

ФГБОУ ВО «КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Кафедра общей и органической химии

ОСНОВЫ ХИМИИ
(часть 1)

Учебно-методическое пособие для студентов
лечебного и педиатрического факультетов
медицинских университетов

Казань 2017

УДК 547.002
ББК 24.23

Печатается по решению Центрального координационно-методического совета Казанского государственного медицинского университета

Составители:

сотрудники кафедры общей и органической химии
профессор, д.м.н. *Киселев С.В.*, доцент, к.х.н. *Халиуллин Р.Р.*

Рецензенты:

доктор мед. наук, зав. кафедрой биохимии КГМУ,
профессор *Мустафин И.Г.*,
доктор хим. наук, профессор кафедры
органической химии КНИТУ *Газизов М.Б.*

Основы химии (часть 1). Учебно-методическое пособие для студентов лечебного и педиатрического факультетов медицинских университетов/ С.В. Киселев, Р.Р. Халиуллин. – Казань: КГМУ, 2017. – 142 с.

Учебно-методическое пособие по химии предназначено для студентов лечебного и педиатрического факультетов университетов и представляет собой практическое руководство для изучения основных физико-химических процессов, лежащих в основе жизнедеятельности. В пособии представлены требования к уровню знаний и умений студентов, краткое изложение теоретического материала, примеры решения задач, вопросы и задачи для самоподготовки, описание лабораторных работ, контрольно-измерительные материалы в виде тестов и творческих заданий.

© Казанского государственного медицинского университета, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Раздел I. РАСТВОРЫ.....	5
1.1. Способы выражения концентрации растворенного вещества.....	7
1.2. Растворы сильных и слабых электролитов.....	20
1.3. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели. Гидролиз солей.....	29
Раздел 2. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ.....	36
Раздел 3. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ.....	44
3.1. Осмос и осмотическое давление.....	45
3.2. Понижение давления насыщенного пара над раствором...50	
3.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.....	52
Раздел 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	59
Раздел 5. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	75
Раздел 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	86
Раздел 7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	99
Литература.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Одной из естественных наук, изучающих окружающий нас материальный мир во всем многообразии его форм и превращений, является химия. Химия - это наука о составе, строении, свойствах, превращениях веществ и явлениях их сопровождающих.

Исключительно велико значение химии в биологии и медицине. В живых организмах происходят около миллиона различных процессов, каждый из которых представляет собой совокупность химических превращений, определяющих в конечном итоге разнообразные биологические функции живых организмов. Поэтому понимание химических закономерностей, лежащих в основе того или иного процесса, помогает направленному поиску способов лечения патологических состояний живых организмов.

Лабораторные занятия - одно из важнейших звеньев учебно-педагогического процесса: студенты получают навыки экспериментальной работы, умение обращаться с приборами, самостоятельно делать выводы из полученных данных и тем самым более глубоко и полно усваивать теоретический материал изучаемой дисциплины. Настоящее учебное пособие предназначено для руководства практической работой на лабораторных занятиях студентов медицинских университетов. Пособие содержит практические работы, подготовленные в соответствии с программой по химии для студентов лечебного и педиатрического факультетов. В каждой работе дано краткое теоретическое введение и описан порядок ее выполнения. Все работы составлены так, чтобы способствовать сознательному творческому подходу к их выполнению. В руководство, помимо классических лабораторных работ, включены некоторые современные физико-химические методы анализа, широко используемые в клинической практике и биологических исследованиях: потенциометрический метод определения рН растворов, хроматография и др.

Лабораторную работу необходимо выполнять в определенной последовательности:

1. Ознакомиться по учебнику с тем разделом химии, к которому относится данная работа;
2. Внимательно прочитать и понять содержание теоретического введения к выполняемой лабораторной работе, в котором рассматриваются основные закономерности изучаемых физико-химических процессов, физический смысл величин, используемых при решении практических задач, а также формулируется цель работы;
3. Ознакомиться со схемой и описанием прибора, перечнем необходимой посуды и реактивов и порядком составления отчета;
4. Выполнить опыт;
5. Составить отчет о работе: записать ход работы, полученные результаты, объяснить наблюдаемые явления и сделать вывод;
6. Ответить на вопросы из данного раздела.

1. РАСТВОРЫ

Химические реакции в живых организмах протекают в растворах. К растворам относятся такие важные биологические системы как цитоплазма, кровь, лимфа, желудочный сок, слюна, моча, пот. Они представляют собой водные растворы солей, белков, углеводов, липидов.

Под растворами понимают смеси переменного состава, состоящие из двух и более компонентов. В зависимости от агрегатного состояния, различают твердые, жидкие и газообразные растворы. Примером твердого раствора могут послужить сплавы металлов, жемчуг, зубы; жидкого - водные растворы спиртов, солей, слюна, пот; газообразного - воздух. В свою очередь, эти системы по соответствию размеров, составляющих их компонентов, делят на гомогенные и гетерогенные системы. И в гомогенной и гетерогенной системе одно вещество оказывается в раздробленном (*диспергированном*) состоянии. Тип образующейся дисперсной системы зависит от степени раздробленности веществ. Если вещество диспергируется до молекулярного или ионного уровня, то образуется истинный раствор.

Истинным раствором называется термодинамически устойчивая гомогенная (однородная) система переменного состава с размером частиц 10^{-10} - 10^{-9} м, состоящая из двух и более компонентов. Истинные

растворы образуются самопроизвольно и могут сохраняться неопределенно долгое время. Это, например, водные растворы хлористого натрия, уксусной кислоты, глюкозы.

В гетерогенных (неоднородных) дисперсных системах молекулы или ионы образуют крупные агрегаты с размером частиц 10^{-9} - 10^{-5} м. Эти агрегаты равномерно распределены в объеме другого вещества, состоящего из атомов или молекул, т.е. частиц с размером 10^{-10} - 10^{-9} м.

Гетерогенные системы в отличие от гомогенных неустойчивы. Примерами таких систем являются суспензии (зубная паста), эмульсии (молоко), коллоидные растворы различных веществ (гидроокиси железа, лекарственных препаратов серебра – протаргол, колларгол).

Основные биологические жидкости организма, такие как кровь, лимфа, цитоплазма, не являются простыми истинными растворами, а представляют собой дисперсные системы, в водной среде которых содержатся вещества с разным размером частиц.

В жидких растворах компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, принято называть *растворителем*, а другой компонент – *растворенным веществом*. Например, в водном растворе глюкозы вода является растворителем, а глюкоза растворенным веществом. При одинаковом агрегатном состоянии компонентов (например, вода и этиловый спирт) растворителем обычно считают вещество, которое преобладает в растворе.

Основной физико-химической характеристикой раствора является концентрация растворенного вещества. Под *концентрацией раствора* понимают содержание растворенного вещества (в граммах или молях) в единице массы или объема раствора или растворителя.

Цель изучения: получить знания о принципах и подходах количественного выражения состава растворов, используемых в медико-биологических исследованиях и в медицинской практике.

Студент должен знать:

- определения и разновидности растворов;
- способы выражения концентрации растворов;
- расчеты той или иной концентрации растворенного вещества.

Студент должен уметь:

- рассчитывать необходимую концентрацию растворенного вещества;
- проводить вычисления для перевода одного способа выражения концентрации в другой;
- пользоваться приборами и посудой при взвешивании и растворении необходимого количества вещества;
- готовить растворы заданной концентрации.

1.1. Способы выражения концентрации растворенного вещества

1. *Массовая доля* растворенного вещества $\omega(X)$ представляет собой отношение массы растворенного вещества $m(X)$ к массе раствора $m(p\text{-ра})$, является безразмерной величиной и выражается в долях единицы или процентах (%).

2. *Молярная доля* $\chi(X)$ представляет собой отношение количества вещества компонента раствора $\nu(X_i)$ к общему числу всех компонентов $\sum \nu(X_i)$ составляющих раствор. Как и массовая доля, молярная доля также является безразмерной величиной и выражается в долях единицы или процентах (%).

3. *Объемная доля* $\varphi(X)$ представляет собой отношение объема компонента раствора $V(X)$ к общему объему раствора $V(p\text{-ра})$. Это тоже безразмерная величина и может выражаться как в долях единицы, так и в процентах.

4. *Молярная концентрация* $C(X)$ представляет собой отношение количества вещества компонента раствора $\nu(X)$ к объему раствора $V(p\text{-ра})$ с размерностью моль/л. Например, 0,1 М раствор означает децимолярный раствор или раствор с молярной концентрацией растворенного вещества 0,1 моль/л.

5. *Молярная концентрация эквивалента (или нормальная концентрация)* $C(^{1/z}X)$ представляет собой отношение количества вещества эквивалента в растворе $\nu(^{1/z}X)$ к объему раствора с размерностью моль/л.

Эквивалент ($^{1/z}X$) – это условная или реальная частица вещества X, которая соответствует (эквивалентна) передаче одного иона водорода в кислотно-основной реакции или одного электрона в окислительно-

восстановительной реакции. Эквивалент одноосновной кислоты или одноосновного основания – это всегда реальная частица, молекула X. В случае многоосновных кислот или многокислотных оснований эквивалентом может быть реальная молекулы X или ее какая-то часть (доля) - $1/zX$. Число, показывающее долю реальной частицы, эквивалентной одному иону водорода или одному электрону, называется *фактором эквивалентности* - $f_{\text{экв.}}(X)$ или $1/zX$. Если кислотно-основная реакция протекает до конца, то при нахождении фактора эквивалентности кислот, оснований и солей следует знать, что Z – это основность кислоты или кислотность основания, а в случае солей – произведение числа атомов металла, образующего соль, на его валентность.

Молярная масса вещества эквивалента $1/zX$ определяется произведением фактора эквивалентности на молярную массу вещества: $M(1/zX) = 1/z \times M(X)$;

6. *Моляльность раствора (моляльная концентрация) $C_m(X)$ или $v(X)$* представляет собой отношение количества растворенного вещества $v(X)$ к массе растворителя $m(\text{р-теля})$ в килограммах, размерность моль/кг.

7. *Титр или массовая концентрация $t(X)$* представляет собой отношение массы растворенного вещества в граммах к объему раствора в миллилитрах, размерность г/мл.

Способы выражения концентрации растворов

Таблица 1

Название	Размерность	Формула для расчета
Массовая доля, $\omega(X)$	-	$\omega = m(X) / m_{\text{(раствора)}}$
Объемная доля, $\varphi(X)$	-	$\varphi(X) = V(X) / V_{\text{(р-ра)}}$
Молярная доля, $\chi(X)$	-	$\chi(X) = v(X_i) / \sum v(X_i)$
Молярная концентрация, $C(X)$	Моль/л	$C(X) = v(X) / V_{\text{(р-ра)}} = m(X) / (M(X) \times V_{\text{(р-ра)}})$
Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), $C(1/zX)$ или $N(X)$	Моль/л	$C(1/zX) = v(1/zX) / V_{\text{(р-ра)}} = m(X) / (M(1/zX) \times V_{\text{(р-ра)}})$
Моляльная концентрация, $v(X)$ или $C_m(X)$	Моль/кг	$v(X) = v(X) \times 1000 / m_{\text{(р-ля)}} = m(X) \times 1000 / (M(X) \times m_{\text{(рля)}})$
Титр, $t(X)$	г/мл	$t(X) = m(X) / V_{\text{(р-ра)}} = \rho_{\text{(рра)}} \times \omega(X)$

Взаимосвязь различных способов выражения концентрации растворов

Таблица 2

Способы выражения концентрации	Формулы пересчета
Молярная концентрация – $C(X)$, моль/л	$(10 \times \rho_{(p-ра)} \times \omega\%(X)) / M(X)$
	$C(^{1/z}X) \times f(\text{эков})$
	$v(X) \times m_{(p-ля)} / V_{(p-ра)}$
Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) – $C(^{1/z}X)$ или $N(X)$, моль/л	$10 \times \rho_{(p-ра)} \times \omega\%(X) / M(^{1/z}X)$
	$C(X) / f(\text{эков})$
Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) – $C(^{1/z}X)$ или $N(X)$, моль/л	$1000 \times t(X) / M(^{1/z}X)$
Молярная концентрация – $v(X)$ или $C_m(X)$, моль/ кг	$C(X) \times V_{(p-ра)} / m_{(p-ля)}$
Титр – $t(X)$, г/мл	$C(^{1/z}X) \times M(^{1/z}X) / 1000$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Массовая доля компонента

1. Глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется при лечении желудочно-кишечных заболеваний как слабительное. Сколько (г) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно для приготовления 250 г раствора, с массовой долей Na_2SO_4 , равной 5%.

<p>Дано: $m_{(p-ра)} = 250 \text{ г}$ $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5\% = 0,05$ $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$ $M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ г/моль}$</p>	<p>Решение: 1) $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m_{(p-ра)} \times \omega = 250 \times 0,05 = 12,5 \text{ г}$ $v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m/M = 12,5/142 = 0,088 \text{ моль}$ 2) по стехиометрической схеме: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = v(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,088 \times 322 = 28,3 \text{ г}$</p>
$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = ?$	Ответ: 28,3 г

2. Сульфат цинка ZnSO_4 в виде раствора с массовой долей 0,25% применяется в качестве глазных капель. Сколько (г) воды нужно добавить к 25 г раствора ZnSO_4 с массовой долей 2%, чтобы приготовить глазные капли?

<p>Дано: $m_{(2\% \text{ p-ра})} = 25 \text{ г}$ $\omega(\text{ZnSO}_4) = 2\%$ $\omega(\text{ZnSO}_4) = 0,25\%$</p>	<p>Решение: В соответствии с «правилом креста» составим схему:</p> <p>$\frac{m_{(2\% \text{ p-ра})}}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,25}{1,75} = \frac{1}{7} = \frac{25}{m(\text{H}_2\text{O})}$</p> <p>$m(\text{H}_2\text{O}) = 7 \times 25 = 175 \text{ г}$</p>
$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$	Ответ: 175 г

3. Для компенсации недостатка соляной кислоты в желудочном соке применяют её растворы как лекарственные формы. Сколько (мл) 24%-ного раствора HCl с плотностью 1,12 г/мл необходимо для приготовления 500 г раствора с массовой долей 5%.

<p>Дано: $\rho(\text{p-ра 1}) = 1,12 \text{ г/мл}$ $\omega_1(\text{HCl}) = 24\%$ $m(\text{p-ра 2}) = 500 \text{ г}$ $\omega_2(\text{HCl}) = 5\%$</p>	<p>Решение: $m(\text{HCl}) = \omega_2 \times m(\text{p-ра 2}) = 500 \times 0,05 = 25 \text{ г}$ $V(\text{p-ра 1}) = m(\text{HCl}) / (\omega_1 \times \rho(\text{p-ра 1})) =$ $= 25 : 0,24 \times 1,12 = 93 \text{ мл}$</p>
$V(\text{p-ра 1}) = ?$	Ответ: 93 мл

4. Определите массовую долю (в %) HCl в растворе, полученном при смешивании 50 мл раствора с массовой долей 20% ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$) и 20 мл раствора с массовой долей 10% ($\rho = 1,05 \text{ г/мл}$).

<p>Дано: $V(\text{p-ра 1}) = 50 \text{ мл}$ $\rho(\text{p-ра 1}) = 1,1 \text{ г/мл}$ $\omega_1(\text{HCl}) = 20\%$ $V(\text{p-ра 2}) = 20 \text{ мл}$ $\rho(\text{p-ра 2}) = 1,05 \text{ г/мл}$ $\omega_2(\text{HCl}) = 10\%$</p>	<p>Решение: 1) $m_1(\text{HCl}) = m(\text{p-ра 1}) \times \omega_1(\text{HCl}) =$ $= V(\text{p-ра 1}) \times \rho(\text{p-ра 1}) \times \omega_1(\text{HCl}) = 50 \times 1,1 \times$ $0,2 = 11 \text{ г}$ 2) $m_2(\text{HCl}) = V(\text{p-ра 2}) \times \rho(\text{p-ра 2}) \times \omega_2(\text{HCl}) =$ $= 20 \times 1,05 \times 0,1 = 2,1 \text{ г}$ 3) $\omega_3(\text{HCl}) = (m_1(\text{HCl}) + m_2(\text{HCl})) \times 100\%$ $/(m(\text{p-ра 1}) + m(\text{p-ра 2})) =$ $(11 + 2,1) \times 100\% / ((50 \times 1,1) + (20 \times 1,05)) = 17,2\%$</p>
$\omega_3 \%(\text{HCl}) = ?$	Ответ: 17,2%

Молярная концентрация

1. Для определения времени свертывания плазмы крови применяется раствор CaCl₂ с молярной концентрацией 0,025 моль/л. Сколько(г) CaCl₂ необходимо для приготовления 250мл этого раствора?

<p>Дано: $C(\text{CaCl}_2) = 0,025$ моль/л $V(\text{p-р}) = 250 \text{ мл}$</p>	<p>Решение: $V(\text{p-ра}) = 250 \text{ мл} = 0,25 \text{ л}$ $m(\text{CaCl}_2) = C(\text{CaCl}_2) \times M(\text{CaCl}_2) \times V(\text{p-р}) =$ $0,025 \times 111 \times 0,25 = 0,6938 \text{ (г)}$</p>
$m(\text{CaCl}_2) = ?$	Ответ: 0,6938 г.

2. Сколько (мл) раствора H₂SO₄ с плотностью 1,26 г/мл (34,6%) нужно для приготовления 3 л 0,12 М раствора?

<p>Дано: $\rho(\text{p-ра 1}) = 1,26 \text{ г/мл}$ $\omega_1 \%(\text{H}_2\text{SO}_4) = 34,6\%$ $V(\text{p-ра 2}) = 3 \text{ л}$ $C_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,12 \text{ М}$</p>	<p>Решение: $m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 1) $V(\text{p-ра 1}) \times \rho(\text{p-ра 1}) \times \omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $C_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \times M(\text{H}_2\text{SO}_4) \times V(\text{p-ра 2});$ 2) $V(\text{p-ра 1}) \times 1,26 \times 0,346 = 0,12 \times 98 \times 3;$ $V(\text{p-ра 1}) = 0,12 \times 98 \times 3 / (1,26 \times 0,346) =$ 81 мл</p>
$V(\text{p-ра 1}) = ?$	Ответ: 81 мл

3. Раствор NaCl с массовой долей 0,85% ($\rho = 1,005 \text{ г/мл}$), называемый физиологическим раствором, применяется для внутривенных вливаний. Определите молярную концентрацию этого раствора

<p>Дано: $\rho(\text{p-ра}) = 1,005 \text{ г/мл}$ $\omega_1(\text{NaCl}) = 0,85\%$</p>	<p>Решение: Предположим $V(\text{p-ра}) = 1000 \text{ мл} = 1 \text{ л};$ $m(\text{p-ра}) = V(\text{p-ра}) \times \rho(\text{p-ра}) = 1,005 \times 1000 =$ 1005 г $\omega_1(\text{NaCl}) = 0,0085;$ $C(\text{NaCl}) = \nu(\text{NaCl}) / V(\text{p-ра}) =$ $= M(\text{NaCl}) / (M(\text{NaCl}) \times V(\text{p-ра})) =$ $= m(\text{p-ра}) \times \omega_1(\text{NaCl}) / (M(\text{NaCl}) \times V(\text{p-ра}))$ $= 1000 \times 0,0085 / (58,5 \times 1,26 \times 1) = 0,146 \text{ моль/л}$</p>
$C(\text{NaCl}) = ?$	Ответ: 0,146 моль/л

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация)

1. Сколько (г) Na_2CO_3 требуется для приготовления 1,5 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л. Раствор предназначен для реакции, протекающей до конца.

Дано: $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,15$ моль/л $V(\text{p-ра}) = 1,5$ л	Решение: Пример реакции: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{(\text{ЭКВ})}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2;$ $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \times 106 = 53$ г/моль $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \times V(\text{p-ра})$ $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,15 \times 1,5 \times 53 = 11,925$ г
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$	Ответ: 11,925 г

2. Сколько (мл) раствора CaCl_2 с массовой долей 10% ($\rho = 1,04$ г/мл) необходимо для приготовления 2 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л? Раствор предназначен для реакции, идущей до конца.

Дано: $\rho(\text{p-ра } 1) = 1,04$ г/мл $\omega_1 \text{ } (\text{CaCl}_2) = 10\% = 0,1$ $C_2(1/2 \text{ CaCl}_2) = 0,05$ моль/л $V(\text{p-ра } 2) = 2,0$ л	Решение: Пример реакции: $\text{CaCl}_2 + \text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $f_{(\text{ЭКВ})}(\text{CaCl}_2) = 1/2;$ $M(1/2\text{CaCl}_2) = 1/2 \times 111 = 55,5$ г/моль $M(\text{CaCl}_2) = V(\text{p-ра } 1) \times \rho(\text{p-ра } 1) \times \omega_1(\text{CaCl}_2) = C(1/2\text{CaCl}_2) \times M(1/2\text{CaCl}_2) \times V(\text{p-ра } 2)$ $V(\text{p-ра } 1) = C_2(1/2 \text{ CaCl}_2) \times V(\text{p-ра } 2) \times M(1/2 \text{ CaCl}_2) / (\rho(\text{p-ра } 1) \times \omega_1(\text{CaCl}_2)) = 0,05 \times 2 \times 55,5 / (1,04 \times 0,1) = 53,5$ мл
$V(\text{p-ра } 1) = ?$	Ответ: 53,5 мл

3. Определите нормальную концентрацию (молярную концентрацию эквивалента) 50,1%-ного раствора H_2SO_4 с плотностью 1,4 г/мл. Раствор предназначен для реакции, идущей до конца.

Дано: $\rho(\text{p-ра } 1) = 1,4$ г/мл $\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50,1\%$	Решение: Пример реакции: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{(\text{ЭКВ})}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \times 98 = 49$ г/моль Предположим $V(\text{p-ра}) = 1000$ мл = 1 л $m(\text{p-ра}) = V(\text{p-ра}) \times \rho(\text{p-ра}) = 1,4 \times 1000 = 1400$ г $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = m(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{p-ра}) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / (M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \times V(\text{p-ра})) = m(\text{p-ра}) \times \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) / (M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \times V(\text{p-ра})) = 1400 \times 0,501 / (49 \times 1) = 14,2$ моль/л
$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$	Ответ: 14,2 моль/л

4. Определите нормальную концентрацию 0,5 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ предназначенного для реакции образования гидроксида алюминия.

