 3 капли раствора железо (III) хлорида. Одну оставьте в качестве контрольной, а в другую добавьте 3 капли раствора щелочи. К образовавшемуся осадку добавьте 12–15 капель 2 н. раствора щавелевой кислоты до его полного растворения. Добавьте в обе пробирки 1–2 капли 0,01 н. раствора аммоний роданида, который образует с ионами Fe^{3+} ярко окрашенный раствор соли железо (III) роданида $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. В какой пробирке наблюдается окрашивание?

При растворении железо (III) гидроксида в щавелевой кислоте образуется внутрикомплексное соединение, в котором карбоксильные группы кислоты связаны с комплексообразователем. Для оксалатного комплекса железа формула имеет вид:



Какова дентантность щавелевой кислоты?

Лабораторная работа № 4

Прочность комплексных ионов. Разрушение комплексов

ОПЫТ 7. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора серебро (I) нитрата и 4–5 капли раствора натрия хлорида. Полученный осадок обработайте избытком раствора аммиака до его полного растворения.

Объясните, почему растворяется выпавший вначале осадок серебро (I) хлорида?

Разделите полученный раствор на 2 пробирки. В первую добавьте избыток раствора азотной кислоты, а во вторую — избыток раствора калий иодида. Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакций: а) образования серебро (I) хлорида; б) образования комплексной соли; в) разрушения комплексной соли под действием азотной кислоты; г) разрушения комплексной соли под действием раствора калий иодида. Сравните численные значения $K_S(\text{AgI})$, $K_S(\text{AgCl})$ и $K_{\text{ч}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и объясните причины разрушения комплексного иона серебра.

ОПЫТ 8. Получите аммоний тетраданокобальтат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Для этого в пробирку добавьте 2–3 капли раствора кобальт (II) хлорида и 8–10 капель насыщенного раствора аммоний роданида.

Разделите полученный раствор на 2 пробирки. В первую пробирку добавьте 5–6 капель амилового спирта, а во вторую — 10 капель воды. Как изменяется окраска в каждой пробирке? В воде или в спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее? Чем это объясняется?

Напишите уравнения реакций: а) образования комплексного соединения; б) первичной и вторичной диссоциации полученного комплекса.

ОПЫТ 9. Получите в пробирке натрий гексагидроксоалюминат. Для этого в пробирку добавьте 5–6 капель раствора алюминий хлорида и избыток раствора щелочи до полного растворения белого осадка. К раствору полученного комплексного соединения прибавьте насыщенный раствор NH_4Cl . Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакций: а) образования комплексного соединения; б) разрушения гидроксокомплекса под воздействием аммоний хлорида.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Комплексными (координационными) соединениями называют вещества, в структурных единицах которых число связей, образованных центральным атомом, превышает его валентность.

Комплексные соединения состоят из:

- комплексообразователя (Me, реже неметаллы Si, P и др.);
- лигандов (Lig): ионов или полярных молекул;
- ионов внешней сферы (могут отсутствовать).

Координационное число (к.ч.) — число связей, образованных комплексообразователем с Lig.

Дентантность — число связей, образованных лигандом с комплексообразователем.

Различают:

- монодентантные лиганды;
- бидентантные лиганды;
- полидентантные лиганды (важнейшие из них — комплексоны).

Номенклатура комплексных соединений

1. Вначале называют катионы, а затем анионы. Названия комплексных анионов заканчиваются суффиксом *-ат*.

2. В комплексном ионе сначала называют лиганды-анионы, затем лиганды-молекулы, затем лиганды-катионы. Лиганды — молекулы имеют специфические названия. Например, NH_3 — *аммин*, H_2O — *аква*, CO — *карбонил*.

Названия лигандов-анионов заканчиваются на $-o$:

OH^- — гидроксио;

NO_2^- — нитро;

NO_3^- — нитрато;

CN^- — циано;

CNS^- — родано;

SO_4^{2-} — сульфато.

Катион-лиганд $NH_2NH_3^+$ имеет название гидразиниум.

Названия некоторых комплексообразователей зависят от того, в состав катиона или аниона они входят (таблица 19).

Таблица 19 — Названия некоторых комплексообразователей

Металл	Название комплексообразователя	
	в комплексном катионе	в комплексном анионе
Fe	Железо	Феррат
Hg	Ртуть	Меркурат
Au	Золото	Аурат
Ag	Серебро	Аргентат
Cu	Медь	Купрат
Sn	Олово	Станнат
Pb	Свинец	Плюмбат

3. Степень окисления комплексообразователя указывают, если у металла их несколько.

Ниже приведены названия некоторых комплексных соединений:

$Na[Al(OH)_4]$ — натрий тетрагидроксиалюминат;

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — тетраамминмедь (II) сульфат;

$NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ — аммоний тетранитродиаминокобальтат (III);

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина.

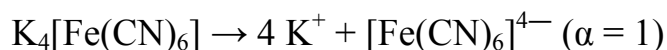
4. В комплексных соединениях без внешней сферы степень окисления комплексообразователя не указывают.

Металло-лигандное равновесие в растворах

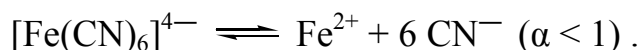
Комплексные соединения можно разделить на две группы: электролиты и неэлектролиты. Комплексы-электролиты содержат ионы внешней сферы, а у комплексов-неэлектролитов они отсутствуют.

Электролитами являются комплексные кислоты ($H_2[PtCl_4]$), комплексные основания ($[Ag(NH_3)_2]OH$) и комплексные соли ($K_4[Fe(CN)_6]$). Примером комплексного неэлектролита может служить $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Для комплексных электролитов различают первичную (необратимую) диссоциацию:



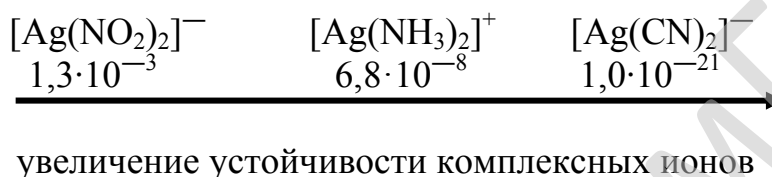
и вторичную (обратимую) диссоциацию комплексных ионов:



Константа равновесия, описывающая вторичную диссоциацию комплексов, называется константой нестойкости (K_n). В соответствии с законом действующих масс K_n для приведенного иона можно рассчитать следующим образом:

$$K_n = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

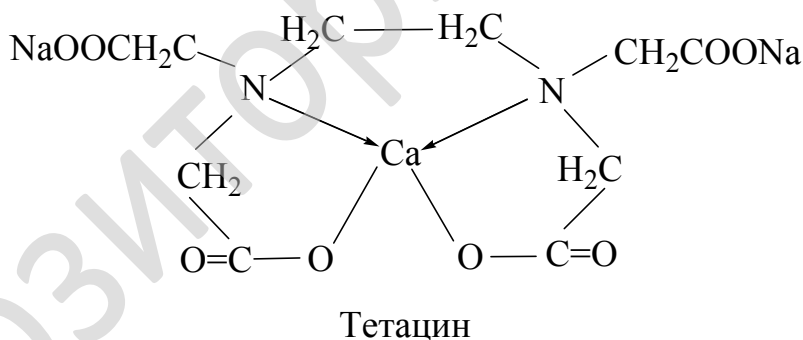
Чем меньше K_n , тем устойчивее комплексное соединение:



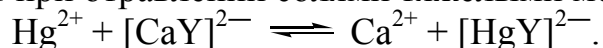
Устойчивость комплексов можно охарактеризовать при помощи константы устойчивости (K_y):

$$K_y = \frac{1}{K_n}$$

Особую группу составляют внутрикомплексные КС, в которых часть связей Me-Lig образована по обменному, а часть — по донорно-акцепторному механизму:



Комплексоны находят применение в медицине. Тетацин — лекарственный препарат при отравлении солями тяжелыми металлами:



4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 4.1. Сущность координационной теории А. Вернера и развитие ее школой Л. А. Чугаева.
- 4.2. Комплексообразующая способность ионов s-, p-, d-, f-элементов.
- 4.3. Природа и механизм образования связей в комплексах с точки зрения МВС.