Дано: $C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,5$ М	Решение: Пример реакции: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{KOH} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ $f_{(\text{ЭКВ})}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$ $C(1/2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) / f_{(\text{ЭКВ})} = 0,5 / (1/6) = 3$ моль/л или 3 N
$C(1/2 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3) = ?$	Ответ: = 3 моль/л или 3 N

5. Определите титр 0,15 N раствора Na_2CO_3 , предназначенного для реакции полного ионного обмена (см. задачу 8).

Дано: $C(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = 0,15 \text{ моль/л}$	Решение: $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2;$ $t(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) \times M(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) / 1000 = 0,15 \times 53 / 1000 = 0,00795 \text{ моль/л}$
$t(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$	Ответ: 0,00795 г/мл

Моляльная концентрация

1. Рассчитайте моляльность 40%-ного раствора HNO_3 .

Дано: $\omega(\text{HNO}_3) = 40,0\%$	Решение: Предположим, что $m(\text{p-ра}) = 100 \text{ г};$ $m(\text{HNO}_3) = m(\text{p-ра}) \times \omega(\text{HNO}_3) = 100 \times 0,4 = 40 \text{ г};$ $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{p-ра}) - m(\text{HNO}_3) = 100 - 40 = 60 \text{ г}$ $0,06 \text{ кг};$ $C_m(\text{HNO}_3) = \nu(\text{HNO}_3) / m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{HNO}_3) / (M(\text{HNO}_3) \times m(\text{H}_2\text{O})) = 40 / 63 / 0,06 = 10,6 \text{ моль/кг}$
$C_m(\text{HNO}_3) = ?$	Ответ: 10,6 моль/кг

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Каково содержание понятия «раствор»? Как классифицируют растворы? Приведите примеры.
2. Что понимают под массовой долей?
3. Чем отличается процентная концентрация от массовой доли?
4. Что понимают под молярной концентрацией?
5. Что такое эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента? Приведите примеры.
6. Что понимают под молярной концентрацией эквивалента (нормальной концентрацией)?
7. Что такое титр раствора?

8. Как связаны между собой $C(X)$ и $\omega(X)$, $C(1/2 X)$ и $C(X)$?
9. Как связаны между собой $C(1/2 X)$ и $\omega(X)$, $C(1/2 X)$ и $t(X)$?
10. Сколько (моль) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ надо прибавить к 100 мл воды, чтобы получить 10% раствор FeSO_4 ? Ответ: 0,18 моль.
11. К 250 г 10%-ного раствора кислоты добавили 500 г раствора той же кислоты с неизвестной массовой долей и получили 25%-ный раствор. Определите массовую долю кислоты в добавленном растворе. Ответ: 32,5%.
12. 125 л хлористого водорода (н.у.) растворили в 500 мл воды. Определите массовую долю HCl в полученном растворе. Ответ: 29%.
13. В каком объеме 1 М раствора серной кислоты содержится 4,9 г H_2SO_4 ? Ответ: 50 мл.
14. Сколько (мл) 20%-ного раствора соляной кислоты с плотностью 1,098 г/мл потребуется для приготовления 1 л 2 М раствора? Ответ: 332,4 мл.
15. Сколько (мл) 0,5 N раствора BaCl_2 можно приготовить из 24,4 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$? Ответ: 400 мл.
16. Вычислите нормальную концентрацию и титр H_3PO_4 в 13%-ном растворе, плотность которого 1,07 г/мл. Раствор предназначен для реакции, идущей до конца. Ответ: 4,26 N; 0,139174 г/мл.
17. В какой массе эфира надо растворить 3,04 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, чтобы получить раствор, моляльность которого равна 0,3 моль/кг? Ответ: 109 г.
18. Какой объем 3 N раствора должен быть прибавлен к 900 мл 0,5 N раствора этого же вещества, чтобы концентрация стала 1 N? Ответ: 225 мл.
19. На реакцию с раствором, содержащим 0,498 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, израсходовано 25,2 мл раствора HCl . Вычислите молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) раствора соляной кислоты. Ответ: 0,1032 N.

Образец билета тестированного контроля
по теме «Способы выражения концентрации растворов»

- Какова процентная концентрация раствора, полученного смешиванием 100 мл 30%-ного раствора хлорида натрия ($\rho = 1,20$ г/мл) и 100 мл 5%-ного раствора хлорида натрия ($\rho = 1,04$ г/мл)?
а) 18,39 б) 20,60 в) 41,20
- Масса 1 моль эквивалента H_3PO_4 в реакции образования NaH_2PO_4 равна (в г/моль):
а) 49 б) 73,5 в) 98
- Фактор эквивалентности соли в реакции:
 $Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH = 2 Na[Al(OH)_4] + 3Na_2SO_4$ равен:
а) 1/8 б) 1/6 в) 1/4
- Какую массу (навеску) Na_2CO_3 (в г) необходимо взять для приготовления 2 л 2 N раствора, используемого в реакции полного ионного обмена?
а) 53 б) 212 в) 159
- Чему равна молярная концентрация 96%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл)?
а) 16 б) 18 в) 20

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	а	в	а	б	б

Оценка задания. Число правильных ответов:

- 1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)
3. 7 баллов (удовлетворительно)
4. 8 баллов (хорошо)
5. 9 баллов (отлично)

Лабораторная работа: Приготовление раствора заданной концентрации разбавлением концентрированного раствора.

Цель работы: научиться рассчитывать необходимое количество вещества для приготовления раствора определенной концентрации, используемого в медико-лабораторной практике.

Ход работы:

1. Получите от преподавателя задание - приготовить из концентрированного раствора определённый объём раствора меньшей концентрации.

2. Рассчитайте, сколько (мл) исходного раствора требуется для приготовления раствора заданной концентрации. Зная эту величину, найдите объём воды, необходимой для получения этого раствора. Для нахождения плотности раствора пользуйтесь таблицами. Проведённые расчёты представьте преподавателю.

3. После проверки преподавателем, приготовьте заданный раствор смешением найденных объёмов исходного раствора и воды. Для приготовления раствора определённой концентрации используйте: мерную колбу, мерный цилиндр и пипетку, при помощи которой определённый объём жидкости перенесите в мерную колбу. В мерной колбе этот раствор долейте водой до метки и перемешайте. Прибавление воды до метки производится сначала быстро, затем, когда до метки останется 1–2 см, по каплям. Отсчёт уровня жидкости в мерной колбе и мерном цилиндре производится по нижнему краю мениска. Перемешивание раствора в колбе осуществляется путём её переворачивания и встряхивания.

4. Приготовленный раствор сдайте дежурному лаборанту.

Пример расчёта:

Требуется приготовить 50 мл 0,05 N раствора Na_2CO_3 из 0,2 M раствора Na_2CO_3 , $f_{эkv}(Na_2CO_3) = 1/2$.

Расчёт: $v_2(1/2 Na_2CO_3) = C_2(1/2 Na_2CO_3) \times V(p-ра 2) = 0,05 \times 0,05 = 0,0025$ (моль)

$v(Na_2CO_3) = v_2(1/2 Na_2CO_3) = 1/2 \times 0,0025 = 0,00125$ (моль);

$V(p-ра 1) = v(Na_2CO_3)/C(Na_2CO_3) = 0,00125/0,2 = 0,00625$ л или 6,25 мл 0,2 M раствора.

1.2. Растворы сильных и слабых электролитов

Существование живых организмов неразрывным образом связано с существованием воды и водных растворов. Содержание воды в растительных и животных организмах обычно составляет 50% от их общей массы, а в отдельных случаях достигает 95%. Основные звенья обмена организма веществом с окружающей средой так или иначе связаны с переходом различных соединений в растворенное состояние: всасывание питательных и лекарственных веществ, их транспорт, перенос и выделение продуктов обмена из организма.

Большинство биохимических реакции протекают в водном растворе электролитов, которые существенным образом влияют на возможность их осуществления. Кроме того, наличие в физиологических жидкостях электролитов определяет активный транспорт воды, растворимость белков, аминокислот и др. органических соединений. Следовательно, нарушение нормального электролитного баланса приводит к катастрофическим последствиям для живых организмов.

Цель изучения: понять значение основных показателей растворов электролитов и научиться их рассчитывать в ходе приготовления растворов, используемых в медико-биологических исследованиях и в медицинской практике.

Студент должен знать:

- определения и разновидности растворов электролитов;
- основные показатели физико-химических свойств растворов;
- необходимые расчеты этих показателей;
- физико-химические факторы, влияющие на свойства__растворов;
- значение электролитов для организма человека.

Студент должен уметь:

- рассчитывать активность ионов, ионную силу раствора, степень и константу диссоциации;
- готовить растворы электролитов с определенными показателями.

Растворы в зависимости от способности проводить электрический ток подразделяют на растворы *электролитов* и *неэлектролитов*. *Электролитами* называют вещества, растворы которых проводят

электрический ток. Это свойство обусловлено распадом молекул таких веществ в растворе на заряженные частицы (ионы), которые и являются переносчиками тока. К распаду молекул на ионы в растворе способны вещества с ионными или сильнополярными ковалентными связями. К ним относятся практически все соли, кислоты и основания. Процесс распада соединений на ионы, происходящий при взаимодействии с молекулами растворителя, называется *электролитической диссоциацией*.

Вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называют *неэлектролитами*. Это – вещества со слабополярными и неполярными ковалентными связями. Молекулы воды своим электростатическим притяжением не способны разорвать эти связи, и поэтому вещество в растворе находится только в молекулярной форме. Это, например, водные растворы этилового спирта, глюкозы, сахарозы.

Электролиты подразделяются на сильные и слабые. *Сильные электролиты* – это вещества с ионными или полярными ковалентными связями в молекулах, которые в растворе полностью распадаются на ионы. Это, например хлористый натрий, хлористый водород и др. *Слабыми называют электролиты*, у которых только небольшая часть молекул в растворе распадается на ионы (уксусная кислота, гидроксид аммония и др.). Иногда различают также электролиты средней силы, в растворах которых образуется достаточно большое число ионов, сопоставимое с числом оставшихся молекул.

Способность веществ к распаду на ионы характеризуется степенью электролитической диссоциации (α). *Степень диссоциации* представляет отношение числа молекул распавшихся на ионы (N_i) к исходному числу молекул внесенных в раствор ($N_{\text{общ}}$), то есть показывает, какая часть молекул распалась на ионы:

$$\alpha = N_i / N_{\text{общ}}$$

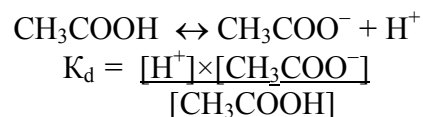
Степень диссоциации может изменяться от 0 до 1, часто ее выражают в процентах (0-100%).

Степень диссоциации зависит от природы и концентрации электролита и растворителя, температуры и присутствия в растворе других ионов. У слабых электролитов в большинстве растворов степень диссоциации очень мала, значительно меньше единицы.

С уменьшением концентрации раствора (с разбавлением раствора) степень диссоциации слабого электролита возрастает. При бесконечном разбавлении раствора на ионы диссоциируют уже все молекулы слабого электролита и степень диссоциации его в растворе достигает своего предела – становится равной единице.

У сильных электролитов ввиду полной диссоциации на ионы всех молекул в любом растворе степень диссоциации максимальна – равна единице.

Диссоциация слабых электролитов представляет обратимый процесс. Поэтому в их растворах устанавливается химическое равновесие, выражающееся в равенстве скоростей диссоциации молекул и ассоциации ионов. Химическое равновесие характеризуется постоянной величиной – константой равновесия. Она выводится по закону действующих масс. Применительно к процессу диссоциации эта величина называется константой диссоциации. Так, например, для равновесия, устанавливающегося при диссоциации уксусной кислоты, можно записать:



Здесь K_d – константа диссоциации.

Таким образом, *константа диссоциации* представляет отношение произведения равновесных молярных концентраций ионов электролита в степенях их стехиометрических коэффициентов к равновесной молярной концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем слабее электролит, то есть чем меньше он распадается на ионы, тем меньше его константа диссоциации.

В отличие от степени диссоциации константа диссоциации слабых электролитов не зависит от концентрации раствора. Она зависит только от природы электролита, растворителя и температуры. Таким образом, константа диссоциации является наиболее фундаментальной характеристикой поведения слабого электролита в растворе.

Константа, степень диссоциации и молярная концентрация раствора слабых электролитов связаны между собой по *закону разведения Оствальда*: $K_d = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$

Степень диссоциации слабых электролитов в большинстве растворов очень мала. Поэтому в большинстве случаев величиной α в знаменателе уравнения можно пренебречь, и оно принимает вид:

$$K_d \approx \alpha^2 C, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{K_d / C},$$

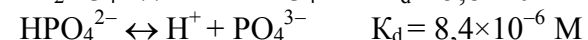
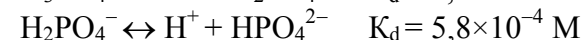
Из этого следует, для одноосновной слабой кислоты:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_d \times C} \text{ или также } [\text{H}^+] = \alpha \times C,$$

а для слабого одноосновного основания:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \times C} \text{ или также } [\text{OH}^-] = \alpha \times C$$

Диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований или амфотерных гидроксидов протекает ступенчато:



Константы диссоциации показывают, что легче всего происходит первая стадия, так как только на первой стадии происходит ионизация нейтральной молекулы, а на последующих этапах, ионы H^+ или OH^- отрываются от противоположно заряженного иона. Это означает, что в растворе ортофосфорная кислота существует преимущественно в виде молекул и некоторого количества ионов $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Константа диссоциации характеризует только слабые электролиты, для сильных электролитов она не имеет физического смысла. Это объясняется тем, что диссоциация сильных электролитов полная и практически необратима. Вследствие полной диссоциации молекул число ионов в растворах сильных электролитов всегда значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. Поэтому в растворах сильных электролитов ионы расположены близко друг к другу и между ними возникают межйонные взаимодействия, приводящие к снижению подвижности ионов. Снижение подвижности ионов уменьшает степень их участия в процессах, протекающих в растворе, создавая эффект уменьшения их концентрации. Количественно влияние межйонного взаимодействия на поведение иона в растворе сильного электролита характеризуется его активностью a_i и коэффициентом активности f_i .

Активность иона – это эффективная концентрация иона, соответственно которой он участвует во взаимодействиях,

протекающих в растворах сильных электролитов. Коэффициент активности иона f_i показывает, какая часть молярной концентрации C_i иона реально проявляет себя в физических взаимодействиях и в химических реакциях в растворе. Взаимосвязь этих величин выражается уравнением:

$$a_i = f_i C_i$$

Поэтому в расчетах для растворов сильных электролитов приходится учитывать коэффициент активности электролита в растворе, то есть использовать не просто молярную концентрацию электролита, а его активность.

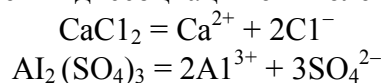
Коэффициент активности сильного электролита в растворе зависит от концентрации раствора, температуры и присутствия других ионов. С уменьшением концентрации раствора коэффициент активности возрастает. При бесконечном разбавлении раствора ионы сильного электролита находятся далеко друг от друга и межйонные взаимодействия между ними практически исчезают. Поэтому в разбавленных растворах коэффициент активности сильного электролита достигает своего предела – становится равным единице, а активность электролита в растворе становится равной его молярной концентрации.

Присутствие других ионов в растворе усиливает межйонные взаимодействия и снижает активность сильного электролита. Поэтому в расчетах приходится также учитывать интенсивность взаимного противодействия ионов в растворе сильного электролита. Она характеризуется ионной силой раствора. *Ионная сила* – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, которая рассчитывается как полусумма произведений молярной концентрации (C_i) каждого иона на квадрат его заряда (z_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Например, ионная сила раствора, содержащего в 1 литре 0,005 М CaCl_2 и 0,002 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, рассчитывается в следующем порядке:

1. Записываем уравнения диссоциации этих электролитов:



2. Находим молярную концентрацию ионов в растворе:

$$\begin{aligned} C(\text{Ca}^{2+}) &= 0,005 \text{ М}, C(\text{Cl}^-) = 0,005 \times 2 = 0,01 \text{ М}; \\ C(\text{Al}^{3+}) &= 0,002 \times 2 = 0,004 \text{ М}, C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,002 \times 3 = 0,006 \text{ М} \end{aligned}$$

3. Находим собственно ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} [(0,005 \times 2^2) + (0,01 \times 1^2) + (0,004 \times 3^2) + (0,006 \times 2^2)] = 0,04 \text{ М}$$

Ионную силу раствора приходится учитывать при внутривенном введении больших объемов растворов лекарственных средств и плазмозамещающих жидкостей. Она должна соответствовать ионной силе плазмы крови равной 0,167 М. Зная ионную силу раствора, можно рассчитать коэффициент активности сильного электролита. Между ними существует зависимость:

$$\lg f = -A z_i \sqrt{I},$$

где f – коэффициент активности иона, z – его заряд. A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя, для водных растворов при 25⁰С A равно 0,509.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты, если α для 0,1 М раствора её равна 1,35%.

Дано: $C(\text{CH}_3\text{COOH})=0,1 \text{ М}$ $\alpha = 1,35\% = 0,0135$	Решение: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $K_d = \alpha^2 C = (1,35 \times 10^{-2})^2 \times 0,1 = 1,82 \times 10^{-5}$
$K_d = ?$	Ответ: $= 1,82 \times 10^{-5}$

2. Вычислите ионную силу и активность ионов Cu^{2+} в растворе, содержащем в 1 л 0,005 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 0,001 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\rho = 1$ г/мл).

<p>Дано: $v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,005$ моль $v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,001$ моль $V(\text{H}_2\text{O}) = 1$ л $\rho = 1$ г/мл</p>	<p>Решение: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ (1) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ (2) Зная, что $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$, а $C_i = v_i/V_{(p-pa)}$ По ур (1): $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,005$ моль/л, $C(\text{NO}_3^-) = 2 \times 0,005 = 0,01$ моль/л. По ур (2): $C(\text{Al}^{3+}) = 2 \times 0,001 = 0,002$ моль/л, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \times 0,001 = 0,003$ моль/л. $I(p-pa) = \frac{1}{2}[(0,005 \times 2^2) + (0,01 \times 1^2) + (0,002 \times 3^2) + (0,003 \times 2^2)] = 0,03$ моль/л. $a(\text{Cu}^{2+}) = f C(\text{Cu}^{2+})$; $\lg f = -0,5 \times z^2 \sqrt{I} = -0,5 \times 4 \sqrt{0,03} = 1,66$; $f = \text{antlg} 1,66 = 0,46$. $a(\text{Cu}^{2+}) = 0,46 \times 0,005 = 0,0023$ моль/л.</p>
<p>$I(p-pa) = ?$ $a(\text{Cu}^{2+}) = ?$</p>	<p>Ответ: $I(p-pa) = 0,03$ моль/л; $a(\text{Cu}^{2+}) = 0,0023$ моль/л.</p>

3. Определите концентрацию ионов OH^- и степень диссоциации аммиака в 0,01 М растворе, зная что $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

<p>Дано: $C(\text{NH}_3) = 0,01$ моль/л $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$</p>	<p>Решение: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{OH}^- = \sqrt{K_d \times C}$; $\alpha = \sqrt{K_d/C}$ 1) $\text{OH}^- = \sqrt{(1,77 \cdot 10^{-5} \times 0,01)} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2) $\alpha = \sqrt{(1,77 \cdot 10^{-5}/0,01)} = 4,2 \cdot 10^{-2}$</p>
<p>$\text{OH}^- = ?$, $\alpha = ?$</p>	<p>Ответ: $\text{OH}^- = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-2}$</p>

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Какие вещества называют электролитами? Чем отличаются водные растворы электролитов от растворов неэлектролитов?

2. Что понимают под электролитической диссоциацией (ионизацией) и как она протекает?
3. Какие величины являются количественными характеристиками процесса электролитической диссоциации (ионизации)?
4. На какие группы условно делят электролиты по степени их диссоциации? Приведите примеры.
5. Что называют активной концентрацией (активностью)? В каком соотношении она находится с аналитической концентрацией?
6. Что называют коэффициентом активности, и как изменяется его значение при разбавлении раствора?
7. Что называют ионной силой раствора и от чего она зависит?
8. Запишите соотношения между ионной силой и молярной концентрацией разбавленных растворов для: а) электролитов с однозарядными и двухзарядными ионами – KCl и ZnSO_4 ; б) трех- и четырехионных электролитов – Na_2SO_4 и FeCl_3 .
9. Как и почему влияет на степень диссоциации слабого электролита введение в его раствор одноименного иона и разбавление раствора?
10. Почему константа диссоциации является более удобной характеристикой электролита по сравнению со степенью диссоциации?
11. Какой формулой выражается закон разбавления Оствальда? Каковы границы применимости закона?
12. От каких факторов зависит степень и константа диссоциации?
13. В каких случаях $K_d = C(\text{электролита}) \alpha^2$. Ответ мотивируйте.
14. Почему в случае сильного электролита $[\text{Kt}^+] = C(\text{KtAn})$, а в случае слабого электролита $[\text{Kt}^+] = C(\text{KtAn}) \alpha$?
15. Как найти концентрацию катиона слабого электролита KtAn , если известны: а) константа диссоциации и молярная концентрация электролита; б) константа и степень диссоциации электролита?
16. Рассчитайте ионную силу раствора K_2SO_4 , молярная концентрация которого равна 0,02 моль/л. Ответ: 0,06.
17. Вычислите ионную силу раствора, содержащего 2,08 г BaCl_2 и 5,85 г NaCl в 500 мл раствора. Ответ: 0,26.

18. Вычислите ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем по 0,01 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и CaCl_2 в 1 л раствора. Ответ: 0,06 моль/л; $a(\text{Ca}^{2+}) = 6,2 \cdot 10^{-3}$, $a(\text{Cl}^-) = a(\text{NO}_3^-) = 1,5 \cdot 10^{-2}$.
19. Степень диссоциации уксусной кислоты в 1N, 0,1N, 0,01N растворах соответственно равна 0,42%, 1,34% и 4,25%. Вычислите K_d для растворов указанных концентраций, докажете, что константа диссоциации не зависит от концентрации раствора.
20. Константа диссоциации HNO_2 составляет $5,1 \cdot 10^{-4}$. Вычислите её степень диссоциации и концентрацию ионов H^+ в 0,01 М растворе. Ответ: 22,6%; $2,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
21. Константа диссоциации H_3PO_4 по первой ступени равна $7,11 \cdot 10^{-3}$. Пренебрегая диссоциацией по другим ступеням, вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,5 М растворе. Ответ: $5,96 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
22. Какова концентрация ионов H^+ в 1 N растворе HCN , если её $K_d = 4,9 \cdot 10^{-10}$? Сколько (г) ионов содержится в 1,5 л раствора кислоты? Ответ: $2,21 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $5,97 \cdot 10^{-4}$ г.
23. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 0,1 N растворе NH_3 , если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Ответ: 1,33%; $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
24. Во сколько раз концентрация ионов H^+ в 1 N растворе HNO_3 ($f = 0,82$) больше, чем в 1 N растворе H_2SO_4 по первой ступени диссоциации ($f = 0,51$)? Ответ: в 1,6 раза.
25. Сколько воды необходимо добавить к 300 мл 0,2 М раствора CH_3COOH , чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась? Ответ: 900 мл.
26. В 1 мл 0,01 М раствора HCOOH содержится $6,82 \cdot 10^{18}$ её молекул и ионов. Определите степень диссоциации кислоты. Ответ: 13,3%.
- Образец билета тестированного контроля по теме «Свойства растворов электролитов»

1. При какой молярной концентрации раствора степень диссоциации HNO_2 равна 0,2? $K_d = 4 \cdot 10^{-4}$.

- а) 0,001 б) 0,01 в) 0,02
2. Укажите формулу для расчета K_d для кислоты с $\alpha \ll 0,03$.
а) $\alpha^2 C / 1 - \alpha$ б) $\alpha^2 C$ в) αC
3. Чему равна ионная сила С-молярного раствора NaCl ?
а) 0,5 С б) 1 С в) 2 С
4. От каких факторов зависит константа диссоциации?
а) температура б) концентрация в) растворимость
5. Вычислите K_d уксусной кислоты, если степень диссоциации её в 0,01 М растворе при 25°C равна 2%.
а) $1,35 \cdot 10^{-4}$ б) $1,75 \cdot 10^{-5}$ в) $9 \cdot 10^{-6}$

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	б	б	б	а	в

Оценка задания. Число правильных ответов:

- 1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)
3. 7 баллов (удовлетворительно)
4. 8 баллов (хорошо)
5. 9 баллов (отлично)

1.3. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели. Гидролиз солей.

Особенности строения молекулы воды обуславливает ее участия практически во всех процессах, обеспечивающие жизнедеятельность. Во многих случаях вода выступает в отношении растворенных веществ не только как растворитель, но и как активный реагент. Гидролизу подвергаются химические соединения различных классов: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т.д. В процессе гидролиза меняется содержание ионов воды, которые в свою очередь имеют существенное значения для протекания тех или иных биохимических реакций.

Цель изучения: приобрести знания об ионном составе и активной реакции водных растворов и значении их в жизнедеятельности.

Студент должен знать:

- определение и особенности гидролиза солей;
- основные показатели, используемые для характеристики ионного состава и активной реакции водных растворов;
- необходимые расчеты этих показателей;
- физико-химические факторы, влияющие на pH растворов.

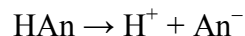
Студент должен уметь:

- рассчитывать водородный и гидроксильный показатели водных растворов.

Электростатическое взаимодействие полярных молекул воды приводит к их самоионизации (автопротолизу): $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Протоны перемещаются от одних молекул воды к другим, образуя ион гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$. В упрощенной форме диссоциацию воды записывают в виде: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. При 25°C: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.

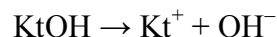
В логарифмической форме: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, в чистой воде: $\text{pH} = \text{pOH} = 7$, где $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$, а $[\text{H}^+]$ – молярная концентрация ионов H^+ , $[\text{OH}^-]$ – молярная концентрация ионов OH^- .

В растворе одноосновной сильной кислоты HAn ($\alpha = 1$):



$$[\text{H}^+] = C(\text{HAn}); \text{pH} = -\lg C(\text{HAn})$$

В растворе одноосновного сильного основания KtOH ($\alpha = 1$):



$$[\text{OH}^-] = C(\text{KtOH}); \text{pOH} = -\lg C(\text{KtOH})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C(\text{KtOH})$$

В растворе одноосновной слабой кислоты: $[\text{H}^+] = C \times \alpha = \sqrt{(K_d \times C)}$;

$$\text{pH} = -\lg \alpha \times C = -\lg \sqrt{(K_d \times C)}$$

В растворе одноосновного слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = C \times \alpha = \sqrt{(K_d \times C)}$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = -\lg \alpha \times C = -\lg \sqrt{K_d \times C}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}[\text{OH}^-] = 14 + \lg C \times \alpha = 14 + \lg \sqrt{(K_d \times C)}$$

Соли слабых кислот и оснований взаимодействуют с водой с образованием недиссоциированных молекул исходной слабой кислоты

или основания. Этот процесс называется гидролизом. Реакция гидролиза обратна реакции нейтрализации. Вследствие связывания при гидролизе ионов H^+ или OH^- в молекулах слабой кислоты или основания равновесие диссоциации воды смещается вправо: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Поэтому в растворе соли создается избыток соответственно ионов OH^- ($[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – среда щелочная) или ионы H^+ ($[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ – среда кислая). В логарифмической форме: $\text{pH} < 7$ (кислая среда), $\text{pH} > 7$ (щелочная среда).

Количественно процесс гидролиза характеризуется константой гидролиза ($K_{\text{гидр.}}$) и степенью гидролиза (h):

$$K_{\text{гидр.}} = h^2 C / (1-h)$$

В случае гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, а также образованной слабым основанием и сильной кислотой, константа гидролиза выражается:

$$K_{\text{гидр.}} = 10^{-14} / K_d$$

При гидролизе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:

$$K_{\text{гидр.}} = 10^{-14} / (K_{\text{дкисл.}} \times K_{\text{доснов.}})$$

Чем слабее кислота или основание, которыми образована соль или чем меньше их константа диссоциации, тем больше будет константа гидролиза соли, тем менее устойчивой будет соль в воде, и тем сильнее она будет разлагаться водой.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Вычислите pH и pOH 0,01 М раствора HCl, если $f = 0,8$.

Дано: C(HCl) = 0,01 моль/л $\alpha = 100\% = 1$ $f = 0,8$	Решение: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $[\text{H}^+] = a(\text{HCl})\alpha = C(\text{HCl})f\alpha$; $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ 1) $[\text{H}^+] = 0,01 \times 0,8 \times 1 = 8 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) 2) $\text{pH} = -\lg 8 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 8 = 3 - 0,9 = 2,1$ 3) $\text{pOH} = 14 - 2,1 = 11,9$
pH=? pOH = ?	Ответ: pH = 2,1; pOH = 11,9.

2. Вычислите pH 0,001 М раствора CH_3COOH зная, что $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Дано: $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$	Решение: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$; $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ $[\text{H}^+] = \sqrt{K_d \times C}$ 1) $[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \times 10^{-3}} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2) $\text{pH} = \lg 1,35 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,13 = 3,87$
pH = ?	Ответ: pH = 3,87

3. Вычислите pH раствора, содержащего 0,4 г NaOH в 2 л раствора ($\alpha = 100\%$).

Дано: $m(\text{NaOH}) = 0,4$ г $V(\text{р-ра}) = 2$ л $\alpha = 100\% = 1$	Решение: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}; \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-];$ $[\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) =$ $m(\text{NaOH}) / (M(\text{NaOH}) \times V(\text{р}))$ 1) $C(\text{NaOH}) = 0,4 / (40 \times 2) = 0,005$ моль/л 2) $[\text{OH}^-] = 0,005$ моль/л 3) $\text{pOH} = -\lg 5 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 5 = 3 - 0,7 = 2,3$ 4) $\text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$
pH = ?	Ответ: pH = 11,7

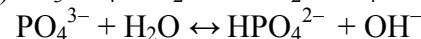
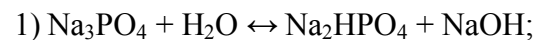
4. Вычислите pH 0,1 М раствора NH_3 зная, что $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Дано: $C(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$	Решение: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \times C}$ 1) $[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л 2) $\text{pOH} = 3 - \lg 1,35 = 3 - 0,13 = 2,87$ 3) $\text{pH} = 14 - 2,87 = 11,13$
pH = ?	Ответ: pH = 11,13

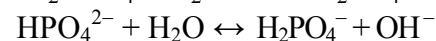
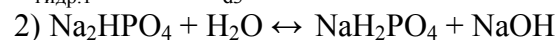
5. Запишите уравнения гидролиза солей: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 . Вычислите константы гидролиза этих солей. Какая соль гидролизуется в большей степени?

$K_{d1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{d2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{d3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$.

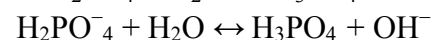
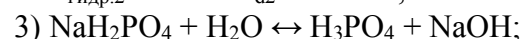
Решение:



$K_{\text{гидр.1}} = 10^{-14} / K_{d3} = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-13} = 2 \cdot 10^{-2}$



$K_{\text{гидр.2}} = 10^{-14} / K_{d2} = 10^{-14} / 6,2 \cdot 10^{-8} = 1,6 \cdot 10^{-7}$



$K_{\text{гидр.3}} = 10^{-14} / K_{d1} = 10^{-14} / 7,1 \cdot 10^{-3} = 1,4 \cdot 10^{-18}$

Ответ: Na_3PO_4 гидролизуется в большей степени.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Что называют ионным произведением воды? В каком соотношении находится эта величина с константой диссоциации воды?

2. Как определяется числовое значение ионного произведения воды? Зависит ли это значение от температуры?

3. Как, зная концентрацию ионов H^+ (OH^-), определить концентрацию ионов OH^- (H^+)?

4. Правильно ли утверждение, что в растворе сильной кислоты (щёлочи) содержатся ионы OH^- (H^+)? Ответ мотивируйте.

5. Как связана концентрация ионов H^+ (OH^-) в растворах сильных и слабых кислот и оснований с их молярной концентрацией?

6. Что называют водородным показателем (pH), гидроксильным показателем (pOH)? Чему равна их сумма?

7. Какие значения имеют концентрации ионов H^+ (OH^-) и pH (pOH) в различных средах?

8. При одинаковой молярной концентрации растворы каких электролитов будут иметь меньшее значение pH: а) HCl или CH_3COOH ; б) HNO_2 или HNO_3 ; в) HCl или KOH?

9. Что называют гидролизом? Что понимают под гидролизом: а) ковалентным и ионным; б) по катиону, по аниону; в) простым и ступенчатым; г) обратимым и необратимым? Приведите примеры.

10. Как влияет на состояние равновесия $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ и значение pH добавление гидролизующейся соли на примерах ZnCl_2 , K_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$?

11. Для какой соли pH раствора будет иметь большее значение: а) NaNO_3 или NaNO_2 ; б) CH_3COOK или $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; в) KCl или FeCl_3 ?

12. Можно ли при помощи кислотно-основного индикатора отличить друг от друга растворы солей: а) NaClO_3 и NaClO , б) KJ и NH_4J , в) KClO_3 и KCl , г) Na_2CO_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, д) BeCl_2 и BaCl_2 , е) MgSO_4 и K_2SO_4 ?

13. Что называют гидролитическим равновесием?

14. Что называют степенью и константой гидролиза? Зависят ли они от природы соли, концентрации раствора, температуры?

15. Какой формулой выражают соотношение между константой и степенью гидролиза?

16. Как константа гидролиза связана с константой диссоциации слабого электролита?

17. Какая из двух солей гидролизуеться в большей степени: а) KCN или KSCN ($K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$, $K_d = 1,4 \cdot 10^{-1}$); б) Na_2S или NaHS ($K_d = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_d = 1 \cdot 10^{-14}$)? Ответ подтвердите расчетом.

18. Как объяснить усиление гидролиза двух солей при смешивании их растворов? В каких случаях наблюдается это явление?

19. Вычислите pH 0,05 %-ного раствора HNO_3 , зная, что плотность раствора 1 г/мл, $\alpha = 100\%$. Ответ: 2,1.

20. Рассчитайте молярную концентрацию раствора CH_3COOH , pH которого равен 3. $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Ответ: 0,057 моль/л.

21. Определите pH раствора, в 3 л которого содержится $8,1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов OH^- . Ответ: 10,43.

22. Рассчитайте pH раствора, в 0,4 л которого содержится 0,39 моль NH_3 , если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Ответ: 11,1.

23. Какое значение pH имеют растворы HCN , если: а) $\alpha = 0,0265\%$; $\alpha = 0,0084\%$? $K_d(\text{HCN}) = 7,9 \cdot 10^{-10}$. Ответ: 5,03; 6,53.

24. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 N

растворе равна 0,03. Вычислите значения $[\text{H}^+]$ и pOH этого раствора. Ответ: $[\text{H}^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pOH = 11,96.

25. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 25 мл 0,5 M раствора HCl , 10 мл 0,5 M раствора NaOH и 15 мл воды ($\alpha = 1$). Ответ: 0,82.

26. Каким значением pH характеризуется раствор CH_3COOH ($\rho = 1$ г/мл), в котором её массовая доля составляет 0,6%? Сколько воды надо прибавить к 1 л этого раствора, чтобы значение pH стало равным 3. $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Ответ: 3,49; 0,8 л.

27. Рассчитайте константу гидролиза NH_4Cl , зная, что $K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Ответ: $5,65 \cdot 10^{-10}$.

28. Рассчитайте константы гидролиза следующих солей: HCOONa , HCOONH_4 , NH_4NO_3 , зная, что $K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$,

$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Ответ: $5,65 \cdot 10^{-11}$; $3,2 \cdot 10^{-6}$; $5,65 \cdot 10^{-10}$.

29. Определите степень гидролиза и pH 0,005 N раствора KCN , если $K_d(\text{HCN}) = 7,9 \cdot 10^{-10}$. Ответ: 0,063; 10,5.

Образец билета тестированного контроля по теме
«Автопротолиз воды. Водородный и гидроксильный показатели.
Гидролиз солей»

1. Укажите pH 0,01 N раствора HCl , если $\alpha = 80\%$:

а) 2,1 б) 11,9 в) 10^{-2} г) $8 \cdot 10^{-3}$

2. Укажите pH 0,001 M раствора CH_3COOH , если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$:

а) 3,87 б) 11,13 в) $1,8 \cdot 10^{-3}$ г) $1,35 \cdot 10^{-4}$

3. Вычислите $K_{\text{гидр}}$ фторида калия, зная, что $K_d(\text{HF}) = 6,5 \cdot 10^{-4}$:

а) $1,54 \cdot 10^{-12}$ б) $1,54 \cdot 10^{-11}$ в) $1,54 \cdot 10^{-10}$ г) $1 \cdot 10^{-14}$

4. Значения pH и характер среды в водном растворе K_2CO_3 :

а) равно 7, нейтральная б) меньше 7, кислая
в) больше 7, щелочная г) меньше 7, щелочная

5. Выберите формулу для расчета $[\text{H}^+]$:

а) $10^{-14}/[\text{OH}^-]$ б) $[\text{OH}^-]$ в) $C\alpha^2$ г) α/K_d

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	а	а	б	в	а

Оценка задания. Число правильных ответов:

- 1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)
3. 7 баллов (удовлетворительно)
4. 8 баллов (хорошо)
5. 9 баллов (отлично)

2. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Одним из важнейших факторов общего гомеостаза живых организмов является их способность поддерживать постоянное содержание ионов водорода (рН) благодаря наличию в тканях различных буферных систем. В процессе жизнедеятельности в организм извне, а также в результате метаболизма поступают продукты, имеющие как кислый, так и основной характер. Необходимость присутствия буферных систем в тканях организма связана с тем, что большинство биохимических процессов зависят от функционирования ферментативных систем, активность которых непосредственно связана с концентрацией ионов водорода. Отклонение от оптимальных значений рН приводит к нарушениям в жизнедеятельности и может вызвать гибель организма.

Цель изучения: приобрести знания о закономерностях кислотно-основного равновесия в водных растворах и значении их в жизнедеятельности организма.

Студент должен знать:

- определение и разновидности буферных растворов;
- свойства и механизм действия буферных систем;
- какие факторы определяют значение рН в буферных растворах;
- необходимые расчеты рН буферных растворов.

Студент должен уметь:

- рассчитывать рН буферных растворов;
- готовить буферные растворы с заданными значениями рН.

Буферными системами называются такие растворы, рН которых сохраняется примерно постоянным при разбавлении и добавлении кислоты или основания.

В организме есть множество соединений, проявляющих кислотные и основные свойства. Для согласованного осуществления биохимических реакций и физиологических процессов в организме поддерживается постоянное значение рН крови, межклеточной жидкости и протоплазмы клеток. Постоянство активной реакции внутренней среды организма называется *кислотно-основным равновесием*. Оно поддерживается действием буферных систем и физиологическими механизмами регуляции. Компенсация сдвигов кислотно-основного равновесия происходит во всех жидких средах организма, но главным образом в крови, потому что в нее поступают кислые и основные продукты обмена из всех тканей.

В клинической практике многие заболевания сопровождаются нарушениями кислотно-основного равновесия в организме. Нормальное значение рН крови 7,36. Сдвиг рН крови на 0,6, т.е. до 6,8 или до 8 приводит к гибели организма. По направлению сдвига кислотно-основного равновесия нарушения бывают двух типов – ацидоз и алкалоз. *Ацидоз* означает избыток кислых или недостаток основных эквивалентов. *Алкалоз*, наоборот, это избыток основных или недостаток кислых эквивалентов. Ацидозы развиваются при сахарном диабете, при недостатке кислорода в тканях (при анемиях, сердечной недостаточности, воспалении легких). Алкалозы возникают при заболеваниях, сопровождающихся рвотой, а также при передозировке мочегонных средств, при горной болезни, вследствие чрезмерного выделения углекислоты из организма при учащенном дыхании.

Буферные растворы используют в работе клинических лабораторий, при фармацевтическом анализе и в научных исследованиях. Это обусловлено тем, что исследуемые объекты – клетки, ферменты, лекарственные вещества функционируют в среде с постоянными значениями рН. Поэтому в этих исследованиях необходимо использовать растворы, которые бы поддерживали кислотно-основное равновесие. Для этого чаще всего используют фосфатный, ацетатный, вероналовый, боратный и трис буферные

системы, которые создают и поддерживают физиологическую концентрацию ионов водорода. Для поддержания pH лекарственных растворов, предназначенных для инъекций, применяют бикарбонатный буфер.

Различают два типа буферных систем – кислотные и основные. Кислотные буферные системы состоят из слабой кислоты и её соли с каким-либо сильным основанием. Основные буферные системы состоят из слабого основания и его соли с какой-либо сильной кислотой. Для вычисления концентрации ионов водорода и pH в буферных растворах слабых кислот и их солей, образованных сильным основанием, применяют уравнение буферного действия Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_k + \lg (C_{\text{соли}} / C_{\text{кислоты}})$$

Аналогичное уравнение используют для расчета концентрации ионов OH⁻ и pOH буферных растворов, образованных слабыми основаниями и их солями с сильными кислотами:

$$pOH = pK_o + \lg (C_{\text{соли}} / C_{\text{основания}})$$

В этих уравнениях pK_к и pK_о – показатели кислотности или основности, представляющие собой отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания, а C_{соли}, C_{кислоты} и C_{основания} – молярные концентрации соли, кислоты или основания.

Водородный и гидроксильный показатели взаимосвязаны через показатель ионного произведения воды:

$$pK_w = pH + pOH$$

Поэтому, pH основных буферных систем можно определять следующим вариантом уравнения Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_w - pK_o - \lg (C_{\text{соли}} / C_{\text{основания}})$$

Таким образом, из уравнения следует, что pH буферного раствора зависит от природы слабого электролита (pK_к, pK_о) и от соотношения концентраций соли и кислоты или основания.

Способность буферных растворов сохранять устойчивую концентрацию ионов водорода измеряется *буферной емкостью*. Это количество сильной кислоты или основания в молях, которое надо добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Различают буферную емкость по кислоте V_к и по основанию

V_о, которые рассчитываются по уравнениям:

$$V_k = C^{(1/2)HA} V(HA) / (pH - pH_0) V_b$$

$$V_o = C^{(1/2)B} V(B) / (pH - pH_0) V_b ;$$

где C^{(1/2)HA}, C^{(1/2)B} – молярные концентрации эквивалента кислоты и щелочи; V(HA), V(B) – объемы добавленных кислоты или щелочи; pH₀, pH – значения pH буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи; V_б – объем буферного раствора в литрах.

Величина буферной емкости зависит от концентрации слабой кислоты или основания и их соли в растворе, а также от соотношения этих концентраций. Чем выше концентрация кислоты или основания и их соли и чем ближе соотношение концентрации кислоты или основания и их соли к единице, тем больше буферная емкость раствора.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. К 15 мл 0,03 М раствора HCOOH добавили 15 мл 0,03 М раствора HCOONa. Вычислите pH полученного буферного раствора. K_d = 1,77 · 10⁻⁴.

<p>Дано: V₁=V₂= 15 мл C₁ = C₂ = 0,03 моль/л K_d = 1,77 · 10⁻⁴</p>	<p>Решение: учитывая, что объем растворов входит и в числитель, и в знаменатель</p> $pH = pK + \lg([HCOO^-]/[HCOOH]) = 3,75 + \lg(15 \times 0,03 / (15 \times 0,03)) = 3,75$
pH = ?	Ответ: 3,75

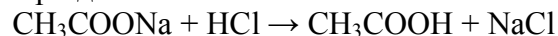
2. Как изменится pH буферного раствора, содержащего 0,1 М CH₃COOH и 0,1 М CH₃COONa, при добавлении: а) 0,001 М HCl; б) 0,001 М NaOH? K_d = 1,8 · 10⁻⁵.

Решение:

$$\text{В буферной смеси } [H^+] = K_d \times \lg(C_k/C_c) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = pK_d = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

При добавлении соляной кислоты:



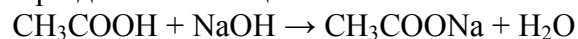
$$[CH_3COOH] = 10^{-1} + 10^{-3} = 1,01 \cdot 10^{-1}$$

$$[CH_3COONa] = 10^{-1} - 10^{-3} = 0,99 \cdot 10^{-1}$$

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \times 1,01 \cdot 10^{-1} / 0,99 \cdot 10^{-1} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = pK_d = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

При добавлении щелочи:



$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,99 \cdot 10^{-1} / 1,01 \cdot 10^{-1} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = pK_d = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

Ответ: pH практически не меняется

3. Рассчитайте буферную ёмкость сыворотки крови по кислоте, если на титрование 50 мл сыворотки для изменения её pH от 7,4 до 7,0 было затрачено 10 мл 0,1 N раствора HCl.