4.4. Способы получения комплексных соединений, их химические свойства.

4.5. Классификация и номенклатура комплексных соединений.

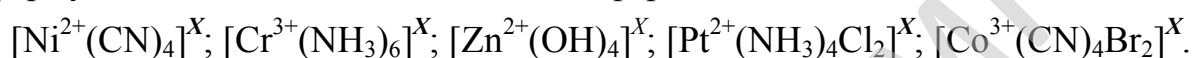
4.6. Устойчивость комплексных соединений. Константы нестойкости комплексов. Двойные соли.

4.7. Строение молекул внутрикомплексных соединений.

4.8. Взаимодействие Трилона Б с ионами металлов. Применение комплексонометрии в медицине и санитарно-гигиенических исследованиях.

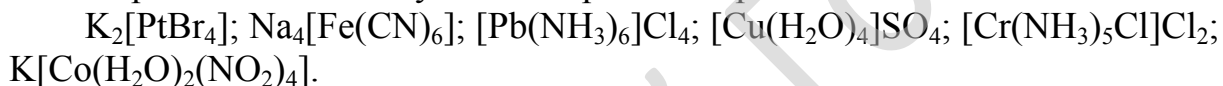
Упражнение 1.

Определите величину и знак заряда комплексного иона и составьте формулы КС, дописав ионы внешней сферы:



Упражнение 2.

Определите величину и знак заряда центрального атома КС:



Назовите комплексные соединения.

Упражнение 3.

Что такое константа нестойкости комплексного иона ($K_{\text{н}}$)? Напишите выражение $K_{\text{н}}$ для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Упражнение 4.

Какие соединения называются внутрикомплексными? Что такое дентантность лиганда? Приведите примеры.

Упражнение 5.

Напишите формулы КС:

а) хлоропентаамминплатина (IV) хлорид;

б) калий тетрагидроксохромат (III);

в) гексаамминкобальт (III) бромид.

Упражнение 6.

Составьте формулы комплексных ионов и определите их заряд:

а) для Ag^+ с к.ч. = 2 и лигандами NH_3 ;

б) для Au^{3+} с к.ч. = 4 и лигандами NO_2^- и Br^- .

Допишите ионы внешней сферы. Назовите комплексные соединения.

ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ УПРАЖНЕНИЙ

Пример 1. Определите величину и знак заряда центрального атома в $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$. Назовите комплексное соединение (КС).

Решение:

Для определения заряда центрального атома рассчитаем заряды всех ионов, которые присутствуют в соли:

у иона калия: K^+ , два иона калия дадут заряд в два раза больший;

у иона брома: Br^- , четыре иона брома дадут заряд в четыре раза больший.

Составим уравнение, где заряд центрального атома примем за x . Помним, что заряд молекулы всегда равен нулю:

$$(+1) \cdot 2 + (-1) \cdot 4 + x = 0.$$

Решим уравнение:

$$+2 - 4 + x = 0$$

$x = (+2)$. Заряд центрального атома Pt равен +2.

Назовем вещество.

Предложенное КС является КС анионного типа, т. к. заряд внешней сферы равен +2 (заряд двух ионов калия), тогда заряд комплексного иона равен (-2). Согласно правилам номенклатуры первым назовем катион внешней сферы, затем назовем комплексный ион. Порядок названия комплексного иона для анионного КС таков:

- называется число лигандов;
- называется лиганд;
- называется латинским названием комплексообразователь с суффиксом **-ат** и указанием валентности, если она переменная.

В нашем случае это выглядит так:

Внешняя сфера — *калий*.

Комплексный ион:

- называется число лигандов — *тетра*;
- называется лиганд — *бромо*;
- латинское название комплексообразователя с суффиксом **-ат** — *платинат (II)*.

Итак, $K_2[PtBr_4]$ — калий тетрабромоплатинат (II).

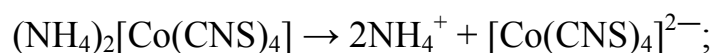
Ответ: заряд центрального атома в КС: Pt^{+2} ,
название КС: калий тетрабромоплатинат (II).

Пример 2. Приведите уравнения диссоциации $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ и напишите выражение K_n для данного вещества.

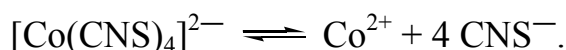
Решение:

Запишем уравнения диссоциации аммоний тетрароданокобальтата (II):

- первичная (необратимая) диссоциация:



- вторичная (обратимая) диссоциация комплексного иона:



Запишем выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{CNS}^-]^4}{[\text{Co}(\text{CNS}_4)]^{2-}}$$

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 11

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Поверхностные явления и адсорбция имеют большое значение в медицине и биологии. Важнейшие биологические процессы: ферментативные реакции, синтез белка и др., протекают на поверхности раздела фаз. Поверхностно активные вещества (ПАВ), понижающие поверхностное натяжение жидкостей, играют важную роль в физиологических процессах. Например, соли желчных кислот, обладающие высокой поверхностной активностью, обеспечивают эмульгирование жиров и их всасывание. Адсорбция токсичных веществ на гемо- и энтеросорбентах лежит в основе адсорбционной терапии. Иммуносорбенты находят широкое применение при лечении микробных интоксикаций, газовой гангрены и столбняка.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 1.1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении.
- 1.2 Адсорбция на границе жидкость — газ. Понятие о ПАВ. Уравнение Гиббса — Шишковского. Правило Дюкло — Траубе.
- 1.3. Адсорбция на твердых адсорбентах. Влияние температуры на смещение адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Теории молекулярной адсорбции. Уравнение Фрейндлиха.
- 1.4. Адсорбция электролитов на твердых адсорбентах: избирательная и ионообменная адсорбция. Правило Панета — Фаянса.
- 1.5. Применение адсорбентов в медицине. Энтеросорбенты. Гемо-, плазмо- и лимфосорбция.
- 1.6. Хроматография. Роль хроматографии в медико-биологических исследованиях.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи поверхностно-активного вещества

В ходе работы необходимо определить поверхностное натяжение (σ) 0,1 М водных растворов следующих спиртов: C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$.

Одним из основных методов определения поверхностного натяжения жидкостей является *сталагмометрический метод*. Сталагмометр — это капиллярная трубка с расширением по середине высоты, заканчивающаяся толстостенным капилляром, благодаря которому жидкость вытекает из нее не струей, а по каплям. **Сталагмометрический** метод основан на измерении числа капель, образующихся при вытекании жидкости из вертикальной трубки. На рисунке 10 показана схема простейшего сталагмометра.



Рисунок 10 — Схема простейшего сталагмометра

Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в сравнении числа капель при истечении из сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением (например, воды). Поверхностное натяжение воды при 20 °С составляет $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем больше объем вытекающей капли. Таким образом, число капель обратно пропорционально поверхностному натяжению жидкости:

$$\frac{\sigma(H_2O)}{\sigma(\text{спирта})} = \frac{n(\text{спирта})}{n(H_2O)},$$

где $n(H_2O)$ и $n(\text{спирта})$ — число капель воды и спирта, истекающих из объема сталагмометра, ограниченного метками А и С; $\sigma(H_2O)$ и $\sigma(\text{спирта})$ — поверхностное натяжение указанных жидкостей, соответственно.