Дано:	Решение:
$pH_1 = 7,4$	$V(X) = v(X) / (V_{(буф.р-ра)} \times \Delta pH)$
$pH_2 = 7,0$	$v(HCl) = 0,01 \times 0,1 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль
$V_{(р-ра HCl)} = 10$ мл	$\Delta pH = pH_1 - pH_2 = 7,4 - 7,0 = 0,4$
$C_{(HCl)} = 0,1$ моль/л	$V_{(HCl)} = 1 \cdot 10^{-3} / (0,05 \times 0,4) = 0,05$ моль/л
$V_{(сыв.)} = 50$ мл	
$V_{(HCl)} = ?$	Ответ: 0,05 моль/л

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

- Какие растворы (смеси) называют буферными?
- На какие типы делятся буферные растворы? Приведите примеры.
- Каков механизм буферного действия на примере ацетатного буферного раствора?
- Каков механизм буферного действия на примере аммиачного буферного раствора?
- Как объяснить тот факт, что при добавлении небольших количеств сильных кислот, щелочей и разбавлении кислотность

раствора практически не меняется?

- Приведите вывод уравнения для расчета pH в буферных растворах кислотного и основного типа?
- Что понимают под: а) буферной ёмкостью раствора; б) буферной силой раствора? От чего они зависят?
- Кислотно-основное равновесие и буферные системы в организме человека. Какие нарушения кислотно-основного равновесия наблюдаются в организме? Приведите примеры.
- К 20 мл 1%-ного раствора NH_4NO_3 ($\rho = 1$ г/мл) добавили 1 мл 0,5 М раствора аммиака. Раствор разбавили в мерной колбе до 100 мл. Вычислите pH полученного раствора. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,75$. Ответ: 8,55.
- К 25 мл 0,2 М раствора KH_2PO_4 прибавили 15 мл 0,2 М раствора K_2HPO_4 . Вычислите pH полученного раствора. $K_{d2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $pK_2 = 7,2$. Ответ: 6,98.
- К 12 мл 0,03 М раствора HCOOH прибавили 15 мл 0,15 М раствора HCOOK. Вычислите pH полученного раствора. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $pK = 3,75$. Ответ: 4,55.
- Вычислите pH раствора, в 500 мл которого содержится 1 г HCOOH и 1 г HCOOK. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $pK = 3,75$. Ответ: 3,49.
- Смешали поровну 0,5%-ные растворы аммиака и нитрата аммония с плотностью каждого из них 1 г/мл. Найдите pH полученного раствора. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,75$. Ответ: 9,92.
- Сколько мл 0,2 М раствора карбоната натрия надо добавить к 10 мл 0,3 М раствора гидрокарбоната натрия, чтобы получить раствор с $pH = 10$? $K_{d2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$, $pK_2 = 10,33$. Ответ: 7 мл.
- Сколько (г) Na_2CO_3 надо добавить к 100 мл 0,3 М раствора $NaHCO_3$, чтобы получить раствор с $pH = 10$? $K_{d2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$, $pK_2 = 10,33$. Ответ: 1,49 г.
- Сколько (моль эквивалентов) щелочи нужно добавить к 1 мл буферного раствора, чтобы изменить pH от 7,36 до 7,50, если буферная емкость его равна 0,034 моль/л?

Образец билета тестированного контроля по теме «Буферные растворы»

- Какая из смесей обладает буферным действием?
а) CH_3COOH и HCl б) CH_3COOK и CH_3COONa
в) CH_3COONa и NaCl г) NH_4OH и NH_4Cl
- Какой из растворов имеет наибольшую буферную емкость?
а) 0,5 М CH_3COOH и 0,3 М CH_3COONa б) 0,3 М CH_3COOH и 0,5 М CH_3COONa
в) 0,3 М CH_3COOH и 0,3 М CH_3COONa г) 0,5 М CH_3COOH и 0,5 М CH_3COONa
- При каких значениях рН крови в организме развивается алкалоз?
а) 7,4 б) 5,6 в) 7,0 г) 8,0
- Какая из буферных систем организма имеет наибольшую емкость?
а) фосфатная б) гемоглобиновая в) белковая г) бикарбонатная
- рН ацетатной буферной смеси, состоящей из 200 мл 0,1 N раствора кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 100 мл 0,05 N раствора ее соли равен:
а) 4,0 б) 5,4 в) 7,1 г) 8,0

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	г	г	г	г	а

Оценка задания. Число правильных ответов:

- 1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)
3. 7 баллов (удовлетворительно)
4. 8 баллов (хорошо)
5. 9 баллов (отлично)

Лабораторная работа: Приготовление буферных растворов и изучение их свойств

Цель работы: научиться готовить буферные растворы; рассчитывать рН; наблюдать механизм буферного действия при

добавлении воды или небольшого количества кислоты.

Приборы и реактивы:

- 1) пробирки, конические колбы на 100 мл, мерные пипетки на 10 и 2 мл;
- 2) растворы: уксусной кислоты ($C = 0,1$ моль/л), ацетата натрия ($C = 0,1$ моль/л), соляной кислоты ($C = 0,1$ моль/л);
- 3) универсальный индикатор.

Ход работы:

Задание 1. Приготовить растворы, смешивая 0,1 М растворы CH_3COOH и CH_3COONa , используя соотношения из таблицы. Рассчитайте рН по уравнению:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

и определите опытным путем.

Раствор		1	2	3
Объем 0,1М раствора CH_3COOH , мл		9	5	1
Объем 0,1М раствора CH_3COONa , мл		1	5	9
рН вычисленный				
рН экспериментальный				

Определение рН раствора опытным путем. Полоску универсальной индикаторной бумаги помещают в полученные растворы и сравнивают окраску со стандартной шкалой рН. Полученные данные занести в таблицу.

Задание 2. Установление свойств буферных систем:

а) *влияние разбавления.* В две пробирки наливают по 2 мл буферного раствора № 2 из первого задания. Затем в первую добавляют 2 мл, а во вторую – 4 мл воды. Растворы перемешивают и определяют рН с помощью универсального индикатора. Результаты записывают в таблицу:

	Исходный раствор	2 мл раствора 2 + 2 мл воды	2 мл раствора 2 + 4 мл воды
pH			

б) влияние добавления кислоты. В одну пробирку наливают по 2 мл буферного раствора №3 из первого задания, а в другую – 2 мл воды и определяют pH с помощью универсального индикатора. Затем в обе пробирки добавляют по 2 капли 0,1 М раствора HCl. Растворы перемешивают и определяют pH с помощью универсального индикатора. Результаты записывают в таблицу:

Системы	Исходное значение pH	pH после добавления HCl
Буферный раствор 3 Вода		

Объяснить полученные результаты и сделать выводы в опытах а) и б).

3. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Коллигативные свойства растворов играют большую роль в поддержании организмом постоянства внутренних сред – обязательного условия его нормального функционирования.

Осмотические явления, протекающие в организме, во многом определяют особенности водно-солевого обмена, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных структур. Обилие воды необходимо для нормального течения многообразных физических и химических процессов: гидратации и диссоциации веществ, реакций гидролиза, окисления и т.д.

Цель изучения: приобрести знания о закономерностях осмоса, испарения, кристаллизации растворов и значении этих явлений в жизнедеятельности организма.

Студент должен знать:

- коллигативные свойства растворов;
- значение этих свойств для процессов жизнедеятельности;
- физико-химические показатели, характеризующие коллигативные свойства;

- необходимые расчеты этих показателей и методы их определения.

Студент должен уметь:

- рассчитывать показатели, используемые для характеристики коллигативных свойств растворов;
- готовить растворы с заданной осмолярной концентрацией;
- проводить расчеты осмотического давления растворов и молекулярной массы веществ по данным эбулиометрических и криометрических измерений.

Разбавленные растворы обладают рядом общих свойств, обусловленных самим наличием частиц растворенного вещества, независимо от их химической природы. Такие свойства называются *коллигативными* или совместными. Они зависят только от числа частиц растворенного вещества, то есть от концентрации раствора. К коллигативным свойствам относятся осмос и осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с соответствующими показателями чистого растворителя.

3.1. Осмос и осмотическое давление

Осмотическое давление обусловлено процессом осмоса. *Осмозом* называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Свойством избирательной проницаемости обладают различные пленки растительного и животного происхождения (стенки кишечника, мочевого пузыря, клеточные мембраны, пергамент, целлофан и др.). С точки зрения термодинамики движущей силой

осмоса является стремление системы к выравниванию концентраций, так как при этом энтропия системы возрастает, поскольку система переходит в менее упорядоченное состояние. Поэтому осмос – самопроизвольный процесс.

В отличие от диффузии осмос односторонний процесс, в котором преимущественно перемещаются молекулы растворителя. Это перемещение приводит к увеличению объема более концентрированного раствора. Возникающее при этом избыточное гидростатическое давление противодействует осмосу. При некоторых значениях гидростатического давления достигает своего максимального уровня, при котором осмос прекращается. Это состояние называют осмотическим равновесием. Величину, измеряемую минимальным гидростатическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называют *осмотическим давлением* раствора.

Вант-Гофф вывел уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$P = C(X)RT,$$

где C – молярная концентрация вещества (X) в растворе, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура раствора.

Из этого уравнения следует, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от суммы всех частиц в растворе и от температуры. Сумма частиц складывается из отдельных молекул, их ассоциатов, ионов и коллоидных частиц растворенного вещества. В таком виде уравнение справедливо только для идеальных растворов, т.е. растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц.

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать изотонический коэффициент (i). *Изотонический коэффициент* – это число частиц вещества в растворе, отнесенное к исходному числу частиц внесенного вещества:

$$i = N / N_{\text{исх.}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не

диссоциируют, изотонический коэффициент равен 1. Для водных растворов электролитов $i > 1$, максимальное его значение равно числу ионов в молекуле электролита: NaCl (2), CaCl_2 (3), Na_3PO_4 (4), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (5). Для коллоидных растворов $i < 1$, так как вещество находится в ассоциированном состоянии. Поэтому уравнение Вант-Гоффа для реальных растворов принимает вид:

$$P_{\text{осм}} = iC(X)RT$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита в растворе следующим образом:

$$i = \alpha(n - 1) + 1$$

Здесь n – число ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц растворенного вещества больше, а концентрация растворителя меньше. В случае контакта со сторонами мембраны двух растворов с разным осмотическим давлением *гипертоническим раствором* называют тот, у которого осмотическое давление больше, а *гипотоническим* – раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества с разных сторон мембраны путем перераспределения растворителя. Если осмотическое давление у контактирующих с мембраной растворов одинаково, то они называются *изотоническими* и между ними устанавливается равновесный обмен растворителя.

При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через осмолярную концентрацию. *Осмолярная концентрация* – суммарное молярное количество всех кинетически активных, т.е. способных к самостоятельному движению, частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы. Осмолярная концентрация связана с молярной концентрацией:

$$C_{\text{осм}} = iC(X)$$

Все клетки живых существ способны всасывать растворитель из окружающей среды или наоборот, его отдавать, в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной. Если клетка находится в гипотоническом растворе, вода диффундирует в клетку (*эндоосмос*), происходит набухание клетки с возникновением механического напряжения её. Оно обуславливает упругость тканей организма, называемую *тургором*. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму. Если разница в концентрациях наружного и внутреннего растворов велика, а прочность оболочки мала, то осмос приводит к разрушению клеточной мембраны и к лизису клетки. Это является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Если клетка находится в гипертоническом растворе, вода диффундирует из клетки в плазму (*экзоосмос*) и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом*. Плазмолиз наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса, рыбы - солью. При этом происходит консервирование продуктов питания, благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.

В норме осмотическое давление внутренних сред человеческого организма постоянно. Осмотическое давление крови поддерживается в пределах 740 – 780 кПа при температуре тела 37 °С, что соответствует осмолярной концентрации частиц от 290 до 300 на 1 литр (~0,3 моль/литр). Такое большое осмотическое давление обеспечивается присутствием в крови в основном ионов низкомолекулярных веществ. Часть осмотического давления, обусловленная белками плазмы крови (альбумином, глобулинами) называют *онкотическим давлением*. Оно составляет лишь небольшую часть от общего осмотического давления крови.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего в 1,5 л 135 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 0° С.

<p>Дано: $V(p-pa) = 1,5$ л $m(C_6H_{12}O_6) = 135$ г $t^0 = 0^0$ С. $M(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль $T = t^0 + 273 = 273$ К</p>	<p>Решение: 1) $C = m(C_6H_{12}O_6)/(M(C_6H_{12}O_6) \times V(p-pa)) = 130/(180 \times 1,5) = 0,5$ (моль/л) 2) $P_{осм} = CRT = 0,5 \times 8,31 \times 273 = 1134,315$ (кПа)</p>
$P_{осм} = ?$	Ответ: 1134,315 кПа

2. Определите молярную массу вещества, если в 5 л его раствора содержится 25 г вещества. Осмотическое давление раствора $0,23 \cdot 10^5$ Па при 20° С.

<p>Дано: $V(p-pa) = 5$ л $P_{осм} = 0,23 \cdot 10^5$ Па или 230 кПа $t^0 = 20^0$ С. $T = t^0 + 273 = 293$ К</p>	<p>Решение: 1) $C(в-ва) = P/RT = 230/(8,31 \times 293) = 0,0945$ (моль/л) 2) $M(в-ва) = m/(CV) = 25/(0,0945 \times 5) = 52,9$ г/моль</p>
$M(в-ва) = ?$	Ответ: 52,9 г/моль

3. Сколько грамм глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 34,2 г сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

Дано: $V_1(p-pa) = 1 \text{ л}$ $V_2(p-pa) = 1 \text{ л}$ $m(C_{12}H_{22}O_{11}) = 34,2 \text{ г}$ $P_1 = P_2$ $M(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль $m(C_6H_{12}O_6) = ?$	Решение: 1) По условию $P_1 = P_2$, следовательно $C_1 = C_2 = C$ 2) $C = m/MV = 34,2/(342 \times 1) = 0,1$ моль/л 3) $m(C_6H_{12}O_6) = CMV = 0,1 \times 180 \times 1 = 18 \text{ г}$
	Ответ: 18 г

4. Какова степень электролитической диссоциации (α) дихлоруксусной кислоты в 0,01 М растворе, если при 300⁰ К этот раствор имеет осмотическое давление 43596,4 Па.

Дано: $C(CHCl_2COOH) = 0,01$ моль/л $T = 300 \text{ К}$ $P_{осм} = 43596,4 \text{ Па}$ или 43,5964 кПа	Решение: $CHCl_2COOH \leftrightarrow CHCl_2COO^- + H^+$; $n = 2$ $P_{осм} = iC(X)RT$, $i = P_{осм} / C(X)RT$ $i = 43,5964 / (0,01 \times 8,31 \times 300) = 1,75$ $\alpha = (i - 1) / (n - 1)$ $\alpha = (1,75 - 1) / (2 - 1) = 0,75$
$\alpha = ?$	Ответ: 0,75

3.2. Понижение давления насыщенного пара над раствором

Давлением насыщенного пара называется давление пара над жидкостью, установившееся при достижении равновесия испарения жидкости и конденсации её пара. Если в растворителе растворено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен, наличие его в растворе будет затруднять испарение растворителя. Поэтому равновесие жидкость-пар установится при меньшем давлении пара растворителя над раствором, чем его давление над чистым

растворителем. Таким образом, давление насыщенного пара растворителя над раствором (P) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (P₀).

В 1886 году французский ученый Ф.Рауль сформулировал закон: *при постоянной температуре давление насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:*

$$P_0 - P = \frac{n}{n + N}$$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N},$$

где n – число молей растворенного вещества, N – число молей растворителя в растворе.

Или

$$\Delta P = P_0 \frac{n}{n + N}, \text{ где } \Delta P = P_0 - P.$$

Закон Рауля применим для идеальных растворов. Для реальных растворов в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i \frac{n}{n + N}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Вычислите давление пара раствора, содержащего 34,2 г сахара C₁₂H₂₂O₁₁ в 180 г воды при 30⁰ С, если давление пара над водой при этой температуре равно 0,42 · 10⁵ Па.

Дано: $m(C_{12}H_{22}O_{11}) = 34,2$ $m(H_2O) = 180 \text{ г}$ $P_0 = 0,42 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль $M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$	Решение: 1. $n = v(C_{12}H_{22}O_{11}) = m(C_{12}H_{22}O_{11}) / M(C_{12}H_{22}O_{11})$ $n = 34,2 / 342 = 0,1$ моль 2. $N = v(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 180 / 18 = 10$ моль 3. $P = P_0 - (P_0 \times n) / (N + n) = (0,42 \cdot 10^5 \times 0,1) / (10 + 0,1) = 0,416 \times 10^5 \text{ Па}$
$P_1 = ?$	Ответ: 0,416 · 10 ⁵ Па

2. Определите молярную массу вещества, если над раствором 21 г этого вещества в 400 г ацетона давление пара равно 21854,4 Па. Давление пара ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при данной температуре равно 23939,35 Па.

<p>Дано: $m(\text{в-ва}) = 21 \text{ г}$ $m((\text{CH}_3)_2\text{O}) = 400 \text{ г}$ $P_1 = 21854,4 \text{ Па}$ $P_0 = 23939,35 \text{ Па}$ $M((\text{CH}_3)_2\text{O}) = 58 \text{ г/моль}$</p>	<p>Решение: $N = \nu((\text{CH}_3)_2\text{CO}) = 400/58 = 6,9 \text{ (моль)}$ $P_0 - P_1/P_0 = n/(N + n)$ $(23939,35 - 21854,4)/23939,35 = n/(6,9 + n)$ $n = (0,087 \times 6,9) + 0,087n = 0,6/0,913 = 0,658$ $M(\text{в-ва}) = m/n = 21/0,658 = 32 \text{ (г/моль)}$</p>
$M(\text{в-ва}) = ?$	Ответ: 32 г/моль

3.3. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов

Переходы жидкости в другие фазовые состояния - парообразное и твердое - характеризуются температурами кипения и плавления. Температуры кипения и замерзания растворов зависят от давления пара над растворами. При температуре кипения в равновесии находятся две фазы – жидкость и пар. Жидкость начинает кипеть тогда, когда давление насыщенного пара ее оказывается равным давлению газа над ней. Так, вода закипает при 100°C при атмосферном давлении 760 мм рт.ст. (1 атм, 101,3 кПа), так как при этом давление насыщенного пара ее становится равным 760 мм рт.ст. При растворении в воде нелетучего вещества давление насыщенного пара понижается. По этой причине для достижения внешнего давления необходимо нагреть раствор выше 100°C . Таким образом, температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Разность между температурами кипения раствора и растворителя называется *повышением температуры кипения* ($\Delta t_{\text{кип}} = \Delta T_{\text{кип}}$).

При температуре замерзания в равновесии находятся три фазы:

твердая, жидкая и газообразная (пар). Жидкость затвердевает (замерзает, кристаллизуется) тогда, когда давление ее пара становится равным давлению насыщенного пара соответствующей твердой фазы. Лед и жидкая вода могут существовать совместно при атмосферном давлении при 0°C , так как при этой температуре давление насыщенного пара над льдом (4,85 мм рт.ст.) равно давлению насыщенного пара над водой. При растворении в воде нелетучего вещества давление пара над раствором при 0°C будет меньше 4,85 мм рт.ст. и лед, помещенный в этот раствор, будет таять. Одновременное существование льда и раствора станет возможным при температуре ниже 0°C , когда давление насыщенного пара над льдом снизится настолько, что станет равным давлению пара над раствором. Таким образом, температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя. Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора называется *понижением температуры замерзания (кристаллизации)* ($\Delta t_{\text{зам}} = \Delta T_{\text{зам}}$).

Зависимость между повышением температуры кипения и понижением температуры кристаллизации раствора от его молярной концентрации определяется *вторым законом Рауля (следствия из закона Рауля)*: «Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора прямо пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества»:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{кип}} &= E \cdot V(X) & \text{или} & & \Delta T_{\text{кип}} &= E \cdot C_m \\ \Delta T_{\text{зам}} &= K \cdot V(X) & \text{или} & & \Delta T_{\text{зам}} &= K \cdot C_m, \end{aligned}$$

где $V(X)$ или C_m – молярная концентрация, E – эбулиоскопическая константа, K – криоскопическая константа.

Эбулиоскопическая и криоскопическая константы зависят только от химической природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Значение *эбулиоскопической (криоскопической) константы* показывает повышение температуры кипения (понижение температуры замерзания) раствора при его молярной концентрации, равной единице, то есть если $V(X) = 1 \text{ моль/кг}$, то $\Delta t_{\text{кип}} = E$ или $\Delta t_{\text{зам}} = K$. В этом физический смысл данных величин. Таким образом, независимо от природы растворенного вещества одномолярные растворы кипят при температуре равной $T_{\text{кип}}$

(растворителя) + E, а замерзают при температуре $T_{\text{зам}}(\text{растворителя}) - K$.

В отличие от идеальных растворов для реальных растворов необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия. Поэтому для реальных растворов в приведенные формулы вводится изотонический коэффициент:

$$\Delta t_{\text{кип}} = iEB(X)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = iKB(X)$$

Законы Рауля лежат в основе экспериментальных методов изучения поведения веществ в растворах – эбулиометрии и криометрии. Измерение температуры кипения (эбулиометрия) и температуры замерзания (криометрия) растворов используют для определения изотонических коэффициентов, степени электролитической диссоциации электролитов, молекулярной массы веществ.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Определите температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола в 10 г бензола. $E(C_6H_6) = 2,57$, $K(C_6H_6) = 5,1$. Температура кипения чистого бензола равна $80,2^{\circ}C$, температура замерзания равна $5,4^{\circ}C$.

Дано: $m(C_6H_6NO_2) = 1\text{ г}$ $m(C_6H_6) = 10\text{ г}$ $E(C_6H_6) = 2,57$ $K(C_6H_6) = 5,1$ $t_{\text{кип}} = 80,2^{\circ}C$ $t_{\text{зам}} = 5,4^{\circ}C$ $M(C_6H_6NO_2) = 123\text{ г/моль}$	Решение: $V(X) = m(X) \times 1000 / (M(X) \times m(\text{р-ля}))$ $V(C_6H_6NO_2) = 1 \times 1000 / (123 \times 10) = 0,813$ (моль/кг) $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot V(X)$ $\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot V(X)$ $\Delta T_{\text{кип}} = 2,57 \cdot 0,813 = 2,09\text{ К}$ $\Delta T_{\text{зам}} = 5,1 \cdot 0,813 = 4,15\text{ К}$ $t_{\text{кип}} = 80,2 + 2,09 = 82,29^{\circ}C$ $t_{\text{зам}} = 5,4 - 4,15 = 1,25^{\circ}C$
$t_{\text{кип}}(\text{р-ра}) = ?$ $t_{\text{зам}}(\text{р-ра}) = ?$	Ответ: $82,29^{\circ}C$; $1,25^{\circ}C$

2. Температура кипения раствора, содержащего 4 г вещества в 110 г

этаноло (C_2H_5OH), равна $78,62^{\circ}C$. Определите молярную массу растворенного вещества. $E(C_2H_5OH) = 1,22$, температура кипения этанола $78,3^{\circ}C$.

Дано: $m(\text{в-ва}) = 4\text{ г}$ $m(C_2H_5OH) = 110\text{ г}$ $E(C_2H_5OH) = 1,22$ $t_{\text{кип}} = 78,3^{\circ}C$	Решение: $\Delta T_{\text{кип}} = 78,62 - 78,3 = 0,32$ $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot V(X) = E \times m(X) \times 1000 / (M(X) \times m(\text{р-ля}))$ $M(\text{в-ва}) = E \times m(\text{в-ва}) \times 1000 / (\Delta T_{\text{кип}} \times m(C_2H_5OH)) = 1,22 \times 4 \times 1000 / (0,32 \times 110) = 138,64\text{ (г/моль)}$
$M(\text{в-ва}) = ?$	Ответ: $138,64\text{ г/моль}$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Какие физико-химические свойства называют коллигативными? Назовите их. От чего зависит количественное выражение этих свойств?
2. Какие мембраны называют полупроницаемыми? Приведите примеры материалов, обладающих свойством избирательной проницаемости.
3. Какое давление называют осмотическим? Какие факторы определяют величину осмотического давления, и каким уравнением оно выражается?
4. В каких случаях растворы электролитов при одной и той же температуре имеют одинаковое осмотическое давление? Как называют такие растворы?
5. Какой раствор по отношению к другому называют: а) гипертоническим; б) гипотоническим? В сторону какого из них должен быть направлен осмос?
6. Дайте формулировку и приведите математическое выражение закона Рауля.
7. Какие два следствия вытекают из закона Рауля?
8. Когда жидкости затвердевают (кристаллизуются), закипают?

9. Какие характеристики называют эбулиоскопической и криоскопической константами? Зависят ли они от природы растворённого вещества и растворителя?
10. Верно ли утверждение, что все одномолярные водные растворы неэлектролитов: а) закипают при $100,52^{\circ}\text{C}$, б) кристаллизуются при $-1,86^{\circ}\text{C}$? Ответ мотивируйте.
11. Что называют изотоническим коэффициентом? Каков физический смысл изотонического коэффициента? Какие методы используют для экспериментального определения его?
12. Как связаны между собой степень электролитической диссоциации и изотонический коэффициент?
13. Как определяют молекулярные массы растворённых веществ по коллигативным свойствам? Приведите формулы для расчёта.
14. Вычислите осмотическое давление при 25°C раствора, в 5 л которого содержится 171 г сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Ответ: $2,477 \cdot 10^5$ Па.
15. 400 мл раствора содержит 2 г растворённого вещества. Осмотическое давление раствора при 27°C $1,216 \cdot 10^5$ Па. Определите молярную массу растворённого вещества. Ответ: 102,5 г/моль.
16. Раствор сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) при 0°C имеет осмотическое давление $7,1 \cdot 10^5$ Па. Сколько (г) сахарозы содержится в 250 мл такого раствора? Ответ: 25,76 г.
17. Сколько (г) этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) надо растворить в 500 мл воды, чтобы осмотическое давление раствора при 20°C составляло $4,052 \cdot 10^5$ Па. Объём раствора принять равным объёму воды. Ответ: 3,83 г.
18. 200 мл раствора содержит 1 г растворённого вещества. При 20°C раствор имеет осмотическое давление $4,3 \cdot 10^5$ Па. Определите молярную массу растворённого вещества. Ответ: 28,3 г/моль.
19. Определите, будут ли при одной и той же температуре изотоническими 3%-ные водные растворы сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) и глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). Плотности растворов принять равными 1 г/мл. Ответ подтвердить расчетами. Ответ: Растворы не изотоничны.
20. Рассчитайте осмотическое давление при 310°K 20%-ного водного раствора глюкозы ($\rho = 1,08$ г/мл), применяемого для внутривенного введения при отёке лёгкого. Какова тоничность этого раствора (гипер-, гипо-, изотонический) по отношению к крови, если учесть, что $P_{\text{осм}}$ крови равно 740 – 780 кПа? Ответ: 3091,3 кПа; гипертонический.
21. Вычислите давление пара 30%-ного водного раствора мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) при 50°C . Давление пара воды при этой температуре равно 12,33 кПа. Ответ: 10,93 кПа.
22. Давление пара раствора, содержащего 20 г растворённого вещества в 180 г воды, равно 3,64 кПа. Определите молярную массу растворённого вещества, если давление пара воды при этой температуре равно 3,78 кПа. Ответ: 52 г/моль.
23. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если при 20°C давление пара над 63%-ным водным раствором его равно 1399,4 Па. Давление паров воды при этой температуре равно 2335,42 Па. Ответ: 47,096 г/моль.
24. Водный раствор сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) замерзает при $-1,1^{\circ}\text{C}$. Определите массовую долю (в %) сахарозы в растворе. $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$. Ответ: 16,8%.
25. Вычислите температуру замерзания 20%-ного раствора глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) в воде. $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$. Ответ: $-5,05^{\circ}\text{C}$.
26. При какой температуре замерзает 4%-ный раствор этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде? $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$. Ответ: $-1,7^{\circ}\text{C}$.
27. Раствор, содержащий 27 г вещества в 1000 г воды, кипит при $100,078^{\circ}\text{C}$. Определить молярную массу растворённого вещества. $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$. Ответ: 180 г/моль.
28. Какой из растворов будет замерзать при более низкой температуре: 10%-ный раствор глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) или 10%-ный раствор сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)? Ответ подтвердить расчетами. Ответ: Раствор глюкозы.

Образец билета тестированного контроля по теме:

«Коллигативные свойства растворов»

1. Укажите математическое выражение закона Вант-Гоффа:
а) $P_{осм} = C(X)RT$ б) $P_{осм} = C(X)Rt$ в) $P_{осм} = C(X) T$
2. Понижение давления насыщенного пара равно:
а) $\Delta P/P$ б) $P_0 n/(n+N)$ в) $n/n+N$
3. Одномольные водные растворы неэлектролитов кипят при одинаковой температуре, равной ($K(H_2O) = 1,86$; $E(H_2O) = 0,52$):
а) $100,52^\circ C$ б) $99,48^\circ C$ в) $101,86^\circ C$
4. При растворении 5 г вещества в 200 г воды получается раствор, кристаллизующийся при $-1,45^\circ C$. Молярная масса растворённого вещества равна:
а) 28 б) 32 в) 136
5. Осмотическое давление (в кПа) 0,01 N раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ при $25^\circ C$ равно:
а) 24,76 б) 2,48 в) 1,24

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	а	б	а	б	а

Оценка задания. Число правильных ответов:

- 1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)
3. 7 баллов (удовлетворительно)
4. 8 баллов (хорошо)
5. 9 баллов (отлично)

Лабораторная работа: Определение значения осмотического давления для состояния клеток по сохранности эритроцитов в растворе

Цель работы: Освоить приготовление растворов с различной массовой долей растворенного вещества методом разведения. Продемонстрировать значение концентрации растворенных веществ для нормального состояния клеточных элементов.

Ход работы: Приготовить раствор хлорида натрия с массовой долей NaCl 3,4%. Подготовить 5 пробирок, в пробирки со 2-й по 5-ю пипеткой приливают по 2 мл воды. Далее в 1-ю и 2-ю пробирки приливают по 2 мл приготовленного раствора хлористого натрия. Раствор во 2-й пробирке перемешивают и 2 мл его переносят в следующую 3-ю пробирку. Раствор в 3-й пробирке также перемешивают и 2 мл его переносят в 4-ю пробирку. Перемешивают раствор в 4-й пробирке и 2 мл его переносят в 5 пробирку. Из последней 5-й пробирки отбирают 2 мл раствора и выливают. В каждой пробирке оказывается по 2 мл растворов электролитов, разведенных по сравнению с исходным раствором в следующее число раз: 1-я – 1, 2-я – 2, 3-я – 4, 4-я – 8 и 5-я – 16 раз. Таким образом, получаются растворы с массовой долей хлористого натрия 3,4%, 1,7%, 0,85%, 0,425%, 0,2125%. Затем в каждую пробирку аптечной пипеткой вносят по 1 капле раствора, содержащего эритроциты. Растворы перемешивают, выдерживают 10 минут. Одну каплю раствора из каждой пробирки стеклянной палочкой наносят на предметное стекло и рассматривают под микроскопом при увеличении (40×15).

Порядок оформления работы: Привести расчет массовой доли NaCl для получения исходного раствора. Записать изменения окраски растворов в пробирках после добавления эритроцитов и зарисовать картины, наблюдаемые в микроскопе. Объяснить полученные результаты и сделать выводы об осмотическом давлении в используемых растворах хлористого натрия.

4.ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

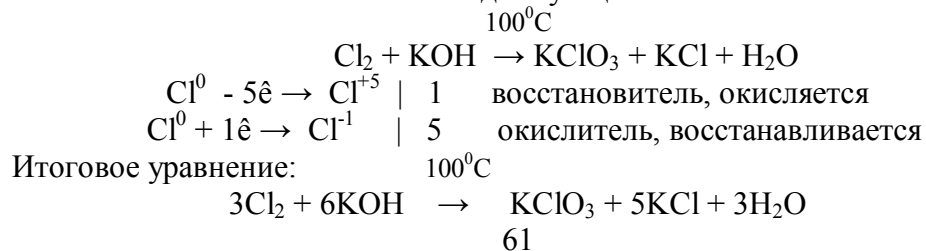
Цель изучения: приобрести знания об основных закономерностях ОВР, принципах их уравнивания и прогнозирования ОВР, основанном на знании величин окислительно-восстановительных потенциалов и их значении для протекания биохимических процессов в организме.

Студент должен знать:

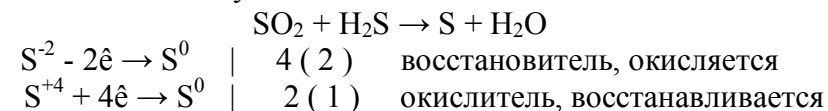
- определение и отличительные признаки ОВР;
- общие принципы уравнивания ОВР;

- понятие окислительно-восстановительных потенциалов как основных количественных критериев ОВР;–
 - роль окислительно-восстановительных реакций в процессах жизнедеятельности;
 - оксидиметрический метод определения биологически активных соединений.
- Студент должен уметь:*
- составлять уравнение окислительно-восстановительной реакции методом электронно-ионного баланса;
 - предсказывать возможность протекания окислительно-восстановительной реакции;
 - определять концентрацию веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

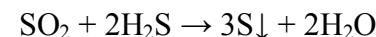
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические реакции, в которых происходит обмен электронами между атомами. Атомы, которые в ОВР отдают электроны другим атомам, называются *восстановители*. Их степень окисления при этом изменяется от "-" к "+", то есть повышается, а восстановители *окисляются*. Атомы, которые в ОВР принимают электроны от других атомов, называются *окислители*. Их степень окисления при этом изменяется от "+" к "-", то есть *понижается*, а окислители *восстанавливаются*. Если ОВР протекает между атомами одного и того же элемента, она называется *окислительно-восстановительное диспропорционирование (ОВД)*. Если в реакции ОВД принимают участие атомы одного элемента в одной степени окисления, и в результате этой реакции часть этих атомов окисляется, а часть их восстанавливается, то такой вариант ОВД называется *окислительно-восстановительная дисмутация*. Пример окислительно-восстановительной дисмутации:



Если в реакции ОВД принимают участие атомы одного элемента в разных степенях окисления, и в результате образуются атомы этого элемента в одной степени окисления, то такой вариант ОВД называется *окислительно-восстановительная конмутация*. Пример окислительно-восстановительной конмутации:



Итоговое уравнение:



Окислительно-восстановительные реакции основаны на общем законе, который называется *электронным балансом*: *число отданных электронов всегда равно числу принятых электронов*. Окислительно-восстановительные реакции можно уравнивать двумя методами: методом *электронного баланса* и методом *электронно-ионного баланса* (методом полуреакций). Более точное представление об окислительно-восстановительных процессах в растворах дает *ионно-электронный метод*, так как с помощью этого метода можно прогнозировать изменения, которые претерпевают реально существующие в растворе ионы и молекулы. Кроме того, этот метод отражает роль среды как участника процесса. Например, от pH водной среды нередко зависит направление окислительно-восстановительных реакций, количество электронов, присоединяемых молекулой или ионом окислителя и отдаваемой молекулой или ионом восстановителя. Следовательно, метод полуреакций по сравнению с методом электронного баланса более универсален и особенно подходит для уравнивания органических реакций, так как в органических соединениях часто непросто определить степени окисления атомов.

Способность атомов различных элементов к окислению или восстановлению различна. Она зависит от числа электронов на внешнем энергетическом уровне, от величины радиуса атома. Интенсивность отдачи или приобретения электронов атомами измеряется окислительно-восстановительным потенциалом. Окислительно-восстановительный потенциал или редокс-потенциал представляет заряд, возникающий на проводнике, опущенном в раствор, содержащий окисленную и

восстановленную форму какого-либо соединения. Например, хлористое и хлорное железо – FeCl_2 и FeCl_3 . Окисленная и восстановленная формы железа могут переходить одна в другую:



При избытке в растворе хлорного железа, окисленная форма железа будет восстанавливаться. Необходимые для этого электроны поглощаются из металлического проводника, погруженного в раствор. Проводник из-за недостатка электронов заряжается положительно благодаря проявлению заряда катионов, а раствор – отрицательно вследствие избытка анионов хлора. При избытке в растворе хлористого железа двухзарядные ионы железа окисляются. Их электроны передаются металлическому проводнику, и он приобретает отрицательный заряд, а окружающий раствор – положительный за счет повышения степени окисления ионов железа. И в том и другом случае устанавливается динамическое равновесие между содержанием хлорного и хлористого железа. Можно видеть, что электрод служит лишь источником и проводником электронов. Чтобы не изменить возникающий на нем окислительно-восстановительный потенциал, проводник не должен иметь собственный электродный потенциал в данном растворе. Поэтому в окислительно-восстановительных электродах используются только химически неактивные металлы – золото или платина. Величина редокс-потенциала определяется вариантом уравнения Нернста-Петерса:

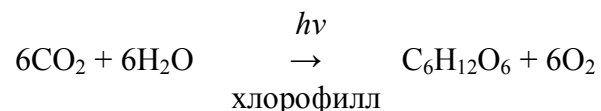
$$E = E^0_{\text{red}} + 2,3RT/nF \times \lg C_{\text{окисл.}}/C_{\text{восст.}}$$

- E^0_{red} – стандартный окислит.-восстановительный потенциал,
- R – газовая постоянная, T – абсолютная температура,
- n – число электронов, освобождаемой молекулой или ионом восстановленной формы при переходе ее в окисленную,
- C – молярные концентрации окислителя и восстановителя.

Чтобы окислительно-восстановительные потенциалы отдельных пар можно было сопоставить, их определяют в стандартных условиях (при $T=298^0$ К и равных концентрациях окислителя и восстановителя). Полученные значения называют *стандартными окислительно-восстановительными потенциалами*. По величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов различные окислительно-

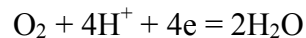
восстановительные системы образуют последовательность. В этой последовательности, чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал, тем более сильным в каждой данной окислительно-восстановительной паре является окислитель и тем более слабым оказывается восстановитель. Например, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8$ В, а $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$ В. Это означает, что ион серебра более сильный окислитель, чем ион меди. И наоборот, чем отрицательнее стандартный окислительно-восстановительный потенциал, тем более сильными восстановительными свойствами обладает восстановитель. Например, $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В, а $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23$ В, следовательно, цинк более сильный восстановитель, чем никель. Обычно окислительно-восстановительные полупары располагают в порядке убывания соответствующих им значений стандартного потенциала. При этом вещество, находящееся в левой части вышележащей пары, может служить окислителем для вещества, расположенного в правой части нижележащей пары. Например, ионы MnO_4^- в кислой среде ($E^0=1,51$ В) могут служить окислителем для хлорид-ионов Cl^- ($E^0=1,35$ В), превращая их в Cl_2 и образуя сами ионы Mn^{2+} . Разность между стандартными окислительными потенциалами окислительной и восстановительной полупар называют электродвижущей силой реакции (ЭДС). По значению ЭДС можно судить о возможности самопроизвольного протекания реакции. Если ЭДС будет иметь положительное значение, то такая реакция осуществима, а если окажется отрицательной, то такая реакция не возможна. Таким образом, чем выше ЭДС окислительно-восстановительной реакции, тем выше вероятность ее протекания. Следовательно, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно предвидеть результаты окислительно-восстановительных реакций, потому что они всегда идут в сторону образования наиболее слабых окислителей и восстановителей. Например, E^0 системы $\text{F}_2/2\text{F}^- = 2,87$ В, а E^0 системы $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36$ В. Поэтому реакция $\text{F}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{F}^- + \text{Cl}_2$ возможна, а реакция $\text{Cl}_2 + 2\text{F}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{F}_2$ невозможна. Однако такое прогнозирование оправдано только в том случае, если ОВР представляет собой простой одностадийный процесс. Если ОВР представляет собой сложную реакцию из нескольких

стадий, то не всегда её можно однозначно описать и предсказать, исходя только из величин E^0 . Например, реакция фотосинтеза с точки зрения величин E^0 кажется необъяснимой:



Формальный анализ этой реакции показывает, что атом углерода в ней восстанавливается и соответственно является окислителем ($\text{C}^{+4} + 4\hat{e} \rightarrow \text{C}^0$), а атом кислорода окисляется и соответственно является восстановителем ($2\text{O}^{-2} - 4\hat{e} \rightarrow \text{O}_2^0$). Но E^0 системы O_2/O^{2-} (1,23 В) значительно превышает E^0 системы C^{+4}/C^0 (0,48 В), то есть формально CO_2 никак не может быть окислителем по отношению к аниону O^{2-} . Почему же эта реакция протекает? Объяснение состоит в том, что приведенное уравнение отражает только суммарный процесс, в котором указаны лишь исходные вещества и конечные продукты. На самом деле реакция фотосинтеза представляет собой сложный процесс, в котором не менее 10 стадий, в которых участвуют различные ферменты, обеспечивающие перенос электронов, преобразующие энергию света и т.д.

Окислительно-восстановительные процессы играют исключительную роль в обмене веществ и энергии, происходящем в организме человека и животных. Окислительно-восстановительные реакции являются необходимыми звеньями в сложной цепи как анаболических, так и катаболических процессов, но их роль особенно велика как основных источников энергии для живого организма. Организм получает энергию за счет процесса дыхания, в результате которого поступающие в организм питательные вещества в клетках тканей окисляются до окиси углерода, воды, аммиака, мочевины и других продуктов жизнедеятельности. В основе процессов дыхания лежит окислительно-восстановительная реакция, при которой молекула кислорода, выступая в роли акцептора 4 электронов и 4 протонов, образует 2 молекулы воды:

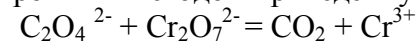


В организме эта реакция реализуется через ряд промежуточных превращений, в которых участвуют различные окислительно-

восстановительные ферментные системы. Ферменты этих систем обычно прочно фиксированы на внутренней поверхности мембран митохондрий. Так как каждый фермент с разной силой связывает и удерживает электроны, между отдельными участками внутренних митохондриальных мембран возникают разности потенциалов. Окисление в организме, в отличие от неживой природы, происходит не сразу, а постепенно. Электроны и протоны от окисляемого субстрата передаются на кислород по отдельности, протоны – через окружающую водную среду, а электроны – через систему окислительно-восстановительных ферментов. Передача электронов совершается строго в соответствии с редокс-потенциалами ферментов в цепи, то есть от фермента, слабо удерживающего электроны, к ферменту, удерживающему их сильнее. Разность потенциалов между первым и последним этапами составляет 1,14 В. Если бы соответствующая этой разности энергия выделилась одновременно в виде тепла, как это происходит при окислении в неживой природе, произошло бы сгорание тканей. Последовательная же передача электронов через ряд ферментных систем позволяет организму использовать энергию окисления постепенно, синтезируя на отдельных этапах аденозинтрифосфорную кислоту. Это макроэргическое соединение служит основным источником энергии для биохимических процессов в организме. Некоторые окислительно-восстановительные реакции имеют важное практическое значение в медицине – в основе бактерицидного действия некоторых препаратов лежит их сильная окислительная способность: к таким препаратам относятся пероксид водорода H_2O_2 , перманганат калия KMnO_4 . Мощная окислительная способность озона O_3 обуславливает его применение для обеззараживания воды.

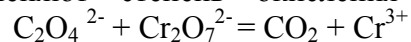
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Разберите ионно-электронным методом приведенную схему:



Назовите окислитель и восстановитель. В какой среде протекает реакция? Чему равна молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя?