Преобразовав приведенное уравнение, получаем

$$\sigma(\text{спирта}) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(\text{спирта})}.$$

Начните выполнение опыта с промывания сталагмометра водой. Подсчитайте число капель воды, вытекающих из выделенного объема, ограниченного верхней и нижней метками на сталагмометре. Затем удалите оставшиеся капли воды из сталагмометра при помощи резиновой груши и заполните его раствором этилового спирта. Определите число вытекающих капель раствора C_2H_5OH и рассчитайте поверхностное натяжение данного раствора. Повторите опыт, последовательно заполняя сталагмометр растворами пропилового (C_3H_7OH), бутилового (C_4H_9OH) и амилового ($C_5H_{11}OH$) спиртов. Полученные результаты занесите в таблицу 20.

Таблица 20 — Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи спирта

ПАВ	C_M (спирта), моль/л	n , число капель спирта	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м
H ₂ O			72,75
C ₂ H ₅ OH			
C ₃ H ₇ OH			
C ₄ H ₉ OH			
C ₅ H ₁₁ OH			

Начертите график (рисунок 11) зависимости поверхностного натяжения (σ) от числа атомов углерода в молекулах спиртов.

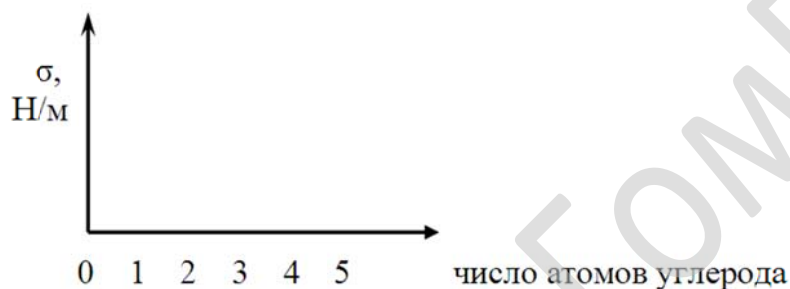


Рисунок 11 — Зависимость поверхностного натяжения (σ) от длины углеводородной цепи

На основании полученных данных сделайте вывод о влиянии длины гидрофобного радикала на поверхностную активность спиртов.

Лабораторная работа № 2

Определение зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активных веществ

Для выполнения данного опыта последовательно заполните сталагмометр растворами амилового спирта C₅H₁₁OH со следующими молярными концентрациями: 0,01, 0,025, 0,05, 0,1 и 0,2 М, и определите число вытекающих капель. Рассчитайте поверхностное натяжение каждого раствора по формуле:

$$\sigma(\text{спирта}) = \sigma(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{спирта})}$$

Полученные результаты занесите в таблицу 21.

Таблица 21 — Определение зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации спирта

C_M (C ₅ H ₁₁ OH), моль/л	n , число капель спирта	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м
0,01		
0,025		
0,05		
0,1		
0,2		

Расчеты проводите по формуле:

$$\sigma(\text{спирта}) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(\text{спирта})}.$$

Начертите график (рисунок 12) зависимости поверхностного натяжения (σ) от концентрации амилового спирта.

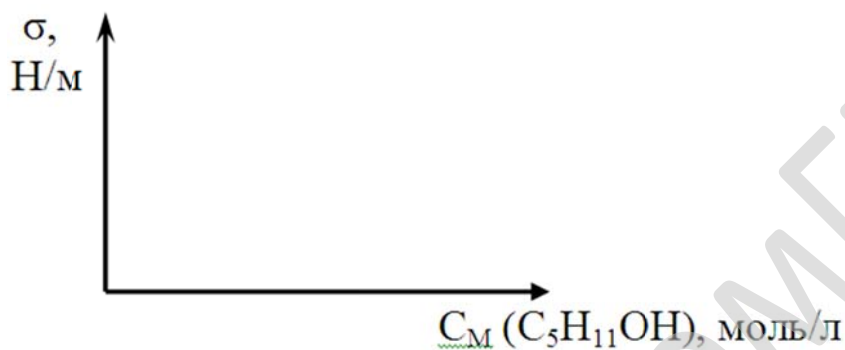


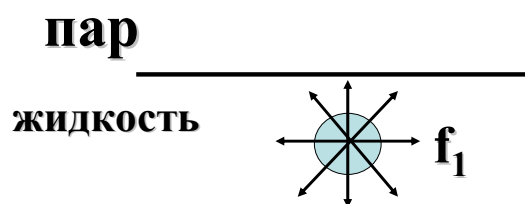
Рисунок 12 — Зависимость поверхностного натяжения (σ) от концентрации C_M амилового спирта

Сделайте вывод на основании полученных данных.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

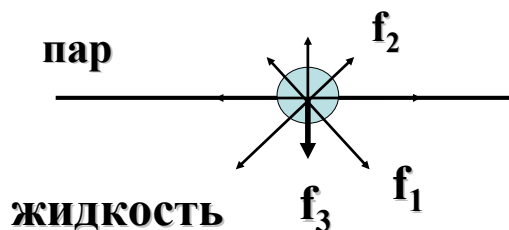
Тончайший мономолекулярный слой, расположенный на границе раздела двух фаз, накапливает огромный запас свободной поверхностной энергии (G_s). Поверхностное натяжение, адсорбция, адгезия и другие процессы, протекающие на границе раздела двух фаз, называются поверхностными явлениями. Они осуществляются самопроизвольно за счет свободной поверхностной энергии. Поверхностные явления играют важную роль в процессах дыхания, пищеварения и экскреции.

Энергетическое состояние молекул вещества в межфазном поверхностном слое и в глубине фазы различно. Рассмотрим состояние молекул в однокомпонентной двухфазной системе: вода — водяной пар. На молекулу воды, находящуюся в глубине фазы, действуют силы межмолекулярного взаимодействия (f_1), причем их равнодействующая равна нулю вследствие симметрии силового поля:



Молекула на границе раздела фаз в большей степени испытывает действие межмолекулярных сил со стороны жидкой фазы (f_1), чем со стороны

газообразной (f_2). Результирующий вектор силы (f_3) направлен внутрь жидкости:



Эта сила создает внутреннее (межмолекулярное) давление жидкости, которое для воды составляет $14\ 000\ \text{атм}/\text{см}^2$. Межмолекулярное давление — это причина того, что жидкости практически несжимаемы.

Вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия поверхностный слой имеет избыточную свободную энергию (по сравнению с объемом жидкости):

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

где S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 ; σ — коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение — это поверхностная энергия единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}.$$

Поверхностное натяжение измеряется в Джоулях на квадратный метр ($\text{Дж}/\text{м}^2$ или $\text{Н}/\text{м}$).

Согласно второму закону термодинамики, система стремится уменьшать свободную энергию поверхности. В чистых жидкостях это осуществляется за счет сокращения площади поверхности (жидкость, на которую не действуют посторонние силы, всегда стремится принять форму шара и происходит соединение мелких капель в одну большую). В растворах уменьшение свободной поверхностной энергии осуществляется за счет перехода в поверхностный слой молекул вещества, поверхностное натяжение, которого меньше поверхностного натяжения растворителя. Увеличение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией его внутри раствора называется **адсорбцией**. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, накапливаются в поверхностном слое. Их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). К ним относятся органические соединения, в состав молекул которых одновременно входит полярная группа ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и неполярная углеводородная цепь, т. е. дифильные молекулы.



Количественно адсорбция (Γ), измеряемая в моль/см² или моль/м², определяется избытком растворенного вещества, содержащегося в 1 см² или 1 м² поверхностного слоя по сравнению с количеством вещества в слое такой же площади внутри объема. Зависимость между адсорбцией ПАВ (Γ) и концентрацией раствора (C) была установлена Гиббсом:

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT},$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ — бесконечно малое изменение поверхностного натяжения (σ) при бесконечно малом изменении концентрации ПАВ (C).

По предложению П. А. Ребиндера эта величина была названа поверхностной активностью, так как она характеризует способность вещества понижать поверхностное натяжение.

Правило Дюкло — Траубе: при увеличении длины гидрофобного радикала на группу ($-\text{CH}_2-$) поверхностная активность ПАВ увеличивается в 3–3,5 раза при одинаковой молярной концентрации. Правило выполняется для членов одного гомологического ряда.

Другими словами, чем длиннее радикал, тем сильнее ПАВ снижает поверхностное натяжение растворителя (рисунок 13):

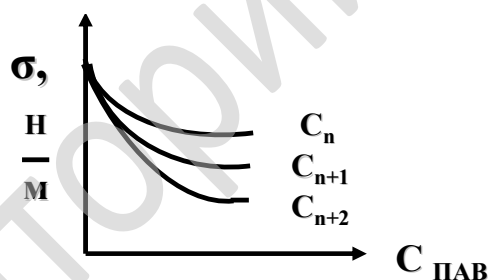


Рисунок 13 — Семейство изотерм поверхностного натяжения гомологов

Поверхностно-активные вещества используются как моющие средства, как антисептики в хирургии, а также для производства липосом.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Твердые адсорбенты — это природные или синтетические вещества с развитой внутренней или наружной поверхностью, на которой происходит адсорбция из жидкой или газообразной фазы. Развитая внутренняя поверхность имеется у пористых веществ, наружная — у веществ в порошкообразном состоянии.

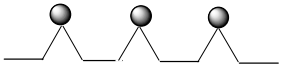
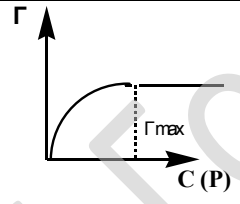
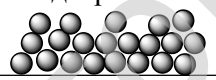
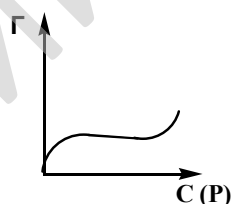
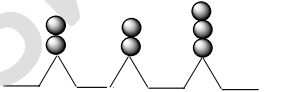
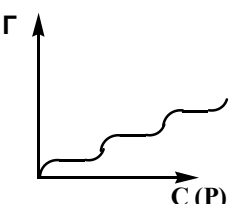
Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов является их активная (удельная) поверхность (S_a), выражаемая в м²/кг или м²/г. Например, активная поверхность активированного угля составляет $1 \cdot 10^3$ м²/г, а активная поверхность силикагеля равняется 465 м²/г.

К основным видам адсорбции на твердых адсорбентах относятся:

- молекулярная адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов;
- избирательная адсорбция электролитов из их растворов;
- ионообменная адсорбция.

Молекулярной адсорбцией называют адсорбцию неэлектролитов и слабых электролитов из жидкой или газообразной фазы твердыми адсорбентами. Единой теории молекулярной адсорбции не существует, однако, имеющиеся теории позволяют удовлетворительно описать адсорбционный процесс для конкретных случаев. Краткое описание трех теорий молекулярной адсорбции представлено в таблице 22.

Таблица 22 — Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)	Неровности являются активными центрами поверхности. Один центр адсорбирует одну молекулу адсорбата 	 C — концентрация адсорбата в растворе; P — парциальное давление адсорбата	$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \cdot C_M}{1 + K \cdot C_M};$ $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P},$ где K — константа адсорбционного равновесия
Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915)	Поверхность однородна; ее силовое поле притягивает несколько слоев адсорбата 		—
Теория адсорбции БЭТ (1935–1940)	Активный центр поверхности адсорбирует несколько молекул адсорбата 		—

Для вычисления молекулярной адсорбции используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\begin{aligned} \varkappa &= kc^{1/n} \\ \varkappa &= kp^{1/n}, \end{aligned}$$

где \varkappa (капа) — масса адсорбата на 1 грамме адсорбента; p — равновесное давление в газовой фазе; c — равновесная концентрация в жидкой фазе; k — константа Фрейндлиха; n — параметр уравнения.

Адсорбция электролитов из растворов бывает двух видов:

- избирательная;
- ионоселективная.

Избирательная адсорбция электролитов описывается правилами Панета — Фаянса.

Правило 1: на твердой поверхности адсорбируются преимущественно те ионы, которые входят в ее состав. Такую адсорбцию можно рассматривать как достраивание кристаллической решетки адсорбента.

Правило 2: на заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака. Они называются **противоионами (ПРИ)**. В результате адсорбции ПРИ на поверхности раздела формируется двойной электрический слой.

Способность ионов адсорбироваться на твердых поверхностях зависит:

(а) от заряда иона; чем больше заряд, тем выше адсорбционная способность;

(б) от ионного радиуса; чем меньше радиус, тем ниже адсорбционная способность.

Ионы одного знака и заряда, но различной адсорбционной способности, образуют **лиотропные ряды**.

Ионообменная адсорбция — это процесс, в котором твердый адсорбент и раствор обмениваются одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Сорбенты, способные к обмену ионов, называются **ионообменниками** или **ионитами**. Различают два типа ионитов: катиониты и аниониты.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

4.1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении.

4.2. Адсорбция на границе жидкость — газ. Понятие о ПАВ. Уравнение Гиббса — Шишковского. Правило Дюкло — Траубе.

4.3. Адсорбция на твердых адсорбентах. Влияние температуры на смещение адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Теории молекулярной адсорбции. Уравнение Фрейндлиха.

4.4. Адсорбция электролитов на твердых адсорбентах: избирательная и ионообменная адсорбция. Правило Панета — Фаянса.

4.5. Применение адсорбентов в медицине. Энтеросорбенты. Гемо-, плазмо- и лимфосорбция.

4.6. Хроматография. Роль хроматографии в медико-биологических исследованиях.

Задача 1: Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. Рассчитайте массу фосгена COCl_2 , которая должна поглотиться $0,10 \text{ м}^2$ площади поверхности угля, если 1 г угля адсорбирует $0,440 \text{ л}$ фосгена.

Ответ: $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.

Задача 2: Теплота адсорбции аммиака на мелко раздробленной меди равна 29,3 кДж/моль. Какой объем аммиака поглотится медью, если при этом выделилось 158,6 кДж теплоты?

Ответ: ≈ 121 л.

Задача 3: Поверхностное натяжение σ водного раствора масляной кислоты при $t = 20$ °С подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 29,8 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,64 \cdot C),$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистой воды, равное $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

При $C_M = 0,01$ М вычислите адсорбцию.

Ответ: $2 \cdot 10^{-6}$ Н/м.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Поверхностное натяжение (σ) водного раствора *n*-гептановой кислоты при 20 °С подчиняется уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 443,59 \ln(1 + 0,0195 \cdot C),$$

где: σ_0 — это поверхностное натяжение чистой воды, равное $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Рассчитайте адсорбцию из раствора данной кислоты с молярной концентрацией равной 0,0005 моль/л.

Решение:

Уравнение Шишковского имеет вид: $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + b \cdot C_{\text{ПАВ}})$.

В условии задачи данное уравнение представлено в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 - 443,59 \ln(1 + 0,0195 \cdot C).$$

Соответственно, параметры уравнения Шишковского составляют:

$$a = 443,59, \quad b = 0,0195.$$

Рассчитаем адсорбцию кислоты по объединенному уравнению Гиббса — Шишковского:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}.$$

Подставим численные значения и получим:

$$\Gamma = \frac{443,59}{8,31 \cdot 293} \cdot \frac{0,0195 \cdot 0,0005}{1 + 0,0195 \cdot 0,0005} = 0,182 \cdot \frac{9,75 \cdot 10^{-6}}{1 + 9,75 \cdot 10^{-6}} = 0,182 \cdot 9,75 \cdot 10^{-6} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/м}^2.$$

Ответ: адсорбция водного раствора *n*-гептановой кислоты при 20 °С составляет $1,77 \cdot 10^{-6}$ Дж/м².