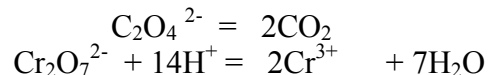
1). Записывают уравнение окислительно-восстановительной реакции в краткой ионной форме, т.е. записываются только те молекулы или ионы, которые меняют степень окисления атомов элементов. Например:



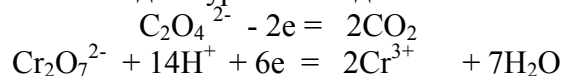
2). Записывают по отдельности одно под другим уравнения реакции окисления и реакции восстановления, то есть собственно уравнение полуреакции:



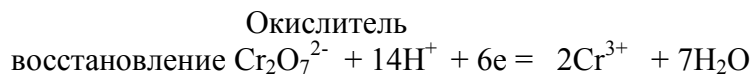
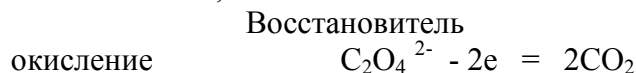
3). Для соблюдения закона сохранения массы веществ в химических реакциях перед символами веществ в обоих уравнениях полуреакции, проставляют стехиометрические коэффициенты и приписывают необходимое число молекул H_2O или ионов H^+ и OH^- . При этом число и вид атомов в левой и правой частях каждого уравнения должны оказаться одинаковыми:



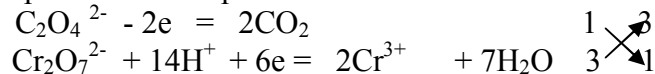
4). Для соблюдения закона сохранения зарядов в химических реакциях в левой части каждого уравнения прибавляют или отнимают необходимое число электронов - знак и суммарная величина заряда в левой и правой части каждого уравнения должны оказаться равными:



5). Записываем уравнение с указанием процессов окисления и восстановления, а также окислителя и восстановителя:

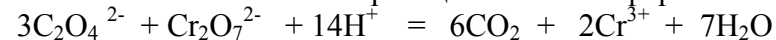


6). Для каждого уравнения находят и записывают справа от него поправочный коэффициент как наименьшее кратное от числа отданных и принятых электронов:



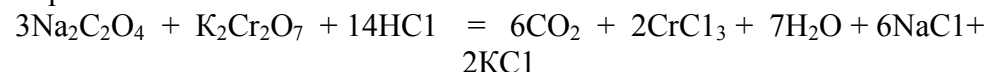
7). Складывают по отдельности левую и правую части обоих уравнений, умножая записанные в них вещества на соответствующий

поправочный коэффициент. Так получают суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме:



8). Если в левой и правой части суммарного ионного уравнения есть одинаковые молекулы или ионы, их сокращают с учетом стехиометрических коэффициентов. Кроме того, если в левой части суммарного ионного уравнения присутствуют ионы водорода и гидроксиды, то их учитывают как молекулы воды.

9). Получают окончательное уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме. Для этого нейтрализуют заряд всех ионов в предыдущем суммарном ионном уравнении. К каждому иону приписывают необходимое число противоположно заряженных ионов Na^+ , K^+ , H^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- и др., так чтобы получались нейтральные молекулы. При этом число и вид ионов приписанных в левой части молекулярного уравнения должны полностью воспроизводиться и в правой части:



Из представленного уравнения следует, что эта реакция протекает в кислой среде. На использовании окислительно-восстановительных реакций основаны многие применяемые в количественном анализе титрические методы, которые используются в клинической практике, санитарно-гигиенических и судебно-экспертных исследованиях.

Для количественного расчета необходимо уметь рассчитывать факторы эквивалентности окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции. Эквивалент окислителя или восстановителя – это есть реальная или условная частица вещества, которая может присоединять или отдавать один электрон в окислительно-восстановительной реакции. Расчет фактора эквивалентности окислителя и восстановителя производится по отношению:

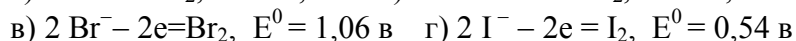
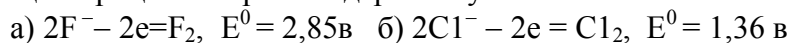
$$f = K/n;$$

где K – стехиометрический коэффициент окислителя или восстановителя, n – число передаваемых электронов.

В нашем примере фактор эквивалентности восстановителя равен 1/2, а окислителя 1/6. С учетом фактора эквивалентности рассчитываются молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей:

Значит для нашего случая: М щавелевокислого натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = $1/2 \times 134, 02 = 67,01$ г/М, а М бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = $1/6 \times 294,2 = 49$ г/М

2. Можно ли в качестве окислителя в кислой среде использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в следующих процессах при стандартных условиях:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы

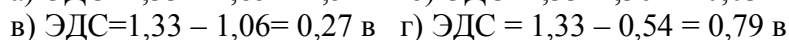
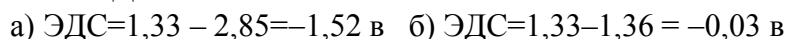


Решение: Для определения направления окислительно-восстановительной реакции необходимо найти ЭДС гальванического элемента. ЭДС окислительно-восстановительного гальванического элемента равна

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}$$

Если $\text{ЭДС} > 0$, то данная реакция возможна.

Рассчитываем ЭДС для каждой системы:



Ответ: Дихромат калия может быть использован в качестве окислителя только для процессов с участием ионов брома и йода.

3. Стандартный ОВ-потенциала системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ соответствует +1,52 В. Рассчитайте ОВ-потенциал этой системы при увеличении рН раствора до 5.

Дано: $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,52\text{В}$ | Решение: Уравнение Петерса для расче

$\text{pH} = 5$

$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = ?$

та имеет вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 2,3\text{RT}/n\text{F} \lg (C_{\text{MnO}_4^-} C_{\text{H}^+}^8 / C_{\text{Mn}^{2+}}), \text{ где } n=5$$

По сравнению со стандартными условиями изменилась только

концентрация ионов водорода: рН=5 или $C_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ моль/л. Следовательно:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059/5$$

$$\lg (C_{\text{MnO}_4^-} (10^{-5})^8 / C_{\text{Mn}^{2+}}) = 1,52 + 0,0118$$

$$\lg 10^{40} = 1,52 - 0,472 = 1,048\text{В}$$

Ответ: 1,048 В.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

- Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и их виды.
- Ионно-электронный метод составления ОВР. Эквиваленты окислителя и восстановителя.
- Разберите ионно-электронным методом приведенную схему:
 $\text{Mn}^{2+} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
Назовите окислитель и восстановитель. В какой среде протекает реакция? Чему равна молярная масса эквивалента окислителя?
- Оксидиметрия. Перманганатометрический метод определения количества, присутствующих в растворах веществ с восстанавливающей способностью.
- Значение окислительно-восстановительных реакций для процессов жизнедеятельности.
- Дать определение окислительно-восстановительного потенциала. Почему и как он возникает, от чего зависит его величина? Привести уравнение, пояснить все значения.
- Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Как его определяют, и от каких факторов зависит его величина?
- Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала для протекания химических взаимодействий.
- Что такое ряд напряжений редокс-систем? Как зависит направление реакций от редокс-потенциалов участвующих в них веществ?
- $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{В}$, $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,507\text{В}$, $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36\text{В}$, $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,536\text{В}$. Укажите, какие из этих веществ являются наиболее сильными окислителем и восстановителем? Какие из них будут вступать в реакцию друг с другом? Ответ обосновать.
- Имеются две редокс-системы:

1) дегидроаскорбиновая кислота + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow$ аскорбиновая кислота;

2) хинон + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow$ гидрохинон.

Стандартный редокс-потенциал первой системы $-0,054$ В, а второй $0,699$ В. Укажите какие из этих веществ являются наиболее сильными окислителем и восстановителем? Какие из них будут вступать в реакцию друг с другом?

*Образец билета тестированного контроля по теме
«Окислительно-восстановительные процессы»*

1. В окислительно-восстановительных реакциях:

- а) вещества обмениваются ионами;
- б) степень окисления не меняется;
- в) окислитель принимает, а восстановитель отдает электроны;
- г) окислитель отдает, а восстановитель принимает электроны.

2. Фактором эквивалентности в ОВР называют:

- а) число эффективных ионов, вступающих в химические взаимодействия;
- б) отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу внесенных в растворитель молекул;
- в) число, показывающее во сколько раз активность ионов, отличается от его истинной концентрации в растворе;
- г) число, показывающее долю реальной частицы, соответствующее одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

3. Фактор эквивалентности восстановителя в окислительно-восстановительном процессе, схема которого $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2$ соответствует:

- а) 1/1 б) 1/2 в) 1/4 г) 1/6

4. Увеличение стандартного редокс-потенциала от отрицательного к положительным значениям сопровождается следующими изменениями силы окислителя и восстановителя в каждой окислительно-восстановительной паре:

- а) повышением силы как окислителя, так и восстановителя;
- б) уменьшением силы как окислителя, так и восстановителя;

в) повышением силы окислителя и уменьшением силы восстановителя;

г) повышением силы восстановителя и уменьшением силы окислителя.

5. Наиболее сильный восстановитель имеет окислительно-восстановительная система:

а) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$, $E^0 = -0,76$ В б) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$, $E^0 = -0,23$ В

в) $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}$, $E^0 = +1,23$ В г) $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$, $E^0 = +1,36$ В

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	в	г	б	в	а

Оценка задания. Число правильных ответов:

1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)

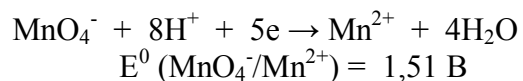
3. 7 баллов (удовлетворительно)

4. 8 баллов (хорошо)

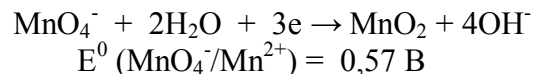
5. 9 баллов (отлично)

На окислительно-восстановительных реакциях основана важная группа методов объёмного анализа, которая называется *оксидиметрия*. Наиболее важным в практической медицине является оксидиметрический метод – *перманганатометрия*. Этот метод используется, в частности, для определения содержания сахара, кальция и калия в сыворотке крови, мочевой кислоты и уратов в моче, нитритов, растворённого кислорода и других веществ восстанавливающего характера.

В основу метода перманганатометрии положены окислительно-восстановительные реакции между перманганатом калия KMnO_4 и различными восстановителями, концентрацию которых необходимо определить. В зависимости от pH среды, в которой происходит ОВР с участием KMnO_4 , этот окислитель может восстановиться до разных степеней окисления, при этом его характерная фиолетовая окраска меняется. В кислой среде (обычно в присутствии H_2SO_4) перманганат-ион восстанавливается до иона Mn^{2+} :

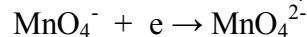


Ион Mn^{2+} бесцветный, поэтому при окислении восстановителей перманганатом калия в кислой среде раствор из фиолетового становится бесцветным. В водном растворе перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца:



Нерастворимый MnO_2 образует в растворе красновато-бурую суспензию или даёт бурый осадок, поэтому при окислении в нейтральной водной среде раствор из фиолетового становится грязно-бурым.

В щелочной среде (обычно в присутствии KOH) перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} :



Манганат-ион MnO_4^{2-} имеет зелёную окраску, поэтому при окислении перманганатом в щелочной среде раствор из фиолетового становится зелёным.

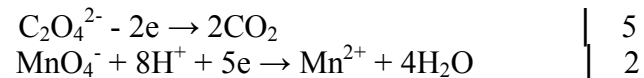
Для количественных определений наиболее подходящей является реакция окисления перманганатом в кислой среде, так как в ней окислительная способность иона MnO_4^- выражена сильнее и образуются бесцветные продукты. Фактор эквивалентности KMnO_4 при ОВР в кислой среде равен $f_{\text{эКВ}} = 1/5$

Лабораторная работа: Определение титра эквивалента раствора перманганата калия и определение по этому раствору титра и процентной концентрации раствора пероксида водорода.

Цель работы: Определение концентрации пероксида водорода. Работа состоит из двух последовательных частей. Сначала определяют точный титр окислителя – перманганата калия, а затем, используя эти данные, определяют титр и процентную концентрацию восстановителя – пероксида водорода.

Часть № 1. Определение титра и молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия по титрованному раствору оксалата натрия

Эта часть работы основана на реакции:



Исходя из факторов эквивалентности окислителя $f_{\text{эКВ}} (\text{KMnO}_4) = 1/5$ и восстановителя $f_{\text{эКВ}} (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$, молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя равны:

$$M(1/5 \text{ KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль}$$

$$M(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 67,01 \text{ г/моль}$$

Ход работы: В рабочую колбу при помощи пипетки отбирают 10,0 мл титрованного раствора оксалата натрия, добавляют мерным цилиндром 5 мл раствора H_2SO_4 , смесь нагревают на электроплитке примерно до 60 °С и титруют горячий раствор раствором перманганата калия до устойчивой слаборозовой окраски. Опыт повторяют три раза и результаты эксперимента заносят в таблицу.

Объём раствора оксалата натрия, мл	Объём раствора серной кислоты, мл	Объём раствора KMnO_4 , мл	Средний объём раствора KMnO_4 , мл
10,0	5	$V_1 =$	$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$
10,0	5	$V_2 =$	
10,0	5	$V_3 =$	

После определения среднего объёма $V_{\text{ср}}$ KMnO_4 рассчитывают его молярную концентрацию эквивалента и титр по формулам:

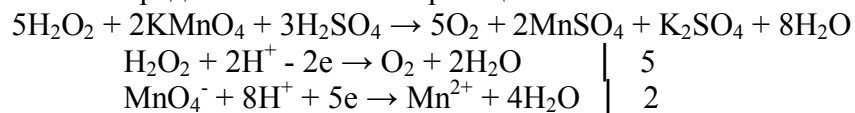
$$C(1/5 \text{ KMnO}_4) = \frac{C(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{р-ра}}(\text{KMnO}_4)} \quad (\text{моль/л})$$

$$t(\text{KMnO}_4) = \frac{70 \cdot C(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot f_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

Взаимодействие перманганата калия с оксалатом натрия представляет собой пример автокаталитической реакции, то есть катализатором здесь является ион Mn^{2+} . Поэтому первые капли титранта будут обесцвечиваться не сразу, а затем, по мере накопления в растворе продукта реакции Mn^{2+} , обесцвечивание будет происходить мгновенно. Исследованный раствор $KMnO_4$ необходим для выполнения второй части работы.

Часть № 2. Определение процентной концентрации пероксида водорода в растворе.

H_2O_2 – вещество с двойственной окислительно-восстановительной способностью. По отношению к сильным восстановителям он ведёт себя как весьма энергичный окислитель, а по отношению к сильным окислителям выступает как восстановитель. В частности, при взаимодействии с перманганатом калия в кислой среде пероксид водорода окисляется до молекулярного кислорода. В основу количественного определения положена реакция:



Исходя из факторов эквивалентности окислителя $f_{\text{кв}}(KMnO_4) = 1/5$ и восстановителя $f_{\text{кв}}(H_2O_2) = 1/2$, молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя равны:

$$M(1/5 KMnO_4) = 31,61 \text{ г/моль}$$

$$M(1/2 H_2O_2) = 17 \text{ г/моль}$$

Ход работы: В рабочую колбу при помощи пипетки отбирают 10,0 мл исследуемого раствора H_2O_2 , мерным цилиндром добавляют 5 мл раствора серной кислоты и полученную смесь при комнатной температуре титруют рабочим титрованным раствором перманганата калия до появления устойчивой слабозименой окраски. Нагревать этот раствор нельзя, так как при нагревании происходит разложение пероксида водорода. Опыт повторяют три раза, результаты эксперимента заносят в таблицу.

Объём раствора H_2O_2 , мл	Объём раствора серной кислоты, мл	Объём раствора $KMnO_4$, мл	Средний объём раствора $KMnO_4$, мл
10,0	5	$V_1 =$	$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$
10,0	5	$V_2 =$	
10,0	5	$V_3 =$	

После определения среднего объёма $V_{\text{ср}}$ перманганата калия, пошедшего на титрование, рассчитывают титр H_2O_2 в исследуемом растворе по формуле:

$$t(H_2O_2) = \frac{M(1/2 H_2O_2) \cdot t(KMnO_4) \cdot V_{\text{р-ра}}(KMnO_4)}{M(1/5 KMnO_4) \cdot V_{\text{р-ра}}(H_2O_2)} \quad (\text{г/мл})$$

Если принять плотность разбавленного водного раствора H_2O_2 равной 1 г/мл, то массовую долю или процентную концентрацию раствора можно рассчитать по формуле:

$$\omega(\%) = t(H_2O_2) \cdot 100$$

Порядок оформления работы: Запишите название и ход работы. Внесите полученные результаты измерения в таблицы. Привести расчеты титра, молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия и процентной концентрации пероксида водорода в растворе.

5. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает химические реакции и физико-химические процессы с помощью термодинамических методов, а также изучает зависимость термодинамических свойств веществ от их состава, агрегатного состояния и внешних параметров – температуры и давления.

Химическая термодинамика может предсказывать возможность протекания химической реакции, степень завершенности реакции к моменту наступления химического равновесия и используется для

расчета энергии, необходимой для осуществления реакции или выделяющейся в результате реакции.

Цель изучения: приобрести знания об основных понятиях химической термодинамики, началах термодинамики и термодинамических закономерностях процессов, протекающих в организме.

Студент должен знать:

определения основных термодинамических понятий, параметров и функций состояния систем;

математическое выражение 1 начала термодинамики для изобарного и изохорного процессов;

закон Гесса как следствие из 1 начала термодинамики;

математическое выражение 2 начала термодинамики и критерии самопроизвольного протекания процессов исходя из энтальпийного и энтропийного факторов.

Студент должен уметь:

рассчитывать тепловой эффект реакции исходя из величин энтальпий образования и сгорания участников реакции;

прогнозировать возможность протекания процесса исходя из изменений энтальпии и энтропии этого процесса;

применять знания термодинамических закономерностей для анализа энергетических процессов в организме.

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ.

Термодинамическая система – любой макроскопический материальный объект, отделенный от внешней среды реальной или воображаемой границей и являющийся предметом термодинамического рассмотрения. По характеру взаимодействия с внешней средой все термодинамические системы делятся на открытые, закрытые и изолированные.

Открытая система обменивается с внешней средой веществом и энергией. Открытые системы – наиболее распространенные в природе. Примером открытой системы является любая живая организм.

Закрытая система обменивается с внешней средой только энергией. Пример закрытой системы – любой компактный предмет, имеющий температуру, отличающуюся от температуры внешней среды, в частности, плотно закрытая колба с горячей водой в холодном помещении.

Изолированная система не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией. Реальная изолированная система в природе не существует, так как невозможно полное отсутствие энергообмена с внешней средой. Исследователи рассматривают только модели изолированных систем. Примером такой модели может служить закрытый сосуд Дьюара (термос).

Термодинамические характеристики системы делятся на экстенсивные параметры и интенсивные параметры.

Экстенсивные параметры зависят от количества вещества. К ним относят количество вещества, массу, объем, энергию. *Интенсивные параметры* не зависят от количества вещества. К ним относят температуру, давление, концентрацию, плотность.

Термодинамические параметры состояния – характеристики системы, определяющие ее физическое состояние и поддающиеся непосредственному измерению. К ним относят температуру, давление, объем, концентрацию, плотность, вязкость и т.п.

Термодинамические функции состояния – характеристики системы, которые не поддаются непосредственному измерению. К ним относят внутреннюю энергию U , энтальпию H , энтропию S , энергию Гиббса G , энергию Гельмгольца.

Термодинамический процесс – изменение состояния системы, при котором изменяется хотя бы один из параметров состояния. Теоретически, как правило, рассматривают процесс, при котором меняется только один параметр. С этой точки зрения процессы делят на *изотермические* ($t = \text{const}$, меняются давление и (или) объем), *изобарные* ($p = \text{const}$, меняется объем), *изохорные* ($V = \text{const}$, меняется давление). *Адиабатический процесс* – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой.

Энергия – мера взаимодействия и движения любых материальных систем. Упрощенно энергию определяют, как способность системы

совершать работу. Полная энергия, которой обладает система, складывается из внутренней, потенциальной и кинетической энергии. *Потенциальная энергия* – энергия, приобретенная телом в результате изменения им положения в пространстве. *Кинетическая энергия* – энергия, которой обладает тело, движущееся в пространстве. *Внутренняя энергия* U – сумма энергий теплового движения структурных единиц, внутриядерных взаимодействий, энергии межмолекулярного взаимодействия, поверхностной энергии и т.п. энергетических взаимодействий. Внутренняя энергия – функция состояния. Абсолютную величину внутренней энергии невозможно измерить, так как невозможно учесть и точно рассчитать все виды указанных выше взаимодействий. Измерить можно только изменение внутренней энергии ΔU .

Энергия, которая передается за счет разности температур системы и внешней среды, называется *теплотой* Q . Теплота является неупорядоченной формой энергии.

В отличие от теплоты, *работа* A – упорядоченная форма передачи энергии, направленная на преодоление внешнего сопротивления. Как правило, в химической термодинамике работа связана с расширением системы (изобарный процесс):

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$

Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики утверждает, что энергия не возникает из ничего и не уничтожается, а только переходит из одной формы в другую. Perpetuum mobile I рода (вечный двигатель), то есть рабочее устройство, которое черпает энергию из ничего, создать невозможно. Так, в изохорно-изотермических условиях, то есть при постоянном объеме и постоянной

температуре, теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы: $Q = \Delta U$.

В изобарно-изотермических условиях, то есть при постоянных давлении и температуре, теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение этой системой работы:

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + (pV_2 - pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$U + pV = H$ – *энтальпия* (теплосодержание) системы. Это функция состояния, представляющая собой сумму внутренней энергии и произведения давления на объем системы. Изменение энтальпии ΔH – это теплота, передаваемая системе при изобарно-изотермическом процессе.

На первом начале термодинамики основан важнейший закон термохимии – *закон Гесса*. Согласно этому закону, тепловой эффект реакции не зависит от пути реакции, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Если реакция состоит из двух стадий с тепловыми эффектами ΔH_1 и ΔH_2 , то тепловой эффект всей реакции представляет собой сумму тепловых эффектов отдельных стадий:



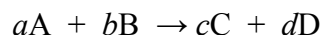
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{обр., 298}^0$ (кДж/моль) – тепловой эффект реакции образования 1 моля соединения из простых веществ при стандартных условиях (298 К, 101,3 кПа). У большинства природных соединений $\Delta H_{обр., 298}^0 < 0$ (образование их представляет собой экзотермический процесс). Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta H_{сгор., 298}^0$ (кДж/моль) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества с образованием высших устойчивых оксидов (CO_2 , H_2O , SiO_2) и азота N_2 при стандартных условиях. Так как горение представляет собой экзотермический процесс, для природных соединений $\Delta H_{сгор., 298}^0 < 0$. Стандартная энтальпия сгорания CO_2 , H_2O равна нулю.