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под

ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.

3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.

4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.

5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

ТЕМА 12

ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Коллоидные растворы играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов. Так, например, коллоидной системой является протоплазма живых организмов, в которой содержатся различные лиофильные вещества (белки, гликоген, фосфолипиды), молекулы которых прочно удерживают воду. В организме человека и животных в коллоидном состоянии находятся белки — важнейшая составная часть всех живых клеток. В коллоидном состоянии проявляют свою высокую каталитическую активность ферменты — биологические катализаторы. Коллоидными растворами являются многие лекарственные препараты.

Высокомолекулярными соединениями называются вещества, макромолекулы которых состоят из десятков и сотен тысяч атомов, с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Синтетические полимеры широко применяются в медицине для изготовления протезов, сосудов, суставов, сердечных клапанов, хрусталиков глаза, различных тканей. Волокна из синтетических полимеров используются в качестве шовного материала в хирургической практике. Созданы специальные полимеры, из которых изготавливается аппаратура для переливания крови. Среди синтетических ВМС все большее развитие получает новое направление — химия медицинских полимеров.

В отличие от синтетических, ВМС живой природы (биополимеры) — белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, сложные пептиды, образуются в процессе биосинтеза в клетках и являются важнейшими составными частями всех живых организмов. Изучение структуры и свойств биополимеров необходимо для познания важнейших биологических процессов — основы жизни. Знакомство с сущностью явлений набухания и желатинирования способствует лучшему пониманию многих физиологических процессов: воспаления, образования отеков, регенерации тканей и др.

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 1.1. Дисперсные системы. Их классификация.
- 1.2 Характеристика коллоидных систем, их отличие от суспензий и истинных растворов.
- 1.3. Методы получения и очистки коллоидных растворов.
- 1.4. Электрокинетические явления. Электрофорез, электроосмос. Применение электрофореза в биологических и медицинских исследованиях.
- 1.5. Строение коллоидных частиц лиофобных золей.

1.6. Устойчивость и коагуляция лиофобных золей. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов. Кинетика коагуляции. Порог коагуляции. Правило Шульце — Гарди.

1.7. Высокомолекулярные соединения и их растворы. Природные и синтетические ВМС.

1.8. Строение молекулы ВМС. Растворение ВМС, набухание. Влияние различных факторов на набухание.

1.9. Полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка и методы ее определения.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Получение коллоидного раствора (золя) железа (III) гидроксида реакцией гидролиза

Выполнение опыта: отмерьте мерным цилиндром 150 мл дистиллированной воды и перелейте ее в коническую колбу объемом 250 мл. Нагрейте воду до кипения на электроплитке. Не снимая колбы, выключите плитку и при помощи аналитической пипетки влейте в воду 5 мл концентрированного раствора железа (III) хлорида. При нагревании происходит практически полный гидролиз FeCl_3 , в результате чего образуется коллоидный раствор железа (III) гидроксида интенсивного красно-коричневого цвета.

Полученный золь охладите под краном до комнатной температуры. Если необходимо, то отфильтруйте охлажденный раствор через складчатый фильтр. Золь должен быть прозрачным в проходящем свете.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Напишите уравнение реакций получения золя железа (III) гидроксида.

2. Составьте формулу мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Лабораторная работа № 2

Определение порога коагуляции полученного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Выполнение опыта: чтобы определить порог коагуляции золя железа (III) гидроксида, приготовьте растворы электролитов KCl , K_2SO_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с убывающей концентрацией. Для этого возьмите три ряда пробирок по 6 штук и налейте в пробирки каждого ряда заданный объем дистиллированной воды и заданный объем раствора электролита в соответствии с таблицей 23. После этого добавьте в каждую пробирку, по возможности одновременно, по 5 мл золя. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой, начиная от меньшей концентрации к большей, и запишите время начала опыта. Оставьте растворы на 30 мин. Приготовьте контрольный раствор путем сливания в пробирке 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

О протекании коагуляции золя (помутнение растворов или выпадение осадка) или ее отсутствии судят, сопоставляя контрольную и исследуемые пробирки. В таблице 1 отметьте наличие коагуляции в пробирке знаком "+", а отсутствие коагуляции — знаком "-".

Рассчитайте порог коагуляции (ммоль/л) по уравнению:

$$\gamma = C \cdot V \cdot 100, \text{ ммоль/л}$$

Таблица 23 — Коагуляция золя железо (III) гидроксида под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, ммоль/л	Номер пробирки					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	KCl (3,0 M)	Cl ⁻							
2	K ₂ SO ₄ (0,005 M)	SO ₄ ²⁻							
3	K ₃ [Fe(CN) ₆] (0,0005 M)	[Fe(CN) ₆] ³⁻							
Объем, мл	<i>Дистиллированная вода</i>			0	1	2	3	4	4,5
	<i>Раствор электролита</i>			5	4	3	2	1	0,5
	<i>Золь железо (III) гидроксида</i>			5	5	5	5	5	5

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Внесите данные о полученных результатах в таблицу 23.
2. Отметьте, какие ионы предложенных электролитов-коагуляторов оказывают коагулирующее действие на золь Fe(OH)₃.
3. Рассчитайте порог коагуляции золя Fe(OH)₃ для каждого электролита-коагулятора.

Лабораторная работа № 3

Изучение набухания и растворения ВМС

ОПЫТ 1. Определение степени набухания каучука в воде и органических растворителях.

Выполнение опыта: взвесьте 5 колечек каучука или резины (каждое отдельно) и опустите одно в бюкс с водой, а другие – в бюксы с органическими растворителями (например, бензол, скипидар, бензин, керосин). Через 30 минут достаньте колечки из растворителей, осторожно высушите фильтровальной бумагой и снова взвесьте. Рассчитайте степень набухания каучука по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_1 и m_2 — масса каучука до и после набухания.

Данные занесите в таблицу 24.

Таблица 24 — Набухание каучука

№	Растворитель	Исходная масса каучука m_1 , г	Масса после набухания m_2 , г	Величина набухания $m_2 - m_1$, г	Степень набухания α
1					
2					
3					
4					
5					

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Заполните таблицу 24.
2. Приведите расчет степени набухания каучука в различных растворителях.
3. Сделайте вывод о степени набухания каучука в различных растворителях.

ОПЫТ 2. Изучение зависимости степени набухания желатина от рН среды.

Выполнение опыта: в сухие мерные пробирки внесите по 1 мл порошка желатина и в каждую добавьте до 10 мл одного из растворов, приведенных в таблице 25.

Таблица 25 — Набухание желатина в зависимости от величины рН

№	Растворы электролитов	Исходный объем желатина V_1 , мл	Объем после набухания V_2 , мл	Величина набухания $V_2 - V_1$, мл	Степень набухания α
1	0,1 н. раствор HCl (рН = 1)				
2	Буферный раствор рН = 4,7				
3	Дистиллированная вода (рН = 7)				
4	0,1 н. раствор NaOH (рН = 13)				

Содержимое пробирок перемешайте палочкой, которую после каждого перемешивания следует промыть дистиллированной водой. Через 30 мин. определите объем набухшего вещества. Рассчитайте степень набухания по формуле:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Заполните таблицу 25.
2. Приведите расчет степени набухания желатина в растворах с различной величиной рН.

3. Постройте график зависимости степени набухания желатина от рН среды.

4. Сделайте вывод о влиянии величины рН раствора на степень набухания желатина. Укажите изоэлектрическую точку желатина.

Лабораторная работа № 4

Определение изоэлектрической точки белка

Выполнение опыта: возьмите 5 центрифужных пробирок и налейте в каждую по 1 мл ацетатного буфера ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) со следующими значениями рН: 3,8; 4,1; 4,7; 5,3; 6,2.

Добавьте в каждую пробирку по 0,5 мл 1 % раствора белка и по 1 мл ацетона. Содержимое пробирок тщательно перемешайте и на темном фоне отметьте степень мутности проб, количественно оценивая ее в системе от 0 до 5 "плюсов". В случае слабо выраженной мутности в каждую пробу вносите дополнительно по 0,5 мл ацетона.

Данные занесите в соответствующую графу таблицы 26. Максимум мутности соответствует максимальной степени коагуляции белка, что наблюдается в его изоэлектрической точке.

Для более точного обнаружения пробы, в которой произошла максимальная коагуляция белка, пробы в пробирках подвергают центрифугированию на электроцентрифуге. После 2–3 мин центрифугирования со скоростью 3000 оборотов в минуту центрифугу выключают, а пробирки аккуратно вынимают из гнезд и устанавливают по порядку в штативе.

Наблюдают образование осадка белка различной толщины. Надосадочную жидкость сливают быстрым опрокидыванием пробирок. К осадку добавляют по 2 мл биуретового реактива ($\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$). Каждую пробу встряхивают до растворения осадка. Интенсивность фиолетовой окраски в пробах пропорциональна количеству коагулированного белка, выделенного центрифугированием в осадок. Оценивая интенсивность окраски количеством "+", результаты заносят в соответствующую графу таблицы 26.

Таблица 26 — Определение изоэлектрической точки белка

рН	3,8	4,1	4,7	5,3	6,2
Степень мутности					
Интенсивность окраски					

рН пробы с максимальной мутностью и максимальной фиолетовой окраской соответствует изоэлектрической точке белка.

ФОРМА ОТЧЕТА

1. Заполните таблицу 26.

2. Постройте график зависимости мутности раствора от величины рН среды.

3. Сделайте вывод о влиянии величины рН раствора на степень коагуляции белка. Укажите изоэлектрическую точку белка.

3. ХОД ЗАНЯТИЯ

Коллоидные растворы — дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы, имеющие размер 1–100 нм равномерно распределены в дисперсионной среде. Являются промежуточным состоянием между истинными растворами и суспензиями.

Резкой границы между истинными растворами и коллоидными системами нет, так как одно и то же вещество, в зависимости от природы растворителя, может образовать как истинный, так и коллоидный раствор. Например, NaCl в H₂O — истинный раствор, NaCl в спирте — коллоидный раствор.

Коллоидные растворы являются ультрамикрорегетерогенными (неоднородными) системами, так как каждая частица дисперсной фазы отделена со всех сторон от дисперсионной среды поверхностью раздела. Большая поверхность раздела создает избыток свободной поверхностной энергии, которая делает эти системы термодинамически неустойчивыми. Коллоидные растворы не образуются самопроизвольно.

Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо наличие электролита-стабилизатора, ионы которого адсорбируются на ультрамикроскопических частицах твердой фазы, сообщая им одноименный заряд.

Коллоидные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой называются **золями**.

Дисперсные системы делятся на 2 вида: лиофобные и лиофильные или гидрофобные и гидрофильные, если дисперсионная среда — H₂O.

Гидрофобные системы образуются несамопроизвольно и являются термодинамически неустойчивыми. Гидрофильные системы образуются самопроизвольно, следовательно, термодинамически устойчивы.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ

Гидрофобные золи получают двумя методами:

- 1) диспергирования (дробления);
- 2) конденсации (укрупнения).

Методы диспергирования — дробление крупных частиц до частиц коллоидной степени дисперсности путем механического, электрического или ультразвукового воздействия либо методом пептизации.

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных и ионных растворов в коллоидные системы путем образования труднорастворимых веществ в результате химических реакций или изменения физических условий среды.

К методам конденсации относятся:

1) химическая конденсация, в основе которой лежат химические реакции, протекающие с образованием труднорастворимых соединений (ионного обмена, гидролиза, ОВР);

2) физическая конденсация, которая может быть осуществлена:

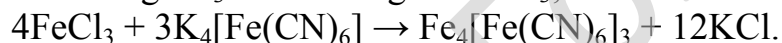
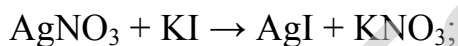
а) путем замены растворителя (в истинный раствор какого-либо вещества добавляют растворитель, в котором это вещество малорастворимо);

б) понижением температуры или повышением давления паров и газов.

В организме преобладающим является конденсационный метод. Одним из немногих примеров диспергирования является эмульгирование жиров в кишечнике.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ

1. Реакцией обмена:



2. Реакцией гидролиза соли: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}.$

3. В результате окислительно-восстановительной реакции:



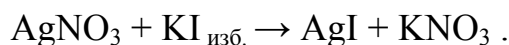
При получении золь методом химической конденсации требуется соблюдение следующих условий:

1) проведение реакции в очень разбавленных растворах при небольшой скорости роста частиц;

2) наличие в системе стабилизатора (небольшой избыток одного из реагентов, ПАВ или ВМС), который обеспечит устойчивость коллоидной системе.

СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ

Рассмотрим образование мицеллы AgI при избытке KI:



Исходное вещество, взятое в небольшом избытке, является стабилизатором, т. е. сообщает устойчивость коллоидным частицам AgI.

Основу мицеллы составляют микрокристаллы труднорастворимого вещества — агрегат. Ионы I будут продолжать достраивать кристаллическую решетку агрегата, сообщая ему электрический заряд. Эти ионы называются *потенциалопределяющими* ионами (ПОИ). ПОИ, адсорбированные на поверхности агрегата, образуют ядро. На поверхности ядра адсорбируются противоионы K^+ (ПРИ). Основная часть всех противоионов, адсорбированных на ядре коллоидной частицы, образует вместе с ПОИ адсорбционный слой, а часть противоионов (10 %) уходит в объем растворителя, образуя диффузный слой.

Схематически строение мицеллы AgI при избытке KI представляется так:



Коллоидная частица с ионами диффузного слоя образуют мицеллу:

m — число структурных единиц иодида серебра в агрегате;

n — число потенциалопределяющих ионов I^- ;

$(n-x)$ — число противоионов K^+ , входящих в адсорбционный слой;

x — число противоионов K^+ , входящих в диффузный слой.

КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Коагуляция — процесс объединения коллоидных частиц за счет слипания под влиянием молекулярных сил притяжения.

Этому процессу препятствует наличие у коллоидных частиц одноименного заряда. Чтобы вызвать коагуляцию золя, необходимо нейтрализовать заряд коллоидной частицы, тогда частицы будут сталкиваться и слипаться. Коагуляцию золя можно вызвать различными способами, легче всего при помощи электролитов.

При коагуляции золей электролитами происходит сжатие диффузного слоя, что позволяет коллоидным частицам подходить друг к другу на расстояние, на котором уже действуют силы межмолекулярного притяжения.

Различают 2 стадии коагуляции: скрытую и явную. При явной коагуляции в системе за счет укрупнения частиц происходят видимые невооруженным глазом изменения. Признаки явной коагуляции — помутнение золя или изменение его окраски. Дальше происходит седиментация — свободное оседание агрегатов коллоидных частиц под действием силы тяжести.

Для наступления явной коагуляции концентрация электролита-коагулятора должна быть равна или больше порога коагуляции золя.

Коагулирующая способность электролитов характеризуется **порогом коагуляции** (γ), т. е. минимальным количеством электролита, которое необходимо добавить к 1 л золя, чтобы вызвать начало явной коагуляции.

Коагулирующее действие электролитов описывается **правилом ШУЛЬЦЕ — ГАРДИ**:

из 2-х ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак заряда которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем это действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

Например, на золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с положительно заряженными гранулами коагулирующее действие оказывают анионы, а на золь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлинской лазури) с отрицательно заряженными гранулами — катионы.