Тепловые эффекты реакций образования и сгорания можно рассчитать по закону Гесса. Для определения теплоты реакции образования из суммы энтальпий образования продуктов реакции вычитают сумму энтальпий образования исходных веществ.

Например, при стандартных условиях для реакции:



тепловой эффект образования рассчитывается по уравнению:

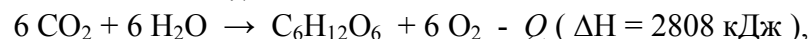
$$\Delta H^0 = [d\Delta H^0_{\text{обр. D}} + c\Delta H^0_{\text{обр. C}}] - [a\Delta H^0_{\text{обр. A}} + b\Delta H^0_{\text{обр. B}}]$$

При расчете теплоты реакции сгорания из суммы энтальпий сгорания исходных веществ вычитают сумму энтальпий сгорания продуктов:

$$\Delta H^0 = [a\Delta H^0_{\text{сгор. A}} + b\Delta H^0_{\text{сгор. B}}] - [d\Delta H^0_{\text{сгор. D}} + c\Delta H^0_{\text{сгор. C}}]$$

В зависимости от знака теплового эффекта реакции делят на *экзотермические* ($\Delta H^0 < 0$) и *эндотермические* ($\Delta H^0 > 0$). В частности, фотосинтез представляет собой эндотермический процесс:

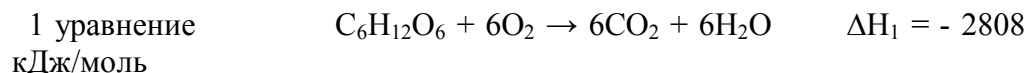
$h\nu$



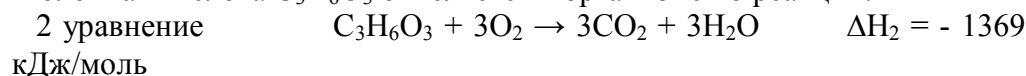
а обратный ему процесс окисления глюкозы в организмах животных – экзотермический процесс ($\Delta H = -2808 \text{ кДж}$).

Пример расчёта теплового эффекта по закону Гесса:

Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ окисляется в организме по реакции:



Молочная кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ окисляется в организме по реакции:



Непосредственно тепловой эффект молочнокислого брожения глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) в организме измерить невозможно, так как эта реакция протекает параллельно некоторым другим, но его можно вычислить, используя закон Гесса.

Вычтем из первого уравнения удвоенное второе, то есть стехиометрически получим:



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = -2808 - 2(-1369) = -70 \text{ кДж/моль.}$$

Из приведённого примера видно, в чём состоит практическое значение закона Гесса – он позволяет рассчитывать тепловые эффекты трудноосуществимых или даже вообще нереализуемых практически реакций.

Математическая зависимость теплового эффекта реакции от температуры и агрегатного состояния вещества выражается в *уравнении Кирхгофа*:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T C_p dT,$$

где C_p – молярная изобарная теплоемкость вещества (Дж/моль·К). По определению, C_p – количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 моля вещества на 1 градус. Молярная теплоемкость зависит от температуры:

$$C_p = a_1 \cdot T + \frac{a_2}{2} \cdot T^2 + \frac{a_3}{3} \cdot T^3 + \frac{a_4}{4},$$

где a_i – экспериментально найденные данные. Изменение теплоемкости системы в ходе реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \sum_{i=1}^n C_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n C_{\text{исх}}$$

Если необходимо рассчитать тепловой эффект при заданной температуре, то уравнение Кирхгофа упрощается – достаточно знать тепловой эффект

той же реакции при любой другой температуре (например, при 298 К):

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики изучает направленность энергетических процессов. Основные формулировки этого начала:

- *невозможен самопроизвольный переход теплоты от более холодного тела к более теплому телу;*

- *любая форма энергии может полностью преобразоваться в теплоту, но теплота может преобразоваться в иные формы энергии лишь частично;*

- *невозможно создать Perpetuum mobile II рода, то есть вечный двигатель, все действия которого сводились бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника (другими словами, невозможно создать двигатель со 100 % к.п.д.);*

- самопроизвольно протекают процессы, в ходе которых свободная энергия Гиббса G уменьшается, то есть $\Delta G < 0$.

Основным понятием во втором начале термодинамики является понятие энтропии S . Энтропия S (Дж/град·моль) – это функция состояния, показывающая изменение рассеивания энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Энтропию можно определить как меру беспорядка в системе, меру статистического распределения энергии и массы, меру приближения системы к равновесному состоянию. Второе начало термодинамики утверждает, что самопроизвольно протекающие процессы в изолированных системах сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения.

Возможность протекания самопроизвольных процессов описывается фундаментальным уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Если $\Delta G < 0$, возможен самопроизвольный процесс в системе.

Если $\Delta G = 0$, система находится в состоянии равновесия.

Если $\Delta G > 0$, невозможен самопроизвольный процесс в системе.

В изолированной системе ($\Delta H = 0$, $\Delta G = - T \Delta S$) возможно протекание необратимых процессов за счет возрастания энтропии ($\Delta S > 0$). Обратимые процессы в такой системе возможны только при постоянстве энтропии ($\Delta S = 0$). Изменение энтропии пропорционально количеству теплоты, которое поглощает или выделяет система и обратно пропорционально температуре, при которой идет процесс:

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

При необратимом процессе $\Delta S > \frac{Q}{T}$. При обратимом процессе $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

Увеличение энтропии сопровождается ростом беспорядка молекулярного состояния вещества. Более беспорядочное состояние вещества является более вероятным. Термодинамическая (статистическая) вероятность – количественный критерий хаотичности.

Система может находиться в разных микросостояниях. Под

микросостоянием системы подразумевают расположение и свойства отдельных частиц в конкретный момент времени. Общее число равновероятных микросостояний называют термодинамической вероятностью W . Связь энтропии с термодинамической вероятностью выражается уравнением Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W = \frac{R}{N_A} \cdot \ln W$$

Статистический характер второго начала термодинамики заключается в том, что оно является законом вероятности, применяемым к системам, состоящим из большого числа частиц.

Третье начало термодинамики

Третье начало термодинамики сформулировано на основе экспериментов Нернста: "Энтропия абсолютно чистого вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю". Из третьего начала термодинамики следует, что $S_{кр} < S_{ж} < S_{г}$. Энергия Гиббса - изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия при изобарных условиях:

$$G = H - T \cdot S$$

Энергия Гиббса – функция состояния, поэтому можно измерить только ее изменение ΔG . $T \cdot S$ – часть энтальпии, которую нельзя превратить в полезную работу, и которая передается в виде теплоты. Эта часть энергии называется *связанной энергией системы*. Если процесс происходит в объеме, то он описывается энергией Гельмгольца:

$$F = U - T \cdot S$$

Энергия Гельмгольца F – изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия при постоянном объеме. Это часть внутренней энергии, за счет которой может совершаться работа при постоянной температуре. Энергия Гельмгольца так же, как и энергия Гиббса, является функцией состояния, поэтому можно измерить только ее изменение:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Термодинамические системы, их классификация и примеры.
2. Термодинамические параметры и функции состояния, их соотношение между собой.
3. Термодинамические процессы, их виды.
4. Внутренняя энергия системы, связь её изменений с теплотой и работой.
5. Первое начало термодинамики, его выражение для изобарно-изотермического и для изохорного процессов.
6. Тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов. Энтальпия, её физический смысл.
7. Стандартный тепловой эффект химических реакций, связь его с изменением энтальпии при эндо- и экзотермических процессах.
8. Закон Гесса, следствия из него и их практическое значение.
9. Исходя из термохимических уравнений
$$2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2, \Delta H = -98,8 \text{ кДж}$$
$$\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2, \Delta H = 33 \text{ кДж}$$
вычислите тепловой эффект реакции $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$, используя закон Гесса.
10. Исходя из термохимических уравнений
$$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2, \Delta H = -296,9 \text{ кДж}$$
$$\text{NO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2, \Delta H = -56,8 \text{ кДж}$$
вычислите тепловой эффект реакции $\text{S} + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{NO}$, используя закон Гесса.
11. Исходя из термохимических уравнений
$$\text{Ca} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaO}, \Delta H = -635,6 \text{ кДж}$$
$$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}, \Delta H = -285,84 \text{ кДж}$$
вычислите тепловой эффект реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, используя закон Гесса.
12. Стандартная теплота образования вещества. Примеры.
13. Стандартная теплота сгорания вещества. Примеры.
14. Второе начало термодинамики, его формулировки и математическое выражение.

15. Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия, её физический смысл.
16. Изобарно-изотермический потенциал системы (свободная энергия Гиббса) и возможность самопроизвольного протекания процессов.
17. Изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца) и его математическое выражение.
18. Реакция фотосинтеза описывается уравнением:
$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \uparrow - 2808 \text{ кДж}$$
Какой объём O_2 выделился в результате фотосинтеза, если при этом поглотилось 14040 кДж?
19. Какое количество теплоты поглотилось в реакции фотосинтеза, если в результате неё образовалось 36 г глюкозы?
20. Чему равен тепловой эффект реакции 150 мл 0,3 М раствора HF и 120 мл 0,5 М раствора KOH, если теплота реакции нейтрализации составляет 68 кДж/моль?
21. Тепловой эффект реакции спиртового брожения глюкозы равен -69 кДж/моль:
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$$
Сколько теплоты выделилось при этом процессе, если в результате него образовалось 23 г этанола?
22. Какой объём CO_2 выделился в реакции спиртового брожения глюкозы, если при этом выделилось 345 кДж теплоты?
23. В результате реакции фотосинтеза поглотилось 8424 кДж теплоты. Какое количество теплоты выделится, если вся глюкоза, образовавшаяся в данной реакции фотосинтеза, прореагирует в реакции спиртового брожения?
24. В результате спиртового брожения глюкозы выделилось 276 кДж теплоты. Какое количество теплоты поглотилось при фотосинтезе, если вся глюкоза, прореагировавшая в реакции брожения, образовалась путём фотосинтеза?
25. Рассчитайте энтальпию сгорания графита, если стандартная энтальпия сгорания

алмаза составляет - 395,39 кДж/моль, а энтальпия фазового перехода $C_{(графит)} \rightarrow C_{(алмаз)}$ равна + 1,88 кДж/моль.

Образец билета тестированного контроля по теме «Химическая термодинамика»

- Укажите математическое выражение первого закона термодинамики для изохорных процессов:
а) $Q=A$ б) $Q=\Delta H$ в) $Q=\Delta U$
- К каким химическим процессам применим закон Гесса?
а) изобарным б) изотермическим в) изобарно-изотермическим
- Выберите неравенство, которое однозначно характеризует эндотермическую реакцию:
а) $\Delta H > 0$ б) $\Delta H < 0$ в) $\Delta G > 0$
- Вычислите энтальпию реакции: $CuS_{(тв)} + 2O_{2(г)} = CuSO_{4(тв)}$, если $\Delta H(CuS) = -48,5$ кДж/моль; $\Delta H(CuSO_4) = -769,12$ кДж/моль
а) -817,62 кДж б) -720,62 кДж в) 620,65 кДж
- В каком случае химическая реакция возможна при любых температурах?
а) $\Delta H < 0; \Delta S > 0$ б) $\Delta H > 0; \Delta S > 0$ в) $\Delta H < 0; \Delta S < 0$

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	в	в	а	б	а

Оценка задания. Число правильных ответов:

- 6 баллов (неудовлетворительно)
- 6 баллов (неудовлетворительно)
- 7 баллов (удовлетворительно)
- 8 баллов (хорошо)
- 9 баллов (отлично)

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая термодинамика позволяет прогнозировать направление самопроизвольной реакции, однако не может предсказывать время самопроизвольного превращения. На этот вопрос отвечает химическая кинетика.

Цель изучения: получить знания об основных понятиях химической кинетики и катализа, о закономерностях протекания каталитических и некаталитических реакций, о механизме действия биокатализаторов – ферментов.

Студент должен знать:

понятие «скорость химической реакции», её математическое выражение, размерность при протекании реакции в объёме фазы и на поверхности раздела фаз;
закон действия масс и его математическое выражение;
понятие «константа химической реакции» и зависимость этой характеристики от различных факторов;
понятия «порядок химической реакции» и «молекулярность химической реакции»;
понятие «механизм химической реакции» и связь его с различными факторами;
понятие «энергия активации» и связь этой величины с возможностью протекания реакции;
зависимость скорости химической реакции от температуры: приблизительно - по правилу Вант-Гоффа и точно – по закону Аррениуса;
понятия «катализ», «катализатор», «фермент», «ингибитор», «каталитический яд», «автокаталитическая реакция», влияние катализатора на величину энергии активации и механизм химической реакции.

Студент должен уметь:

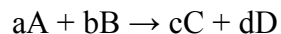
рассчитывать изменение скорости реакции по закону действия масс;
рассчитывать температурный коэффициент Вант-Гоффа по изменению скорости реакции и наоборот – рассчитывать изменение скорости реакции по известному температурному коэффициенту Вант-Гоффа;
делать вывод о порядке и молекулярности химической реакции на основании её механизма.

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций и их механизм. *Скорость химической реакции* – изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени в единице объёма:

$$v = -dC/dt \text{ (моль/л·с)}$$

Если химическая реакция протекает на границе раздела двух фаз, то размерность её скорости меняется на (моль/см²·с), то в данном случае подразумевается изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени на единице площади. Знак "-" в этом уравнении означает, что концентрация C исходного вещества со временем убывает, а следовательно, данная производная $dC/dt < 0$.

С другой стороны, зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ определяется *законом действия масс*. Для реакции вида:



скорость описывается кинетическим уравнением:

$$v = k [A]^a [B]^b;$$

k – константа скорости химической реакции, представляющая собой скорость химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, но не зависит от концентрации. Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении $(a+b)$ – это *порядок химической реакции*. Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего и даже дробного порядка. Порядок – это математическое понятие, иногда не отражающее реальные элементарные взаимодействия. Напротив, *молекулярность химической реакции* – физическое понятие, которое представляет собой реальное число частиц, принимающих участие в единичном элементарном акте взаимодействия. Молекулярность может принимать значения 1, 2 и 3. Молекулярность, равная 3, встречается крайне редко, так как столкновение трех частиц в одной точке пространства весьма маловероятно; столкновение же четырех и более частиц в одной точке практически нереально, поэтому четырехмолекулярные реакции не существуют.

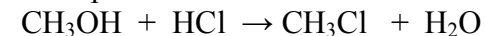
Механизм химической реакции – это последовательность элементарных актов взаимодействия. Химическая реакция может представлять собой сложный, многостадийный процесс, причем каждая из стадий имеет свою собственную скорость и свой собственный порядок. В этом случае скорость и порядок всего процесса определяется скоростью и порядком

самой медленной стадии, которая называется лимитирующей. Определяя порядок и молекулярность реакции, можно сделать вывод о её механизме, справедлив и обратный вывод – исходя из известного механизма, можно определить порядок и молекулярность.

Сделать вывод о механизме реакции, исходя из результатов кинетических измерений можно следующим образом.

Пример вывода о механизме реакции:

1. При контакте метанола с концентрированной соляной кислотой протекает химическая реакция:

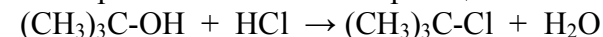


Из результатов кинетических измерений установлено, что скорость этой реакции зависит как от концентрации метанола, так и от концентрации кислоты. Следовательно, кинетическое уравнение по закону действия масс для данной реакции имеет вид:

$$v = k [CH_3OH][HCl],$$

то есть это бимолекулярная реакция второго порядка, протекающая в одну стадию. Уже опираясь на кинетические данные, можно сделать предположение, почему данная реакция представляет собой одностадийный бимолекулярный процесс. Атака хлорид-аниона на атом углерода метанола происходит со стороны, тыльной ОН-группе, так как это вполне возможно стерически. По-видимому, разрыв связи $C - O$ и образование связи $C - Cl$ происходит одновременно, что и подтверждается кинетическими данными.

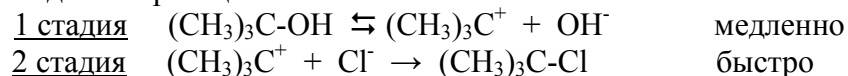
2. При контакте трет-бутилового спирта с концентрированной соляной кислотой протекает химическая реакция:



Из результатов кинетических измерений установлено, что скорость этой реакции зависит только от концентрации трет-бутилового спирта и не зависит от концентрации кислоты, то есть кинетическое уравнение по закону действия масс для данной реакции имеет вид:

$$v = k [(CH_3)_3C-OH],$$

то есть это мономолекулярная реакция первого порядка. Но одностадийным этот процесс быть не может, следовательно, в данном случае есть лимитирующая стадия, скорость которой зависит только от концентрации спирта. Следовательно, можно предположить следующий механизм данной реакции:



Лимитирующей, более медленной стадией является распад трет-бутилового спирта на трет-бутил-катион и гидроксил. Образовавшийся трет-бутил-катион затем уже быстро реагирует с хлорид-анионом. Так как скорость образования трет-бутил-катиона зависит только от концентрации спирта, то и скорость всего процесса зависит только от концентрации спирта. Почему в данном случае реализуется двухстадийный мономолекулярный механизм, а не одностадийный бимолекулярный, как в реакции с метанолом? Атака хлорид-аниона на атом углерода трет-бутилового спирта с тыльной ОН-группе стороны невозможна, так как здесь этот С-атом со всех сторон закрыт метильными группами (стерические затруднения). Следовательно, хлорид-анион может атаковать этот атом только с фронтальной стороны, со стороны ОН-группы, но уже после того, как ОН-группа отщепится от молекулы. Этот механизм полностью подтверждается данными кинетических измерений.

Энергия, необходимая для протекания химической реакции, называется *энергией активации* E_a . Энергия активации – это потенциальный барьер, который должна преодолеть реакционная система, для того чтобы реакция началась. Если системе сообщить энергию меньшую, чем E_a , реакция не начнется. Таким образом, чем выше энергия активации, тем труднее протекает данная реакция; чем ниже энергия активации, тем легче протекает данная реакция.

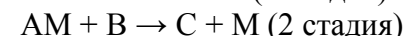
Катализ – явление ускорения скорости химической реакции под действием веществ, которые принимают участие в химической реакции и к концу реакции обычно регенерируются в исходном виде. Эти вещества называются *катализаторы*. Количество катализаторов обычно значительно меньше стехиометрических количеств основных участников

реакции. Из-за малых по сравнению со стехиометрическими количеств и из-за регенерации к концу реакции часто возникает внешнее впечатление, что катализаторы сами в реакции не участвуют, хотя и ускоряют её. Такое представление в корне неправильно: катализаторы принимают самое активное участие в химической реакции, их работу упрощённо можно представить схемой:

Некаталитическая реакция:



Каталитическая реакция с участием катализатора М:



Механизм действия катализаторов заключается в том, что они значительно понижают энергию активации реакции и тем самым облегчают ее протекание. Например, катализатором окисления SO_2 до SO_3 в контактном способе производства серной кислоты является пятиокись ванадия V_2O_5 . Без катализатора это окисление протекает с ничтожно малой скоростью. Катализаторами полного окисления выхлопных газов в двигателях автомобилей являются металлы платиновой группы и рений. Катализаторы биохимических реакций, протекающих в живых организмах, называются *ферменты* (энзимы). Каталитическая активность ферментов очень высока. Благодаря их действию биохимические реакции *in vivo* протекают практически с количественным выходом, в очень мягких условиях (разбавленные водные растворы, температура человеческого тела, атмосферное давление) и с очень высокой скоростью. Для моделирования тех же самых реакций *in vitro* с использованием других катализаторов требуются гораздо более жесткие условия (высокие давления, температуры и т.п.). Интересны так называемые *автокаталитические реакции*, в которых катализатором является один из продуктов реакции. Для таких реакций характерно постепенное, а затем нелинейное, стремительное возрастание скорости из-за накопления продукта, который сам же и катализирует данную реакцию.

Некоторые вещества способны резко и быстро понижать активность катализаторов. Они называются *ингибиторами*. Чаще всего ингибиторы используются для подавления нежелательных ферментативных реакций.

Фармакологический механизм действия многих лекарственных препаратов основан на том, что они ингибируют соответствующие ферменты в организме, приводя к необходимому эффекту. Например, лекарственный препарат тетурам блокирует окисление ацетальдегида в человеческом организме, ингибируя фермент ацетальдегидоксидазу. Этот препарат используют для лечения алкоголизма. Лекарственный препарат клавулановая кислота ингибирует ферменты β -лактамазы, вырабатываемые патогенными микроорганизмами против β -лактамных антибиотиков (пенициллинов и цефалоспоринов). Поэтому многие современные β -лактамные антибиотики применяют в комбинации с клавулановой кислотой. В качестве примера ингибиторов, применяемых как лекарственные препараты, можно также привести ингибиторы протонного насоса, антихолинэстеразные препараты, антигистаминные препараты и т.д. После прекращения действия ингибиторов активность катализаторов может быстро восстановиться.

В отличие от ингибиторов, *каталитические яды* понижают активность катализаторов медленно и необратимо – это вещества, которые постепенно накапливаются в катализаторе, отравляя его. Понятие "каталитические яды" более применимо для неорганических катализаторов, используемых в промышленности. Например, для катализаторов на основе платины и ванадия каталитическими ядами являются соединения серы.

Зависимость скорости реакции от температуры описывается при помощи *уравнений Вант-Гоффа и Аррениуса*. Уравнение Вант-Гоффа отражает приблизительную закономерность:

$$v_2 / v_1 = \gamma^{T_1 - T_2 / 10}$$

при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции v возрастает в γ раз, где γ (температурный коэффициент Вант-Гоффа) может принимать значения от 2 до 6.

Пример расчёта.

Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. Во сколько раз возрастёт скорость этой реакции при повышении температуры с 280 до 320 К?

Решение: $v_2 / v_1 = 3^{320-280/10} = 3^{40/10} = 3^4 = 81$ раз

Уравнение Аррениуса отражает точную, но более сложную зависимость скорости реакции от температуры:

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT},$$

где k – константа скорости химической реакции, A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий статистическое распределение частиц в системе, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Пример расчёта.

Энергия активации реакции, протекающей при 25°C в присутствии катализатора, снизилась с 75,24 кДж/моль до 50,14 кДж/моль. Во сколько раз увеличилась скорость реакции в результате применения катализатора?