Б. Дерягин и Л. Ландау показали, что порог коагуляции обратно пропорционален заряду иона-коагулятора, возведенного в шестую степень:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \frac{1}{Z_1^6} : \frac{1}{Z_2^6} : \frac{1}{Z_3^6} = \frac{1}{1} : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 730 : 11 : 1$$

Набухание — это самопроизвольный процесс поглощения жидкости полимером, сопровождающийся увеличением его объема и массы. Набухание является первой стадией растворения полимеров. Набухание обусловлено проникновением молекул растворителя в полимер, диффузия макромолекул в растворитель практически не протекает из-за их низкой подвижности.

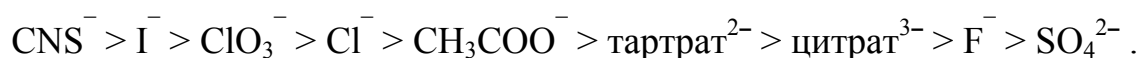
На процесс набухания влияют различные факторы: природа ВМС и растворителя (неполярные полимеры хорошо набухают в неполярных растворителях, полярные полимеры — в полярных растворителях), конфигурация цепи полимера, кислотность среды, температура.

Различают неограниченное и ограниченное набухание. *Неограниченное набухание* (желатин в горячей воде) приводит к растворению полимера, т. е. образованию раствора ВМС. Истинные растворы образуются при растворении полярных полимеров в полярных растворителях (белок в воде) или неполярных полимеров — в неполярных растворителях (каучук в бензоле).

Ограниченное набухание (желатин в холодной воде) приводит к образованию геля. Гель — это состояние, являющееся промежуточным между твердым и жидким состоянием вещества.

Степень набухания — предельное количество жидкости в граммах, поглощенное 1 г полимера на данной стадии набухания.

На степень набухания полярных высокомолекулярных веществ оказывают влияние электролиты, которые по способности усиливать набухание располагаются в лиотропный ряд или ряд Гоффмейстера:



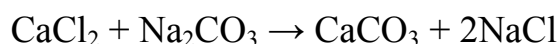
Ион CNS^- усиливает набухание, а ион SO_4^{2-} тормозит его, так как он сам сильнее всех ионов этого ряда гидратируется.

pH среды оказывает большое влияние на набухание полимеров. Минимум набухания для белков лежит в изоэлектрической точке (например, для желатина $pI = 4,7$).

К набуханию способны кожа, ткани мозга, стекловидное тело глаза. Степень набухания тканей меняется при патологических процессах: ожог, воспаление, травма.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

4.1. Запишите формулы мицелл зольей, полученных по реакции обмена:



а) при избытке CaCl_2 ;

б) при избытке Na_2CO_3 .

4.2. Выберите, какие ионы будут коагулировать данный золь в случаях (а) и (б): K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Al^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Расположите выбранные ионы в лиотропные ряды.

4.3. Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, полученного по реакции при небольшом избытке H_2S :



4.4. Золь AgBr получен при смешивании 25 мл 0,008 н. раствора KBr и 18 мл 0,0096 н. раствора AgNO_3 . Определите знак заряда частиц и напишите формулу мицеллы полученного золя. Назовите составные части мицеллы.

4.5. Методы получения ВМС.

4.6. Сравните свойства растворов ВМС и коллоидных растворов.

4.7. Каковы особенности растворения ВМС? Какой процесс называют набуханием?

4.8. Что называют изоэлектрической точкой белка? Приведите методы экспериментального определения ИЭТ белка. Какие свойства белка резко меняются в изоэлектрическом состоянии?

4.9. В каком из растворителей — вода, спирт, толуол, физиологический раствор — желатин будет набухать, а в каком — нет. Объясните причину.

4.10. В каком из растворов степень набухания каучука массой 10 г выше, если после набухания в бензоле его масса составила 22 г, а в толуоле — 31,4 г.

Ответ: в толуоле.

4.11. При каких значениях pH лучше всего разделить смесь ферментов с ИЭТ 4,8 и 7,9, соответственно. Ответ поясните.

Ответ: при pH от 4,8 до 7,9.

4.12. Желатин с ИЭТ 4,7 поместили в раствор, в котором концентрация ионов водорода в 1000 раз больше, чем в воде. В какой форме (катионной или анионной) будет находиться желатин в этом растворе?

Ответ: в катионной форме.

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 562 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для бакалавров / В. А. Попков [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 255 с.
5. Филиппова, В. А. Общая химия: учеб. пособие для студентов лечебного факультета, обучающихся на английском языке: в 2 ч. = General chemistry: educational guidance for students medical department in English medium: in two part (с грифом М-ва образования Респ. Беларусь) / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2013. — Ч. 2. — 180 с.

Дополнительная

1. Жолнин, А. В. Общая химия / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.

Приложение А

Некоторые важнейшие физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение	Единицы измерения
Постоянная Авогадро	N_A	6,02	10^{23} моль ⁻¹
Атомная единица массы	а.е.м.	1,66	10^{-27} кг
Масса электрона	m_e	9,11	10^{-31} кг
Масса протона	m_p	1,67	10^{-27} кг
Масса нейтрона	m_n	1,68	10^{-27} кг
Постоянная Планка	h	6,6262	10^{-34} Дж·с
Постоянная Фарадея	F	9,65	10^4 Кл/моль
Универсальная газовая постоянная	R	8,314	Дж/моль·К
Молярный объем газа	V_m	22,4	дм ³ /моль

Приложение Б

Электрохимический ряд напряжения металлов

Li K Sr Ba Ca Na Mg Al Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Hg Pt Au

Приложение В

Относительные молекулярные массы некоторых неорганических веществ

Ионы	OH ⁻	O ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
H ⁺	18	18	36,5	81	128	34	82	98	63	98	62	78
NH ₄ ⁺	35	-	53,5	98	145	68	116	132	80	149	96	112
Na ⁺	40	62	58,5	103	150	78	126	142	85	164	106	122
K ⁺	56	94	74,5	119	166	110	158	174	101	212	138	154
Mg ²⁺	58	40	95	184	278	56	104	120	148	262	84	100
Ca ²⁺	74	56	111	200	294	72	120	136	164	310	100	116
Ba ²⁺	171	153	208	297	391	169	217	233	261	601	197	213
Al ³⁺	78	102	133,5	267	408	150	294	342	213	122	234	282
Cr ³⁺	103	152	158,5	292	433	200	344	392	238	147	284	332
Zn ²⁺	99	81	136	225	319	97	145	161	189	385	125	141
Mn ²⁺	89	71	126	215	309	87	135	151	179	355	115	131
Fe ²⁺	90	72	127	216	310	88	136	152	180	358	116	132
Fe ³⁺	107	160	162,5	296	437	208	352	400	242	151	292	340
Cu ²⁺	98	80	135	224	318	96	144	160	188	382	124	140
Ag ⁺	125	232	143,5	188	235	248	294	312	170	419	276	292
Pb ²⁺	241	223	278	367	461	239	287	303	331	811	267	283

Приложение Г

Таблица растворимости солей и оснований в воде

Катионы Анионы	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Bi ³⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺	
ОН ⁻		Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	—	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	М	Н	Р	Н	Н	М	Р	Р	М	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Г	Г
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	М	М
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Н	Н	
SCN ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	М	Р	Г	М	Н	
CN ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Р	М	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н	М	Г	Г	Р	М	
CO ₃ ²⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Г	Г	Н	Н	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Г	Н	Н	Г
HCO ₃ ⁻	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	Р	Р	—	Р	Р		Р	Р	Р	Р	—	—	—	—	—	
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Г	Г	Н	Г	
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Г	Р	Р	Г	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Г	Г	Р	Г	
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
C ₂ O ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р		Г	Р	Г	
HCOO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	Г	Р	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Г	Г	Н	М	—	Н	Н	Н	М	М	М	Н	Г	Н	Н	Р	
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	

Примечание. Р — вещество растворимо в воде; М — вещество мало растворимо в воде; — — нет достоверных данных; Г — вещество гидролизуеться; Н — вещество нерастворимо в воде.

Приложение Д

Константы основности и рК_б для некоторых оснований

Основание	К _б	рК _б
Аммиак	1,8 · 10 ⁻⁵	4,75
Анилин	3,8 · 10 ⁻¹⁰	9,42
Метиламин	4,4 · 10 ⁻⁴	3,6
Мочевина	1,5 · 10 ⁻¹⁴	13,82
Новокаин	7,0 · 10 ⁻⁶	5,16
Пиридин	1,7 · 10 ⁻⁹	8,77
Кофеин	4,1 · 10 ⁻⁴	3,39
Свинец гидроксид К ₁	9,55 · 10 ⁻⁴	3,02
Свинец гидроксид К ₂	3,0 · 10 ⁻⁸	7,52

Приложение Е

Константы кислотности и pK_a для некоторых кислот

Кислота	pK_a	K_a
HClO	7,25	$5,6 \cdot 10^{-8}$
HCl	-7	$1,0 \cdot 10^7$
H ₂ SO ₄	-3	$1,0 \cdot 10^3$
H ₃ O ⁺	-1,74	55
HNO ₃	-1,32	21
H ₂ SO ₃	1,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$
HSO ₃ ⁻	7,21	$6,3 \cdot 10^{-8}$
HF	3,13	$7,2 \cdot 10^{-4}$
HNO ₂	3,15	$7,1 \cdot 10^{-4}$
HCOOH	3,70	$2,2 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₅ COOH	4,89	$1,3 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ COOH	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HCN	9,00	$1,0 \cdot 10^{-9}$
H ₃ BO ₃	9,14	$7,3 \cdot 10^{-10}$
NH ₃ ⁺	9,25	$5,6 \cdot 10^{-10}$
H ₂ SiO ₄	9,5	$3,2 \cdot 10^{-10}$
H ₂ CO ₃	6,52	$3,0 \cdot 10^{-7}$
HCO ₃ ⁻	10,4	$4,0 \cdot 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	1,96	0,011
H ₂ PO ₄ ⁻	7,12	$7,6 \cdot 10^{-8}$
HPO ₄ ²⁻	12,3	$4,8 \cdot 10^{-13}$
H ₂ S	6,92	$1,2 \cdot 10^{-7}$
HS ⁻	13	$1,0 \cdot 10^{-13}$

Приложение Ж

Коэффициент активности некоторых ионов в водных растворах

Ионы	Ионная сила (I) раствора								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
H ⁺	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85
NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44
OH ⁻ , F ⁻ , ClO ₄ ⁻	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46
Na ⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23
PO ₄ ³⁻	0,80	0,73	0,40	—	0,10	—	—	—	—
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺	0,80	0,74	0,45	—	0,18	—	—	—	—

Приложение 3

Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Температура замерзания (°С)*	К (°×кг/моль)	Температура кипения (°С)*	Е (°×кг/моль)
Вода H ₂ O	0	1,86	100	0,52
Анилин C ₆ H ₅ NH ₂	-5,96	5,87	184,4	3,22
Ацетон CH ₃ COCH ₃	-94,6	2,4	56,6	1,48
Бензол C ₆ H ₆	5,5	5,12	80,1	2,53
Кислота уксусная CH ₃ COOH	16,6	3,90	117,9	2,93
Хлороформ CHCl ₃	-63,2	4,9	61,2	3,88
Циклогексан C ₆ H ₁₂	6,6	20,0	80,7	2,79
Четыреххлористый углерод CCl ₄	-22,87	2,98	76,75	5,3
Этанол C ₂ H ₅ OH	-117,3	1,9	78,4	1,22

Примечание: *измерения проводились при давлении, равном 1 атм.

Приложение И

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах

Комплексный ион	K _{нест}	Комплексный ион	K _{нест}
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	5,75·10 ⁻²⁰	[Fe(SCN) ₆] ³⁻	5,89·10 ⁻⁴
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	9,33·10 ⁻¹³	[Cu(SCN) ₄] ²⁻	3,02·10 ⁻⁷
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	3,4·10 ⁻⁸	[Fe(ox) ₃] ³⁻	6,3·10 ⁻²¹
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	2,88·10 ⁻⁷	[Fe(cit) ₂] ³⁻	1,4·10 ⁻¹²
[BiI ₄] ⁻	1,12·10 ⁻¹⁵	[CdBr ₄] ²⁻	1,17·10 ⁻³
[CdI ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻⁷	[HgBr ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻²¹
[PbI ₄] ²⁻	6,0·10 ⁻⁷	[PbBr ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻³
[HgI ₄] ²⁻	0,5·10 ⁻³⁰	[PdBr ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻¹⁴
[Al(OH) ₄] ⁻	1,0·10 ⁻³³	[PtBr ₄] ²⁻	3,0·10 ⁻²¹
[Zn(OH) ₄] ²⁻	1,99·10 ⁻¹⁸	[PbCl ₄] ²⁻	0,1
[Cr(OH) ₆] ³⁻	1,25·10 ⁻³⁰	[PtCl ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻¹⁶
[Pb(SCN) ₄] ²⁻	0,14	[HgCl ₄] ²⁻	8,5·10 ⁻¹⁶
[Co(SCN) ₄] ²⁻	6,31·10 ⁻³	[ZnCl ₄] ²⁻	10

Приложение К

Константы растворимости (K_s) некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах

Вещество	K_s	Вещество	K_s
Ag ₃ AsO ₃	$1,0 \cdot 10^{-17}$	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgSNC	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Ca(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-14}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$
AgNO ₂	$1,6 \cdot 10^{-4}$	CuSO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Cu(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
BaCr ₂ O ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Mn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Na[Sb(OH) ₆]	$4,0 \cdot 10^{-8}$	SrCrO ₄	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Ni(OH) ₂	$2,1 \cdot 10^{-16}$	SrCr ₂ O ₄	$5,5 \cdot 10^{-8}$
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
PbCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-13}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Приложение Л

Стандартные электродные потенциалы пар катион/металл в водных растворах при 25 °С

Электродная реакция	φ°, В	Электродная реакция	φ°, В
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,925	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Mo}$	-0,200
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,900	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,870	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,370	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	+0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,660	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,180	$\text{Ru}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ru}$	+0,450
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,762	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,740	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$	+0,987
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,190
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,280	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,500

Приложение М

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С*

Электронно-ионное уравнение	φ°, V	Электронно-ионное уравнение	φ°, V
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,73	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}$	+0,54
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$	+0,86
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,356
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,88
$2\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63	$2\text{HgCl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	+0,62
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,84	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 2\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,43	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2	$2\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,174	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,311	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,835
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,158	$\text{SeO}_8^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+1,15

Примечание: * для всех электродных реакций концентрация раствора равна 1 М и давление, равное 1 атм. для газов.

Учебное издание

**Чернышева Людмила Викторовна
Одинцова Марина Валерьевна
Перминова Елена Александровна и др.**

**РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

**Учебно-методическое пособие
для студентов 1 курса лечебного факультета
учреждений высшего медицинского образования**

Редактор *Т. М. Кожемякина*
Компьютерная верстка *Ж. И. Цырыкова*

Подписано в печать 05.03.2019.
Формат 60×84^{1/8}. Бумага офсетная 80 г/м². Гарнитура «Таймс».
Усл. печ. л. 16,74. Уч.-изд. л. 18,30. Тираж 140 экз. Заказ № 65.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Гомельский государственный медицинский университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/46 от 03.10.2013.
Ул. Ланге, 5, 246000, Гомель.