Решение: Энергию активации и константу скорости реакции, протекающей без катализатора обозначим $E_{акт}$ и k , а в присутствии катализатора $E_{акт}^*$ и k^* . Тогда, используя уравнение Аррениуса можно записать:

$$\frac{k^*}{k} = \frac{e^{-E_{акт}^* / RT}}{e^{-E_{акт} / RT}} = e^{(E_{акт} - E_{акт}^*) / RT}.$$

$$\text{Отсюда } \ln \frac{k^*}{k} = 2,3 \lg \frac{k^*}{k} = \frac{E_{акт} - E_{акт}^*}{RT}.$$

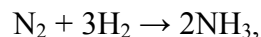
$$\lg \frac{k^*}{k} = \frac{E_{акт} - E_{акт}^*}{2,3 \cdot RT} = 4,4 \text{ или } \frac{k^*}{k} = 25000.$$

Ответ: наличие катализатора увеличивает скорость реакции в 25000 раз.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

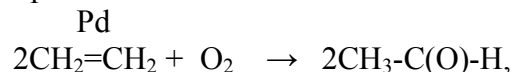
1. Дайте определение понятия "скорость химической реакции", укажите её размерность для реакции, протекающей в объёме фазы, и для реакции, протекающей на границе раздела фаз.
2. Дайте определения понятий "порядок химической реакции" и "молекулярность химической реакции", укажите принципиальное различие между ними.

3. Как и во сколько раз изменится скорость образования аммиака в реакции:



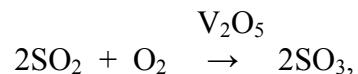
если увеличить давление в исходной системе в 3 раза?

4. Как и во сколько раз изменится скорость образования ацетальдегида в реакции:



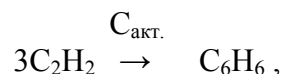
если уменьшить давление в исходной системе в 2 раза?

5. Как и во сколько раз изменится скорость образования SO_3 в реакции:



если увеличить концентрацию сернистого газа в 2 раза, а концентрацию кислорода в 3 раза?

6. Как и во сколько раз изменится скорость образования бензола в реакции:

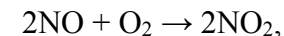


если увеличить давление в исходной системе в 4 раза?

7. Дайте определение понятия "механизм химической реакции".
8. Если химическая реакция представляет собой многостадийный процесс, то какая стадия называется лимитирующей?
9. Дайте определения понятий "катализ", "катализатор". Приведите примеры.
10. Дайте определения понятий «фермент», «ферментативная реакция». Почему для ферментативных реакций характерно сочетание мягких условий и очень высокого выхода? Приведите примеры.
11. Дайте определения понятий "ингибитор", "каталитический яд". Приведите примеры.
12. Дайте определение понятия "энергия активации".
13. Как катализатор изменяет энергию активации реакции?

14. Скорость некоторой реакции при повышении температуры с 300 до 350 К возросла в 32 раза. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

15. Как и во сколько раз изменится скорость образования NO_2 в реакции:



если уменьшить давление в исходной системе в 4 раза?

16. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 2,5. Как изменится скорость этой реакции при понижении температуры с 290 до 260 К?
17. Как и во сколько раз изменится скорость гидрирования ацетилена в реакции:

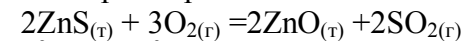


если увеличить давление в исходной системе в 3 раза?

18. Как изменится скорость некоторой реакции при повышении температуры с 290 до 320 К, если температурный коэффициент этой реакции равен 5?
19. Скорость некоторой реакции при понижении температуры с 300 до 270 К упала в 27 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?
20. Скорость некоторой реакции при повышении температуры с 290 до 330 К возросла в 256 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

Образец билета тестированного контроля по теме «Химическая кинетика»

1. Как рассчитывается скорость реакции:



а) $k\text{C}^3(\text{O}_2)$ б) $k\text{C}^2(\text{ZnS})\text{C}^3(\text{O}_2)$ в) $k\text{C}(\text{ZnS})\text{C}(\text{O}_2)$

2. Как изменится скорость вышеприведенной реакции, если уменьшить объем реакционного сосуда в 2 раза? Ответ подтвердите расчетом.
- а) увеличится в 8 раз б) уменьшится в 2 раза в) не изменится
3. От каких факторов не зависит константа скорости реакции?
- а) от температуры б) от катализатора в) от концентрации веществ

4. Скорость химической реакции при 20°C равна 1 моль/л сек. Определите скорость реакции при 60°C , если температурный коэффициент равен 3.

а) 27 моль/л сек б) 81 моль/л сек в) 12 моль/л сек

5. Реакция $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ имеет энергию активации 60 ккал/моль и 15 ккал/моль. В каком случае она протекает в присутствии катализатора?

а) в первом случае б) во втором случае в) катализатор не участвует

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	а	а	в	б	б

Оценка задания. Число правильных ответов:

1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)

3. 7 баллов (удовлетворительно)

4. 8 баллов (хорошо)

5. 9 баллов (отлично)

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»

Лабораторная работа № 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Данная работа основана на реакции:



Эта реакция является многостадийной:



Самой медленной, а значит, лимитирующей стадией является вторая – разложение тиосульфата натрия. Значит, скорость суммарного процесса определяется скоростью этой стадии, которая, в соответствии с законом действия масс, равна:

$$v = k [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$$

Ход работы: В три пробирки налить следующие реактивы: в первую – 9 мл раствора тиосульфата натрия, во вторую – 6 мл раствора тиосульфата натрия и 3 мл воды, в третью – 3 мл раствора тиосульфата натрия и 6 мл воды. Затем к каждому из приготовленных растворов по очереди мерным цилиндром прибавить по 3 мл серной кислоты, встряхивать и точно отмечать, через сколько секунд после добавления серной кислоты появится осадок.

Результаты эксперимента занести в таблицу.

№ пробирки	Объём раствора H_2SO_4 , мл	Объём раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объём воды, мл	Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время появления осадка τ , сек	Относительная скорость реакции $1/\tau$, сек^{-1}
1	3	9	0	3		
2	3	6	3	2		
3	3	3	6	1		

Относительную скорость реакции, представляющую собой величину $1/\tau$, обратную времени реакции, выражают в виде десятичной дроби, а результаты эксперимента представляют в виде графика следующим образом. По оси абсцисс отмечают три точки, отстоящие от начала координат на X , $2X$, $3X$, где X – произвольно выбранный отрезок, соответствующий единице относительной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Из каждой точки проводят вверх перпендикуляр, длина которого пропорциональна величине относительной скорости реакции. Линия, соединяющая верхние концы перпендикуляров, будет выражать графическую зависимость скорости реакции от концентрации. После построения графика сделать вывод о зависимости скорости данной реакции от концентрации реагирующих веществ.

Лабораторная работа № 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Данная работа основана на той же самой реакции взаимодействия серной кислоты с тиосульфатом натрия и изучает зависимость скорости этой реакции от температуры.

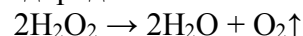
Ход работы: В три первые пробирки налить по 6 мл раствора тиосульфата натрия, в три другие пробирки – мерным цилиндром по 6 мл раствора серной кислоты. Разделить все пробирки на три пары по пробирке с раствором тиосульфата натрия и по пробирке с серной кислотой в каждой паре. Растворы из первой пары прилить друг к другу при комнатной температуре и отметить, через сколько секунд появится осадок. Растворы второй пары нагреть на водяной бане на 10 °С выше комнатной температуры и прилить их к друг к другу, отмечая время появления осадка, а растворы третьей пары нагреть на водяной бане на 20 °С выше комнатной температуры и прилить их друг к другу, отмечая время появления осадка. Результаты эксперимента занести в таблицу.

№ пробирки	Объём раствора H ₂ SO ₄ , мл	Объём раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Температура Т, °С	Время появления осадка τ, сек	Относительная скорость реакции 1/τ, сек ⁻¹
1	6	6			
2	6	6			
3	6	6			

Экспериментальные результаты представляют в виде графика, откладывая на оси абсцисс температуру реакции, на оси ординат – относительную скорость. После построения графика сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

Лабораторная работа № 3. Влияние катализатора на скорость реакции

В этой работе скорость каталитического и некаталитического разложения пероксида водорода:



Ход работы: В пробирку вносят 10 капель 3% -го раствора H₂O₂. При комнатной температуре, в отсутствие катализатора реакция разложения пероксида водорода идёт крайне медленно, что заметно по отсутствию внешних признаков реакции. К раствору пероксида водорода добавляют несколько кристаллов диоксида марганца MnO₂

(на конце скальпеля). Немедленно начинается бурное разложение H₂O₂ с выделением молекулярного кислорода, что можно обнаружить, поднеся к отверстию пробирки тлеющую лучинку – она вспыхнет ярким пламенем. Делают вывод о каталитическом действии диоксида марганца в данной реакции.

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель изучения: приобрести знания об основных закономерностях равновесных и неравновесных реакций, их различиях, о факторах, влияющих на состояние химического равновесия.

Студент должен знать:

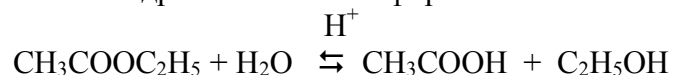
признаки равновесных и неравновесных реакций;
 принцип Ле-Шателье-Брауна и его конкретные приложения;
 факторы, влияющие на положение химического равновесия, и факторы, не влияющие на него.

Студент должен уметь:

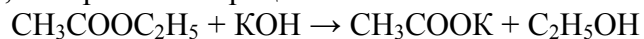
применять принцип Ле-Шателье-Брауна для прогнозирования смещения равновесия;
 рассчитывать константу химического равновесия по значениям равновесных концентраций участников реакции;
 рассчитывать исходные концентрации участников реакции по значениям равновесных концентраций и по значению константы химического равновесия;
 рассчитывать равновесные концентрации участников реакции по значениям исходных концентраций и по значению константы химического равновесия;
 анализировать биохимические реакции с позиций химического равновесия.

Равновесными называются химические реакции, которые при определённых условиях могут протекать в обоих направлениях. Термодинамическое состояние равновесия возникает, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Более глубокий смысл химического равновесия состоит в том, что выравниваются не только скорости прямой

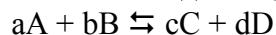
и обратной реакции, но и значительно сближаются по величине, а и иногда и выравниваются их энергии активации. Признаки равновесных реакций не всегда явно выражены, гораздо определеннее признаки неравновесных реакций. Так, однозначно неравновесными являются ядерные реакции, реакции нейтрализации, ионные реакции, в результате которых выделяются газы, выпадают осадки, реакции взаимодействия активных металлов и их оксидов с водой и с кислотами, реакции активного окисления (горения), реакции термического разложения, то есть такие процессы, в которых очевидно значительное превышение энергии активации обратной реакции по сравнению с энергией активации прямой реакции. Равновесные реакции чаще встречаются среди реакций замещения, реакций, протекающих в газовой фазе. Пример равновесной реакции – кислотный гидролиз сложных эфиров:



При кипячении этилацетата с водным раствором кислоты через определенное время в реакционной системе образуется равновесная смесь из этилацетата, воды, уксусной кислоты и этанола, соотношение которых далее не меняется. Это означает, что в системе установилось термодинамическое равновесие, то есть скорости прямой и обратной реакции выровнялись: этилацетат гидролизуетс водой в кислой среде с образованием уксусной кислоты и этанола, которые в этих условиях немедленно опять взаимодействуют между собой с образованием этилацетата и воды. Решающую роль в возможности установления термодинамического равновесия здесь играет рН среды: в щелочной среде гидролиз сложных эфиров протекает значительно легче, но это уже неравновесный, необратимый процесс:



Если равновесную реакцию записать в виде общей схемы:



то выражение константы равновесия K_p по закону действия масс будет иметь вид:

$$K_p = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

101

где k_1 – константа скорости прямой реакции, k_2 – константа скорости обратной реакции.

Все равновесные процессы подчиняются принципу *Ле-Шателье-Брауна*: если на систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия, подействовать каким-либо внешним фактором, равновесие смещается в сторону ослабления этого фактора. Внешними факторами, которые могут сместить равновесие, являются только три параметра: температура, давление и концентрация. Рассмотрим влияние каждого из этих факторов в отдельности:

1) Влияние температуры.

Этот фактор заметен, когда процесс сопровождается выраженным тепловым эффектом. В соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна, если процесс экзотермический, то такому процессу благоприятствует понижение внешней температуры; а если процесс эндотермический, то такому процессу благоприятствует понижение внешней температуры.

2) Влияние давления.

Этот фактор выражен, если в результате процесса изменяется мольный объём системы. Особенно влияние давления заметно, если реакция протекает в газовой фазе. Если газами является только часть участников реакции, а часть участников находится в жидкой или твёрдой фазах, то для влияния давления учитывают только газообразные участники реакции.

В соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна, если процесс сопровождается уменьшением мольного объёма, то такому процессу благоприятствует повышение внешнего давления; а если процесс сопровождается увеличением мольного объёма, то такому процессу благоприятствует понижение внешнего давления.

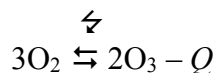
3) Влияние концентрации.

В соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна, равновесие смещается в сторону убывающей формы, то есть в сторону того участника реакции, концентрация которого уменьшается; если увеличивать концентрацию одного из участников реакции, равновесие смещается в сторону убыли этого участника.

Примеры равновесных процессов:

1. Во время грозы в канале молнии протекает реакция:

102

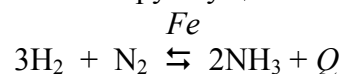


Как надо изменить внешние давление и температуру, чтобы сместить равновесие в сторону образования озона?

Решение:

- 1) Процесс образования озона эндотермический, следовательно, этому процессу благоприятствует повышение внешней температуры;
- 2) Процесс превращения молекулярного кислорода в озон сопровождается уменьшением мольного объёма, следовательно, этому процессу благоприятствует повышение внешнего давления.

2. Синтез аммиака по Габеру осуществляется по реакции:

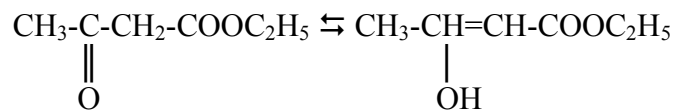


Как надо изменить внешние давление, температуру и концентрацию, чтобы повысить выход аммиака?

Решение:

- 1) Процесс образования аммиака экзотермический, следовательно, этому процессу благоприятствует понижение внешней температуры.
- 2) В этой реакции уменьшается мольный объём системы, следовательно, прямому процессу благоприятствует повышение внешнего давления.
- 3) Удаление аммиака из зоны реакции смещает равновесие процесса в сторону его образования.

3. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира описывается уравнением:



кетонная форма (93 %) енольная форма (7 %)

В этом случае интересно наблюдать влияние концентрации убывающей формы на положение равновесия. Равновесие здесь сильно смещено в сторону кетонной формы, енольная форма составляет всего 7 % от общего количества ацетоуксусного эфира. Однако если поместить в

ацетоуксусный эфир кусочек натрия, который реагирует с енольной формой с образованием енолята натрия, равновесие немедленно начнёт смещаться в сторону этой формы, так как она является убывающей. Если кусок натрия будет достаточно большим, то вся масса наблюдаемого образца ацетоуксусного эфира превратится в соответствующий енолят за счёт сдвига равновесия в сторону убывающей формы.

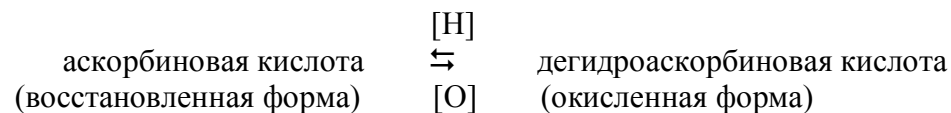
Следует отметить, что использование катализатора в равновесной реакции никак не сказывается на положении равновесия, так как катализатор в равной степени понижает энергию активации как прямой, так и обратной реакции, а следовательно, в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

Принцип Ле-Шателье-Брауна является универсальным и распространяется не только на химические реакции, но и на фазовые переходы. Например, таяние льда является равновесным процессом:



Этот процесс эндотермический и сопровождается уменьшением мольного объёма, так как плотность жидкой воды на целых 10% выше плотности льда. Следовательно, таянию льда благоприятствует повышение внешней температуры (что очевидно) и повышение внешнего давления. Это условие часто реализуется в природе, когда лёд в нижней части горного ледника под давлением вышележащих пластов начинает таять даже при отрицательных температурах – в результате ледник начинает течь.

Равновесные процессы имеют важное значение в жизнедеятельности организма. Например, один из важнейших витаминов аскорбиновая кислота (витамин С) (γ -лактон 2-оксо-L-гулоновой кислоты) регулирует протекание окислительно-восстановительных реакций в организме (в частности, окисление пролина). Эта регулировка осуществляется за счёт существования очень устойчивого окислительно-восстановительного равновесия:



Аскорбиновая кислота очень легко окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты, которая, в свою очередь, очень легко восстанавливается до аскорбиновой кислоты. Оба процесса протекают в мягких условиях, обе формы витамина С существуют в равновесии, что и обеспечивает протекание других окислительно-восстановительных процессов в живом организме.

По значениям равновесных концентраций участников реакции можно определить константу равновесия и рассчитать концентрации исходных веществ, и наоборот.

Примеры расчёта константы равновесия и исходных концентраций реагирующих веществ, а также равновесных концентраций по величине константы равновесия

1. В состоянии равновесия в системе $2\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 - Q$ концентрации веществ равны: $[\text{H}_2] = 8$ моль/л; $[\text{N}_2] = 2$ моль/л; $[\text{N}_2\text{H}_4] = 4$ моль/л. Рассчитайте: а) константу равновесия реакции; б) исходные концентрации H_2 и N_2 ; в) направления изменения давления и температуры, благоприятствующие образованию гидразина.

Решение:

$$\text{а) } K_c = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{H}_2]^2[\text{N}_2]} = \frac{4}{8^2 \cdot 2} = 0,03125.$$

б) исходная концентрация вещества $C_{\text{исх}}$ равна сумме равновесной концентрации и прореагировавшей концентрации C_x :

$$C_{\text{исх}}(\text{H}_2) = C_x(\text{H}_2) + [\text{H}_2]$$

$$C_{\text{исх}}(\text{N}_2) = C_x(\text{N}_2) + [\text{N}_2]$$

Из условий процесса вытекает, что на образование 1 моля гидразина расходуется 2 моля водорода и 1 моль азота. Так как к моменту равновесия $[\text{N}_2\text{H}_4] = 4$ моль/л, то $C_x(\text{H}_2) = 8$ моль/л, а $C_x(\text{N}_2) = 4$ моль/л. Отсюда,

$$C_{\text{исх}}(\text{H}_2) = 8 + 8 = 16 \text{ моль/л}$$

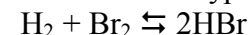
$$C_{\text{исх}}(\text{N}_2) = 4 + 2 = 6 \text{ моль/л.}$$

в) процесс образования гидразина эндотермический и сопровождается уменьшением мольного объёма системы. Следовательно, образованию

гидразина будут благоприятствовать увеличение внешнего давления и увеличение температуры.

2. Рассчитайте равновесные концентрации брома и водорода, которые реагируют с образованием HBr , если исходные концентрации $[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] = 1$ моль/л, а константа равновесия $K_c = 4$.

Решение: Данная реакция описывается уравнением



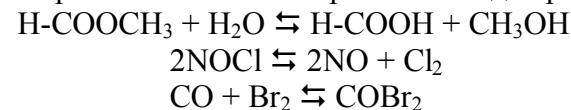
Из уравнения реакции видно, что равновесная концентрация HBr в 2 раза больше прореагировавших концентраций H_2 и Br_2 . Примем прореагировавшие концентрации $C_x(\text{H}_2) = C_x(\text{Br}_2) = x$. Тогда их равновесные концентрации равны $[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] = 1 - x$, а равновесная концентрация $[\text{HBr}] = 2x$. Отсюда,

$$K_c = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 4.$$

Отсюда, $x = 0,5$; следовательно, $(1 - x) = 0,5$ моль/л.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

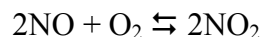
1. Дайте определение понятия "равновесные химические реакции". Приведите примеры.
2. Приведите выражение константы равновесия для реакций:



3. Дайте формулировку принципа Ле-Шателье-Брауна и перечислите факторы, которые влияют на положение равновесия. Приведите примеры.
4. В состоянии равновесия концентрации веществ в системе $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равны: $[\text{NH}_3] = 16$ моль/л; $[\text{H}_2] = 20$ моль/л; $[\text{N}_2] = 9$ моль/л

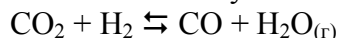
Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации H_2 и N_2 .

5. Окисление оксида азота до диоксида азота происходит по равновесной реакции:



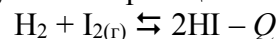
Равновесные концентрации участников реакции равны: $[NO] = 15$ моль/л; $[O_2] = 6$ моль/л; $[NO_2] = 9$ моль/л. Рассчитайте исходные концентрации O_2 и NO и константу равновесия этой реакции.

6. Окись углерода в промышленности получают по реакции:



Рассчитайте равновесные концентрации всех участников реакции, если исходные концентрации H_2 и CO_2 соответственно равны 0,8 моль/л и 0,2 моль/л, а константа равновесия $K_c = 1$.

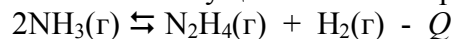
7. Йодистый водород получают по реакции:



Равновесные концентрации участников реакции равны: $[H_2] = 5$ моль/л, $[I_2] = 5$ моль/л; $[HI] = 4$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации H_2 и I_2 .

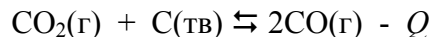
104

8. Синтез гидразина из аммиака осуществляется по реакции:



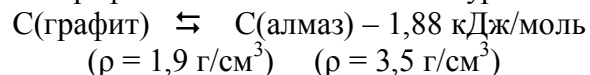
Как надо изменить внешние давление, температуру и концентрации участников реакции, чтобы повысить выход гидразина?

9. При нарушении работы печей и дымоходов в них протекает реакция:



Как надо изменить внешние давление и температуру, чтобы предотвратить образование опасной окиси углерода CO ?

10. Процесс превращения графита в алмаз описывается уравнением:

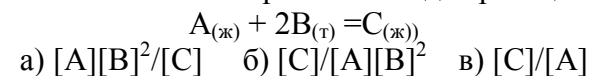


Как надо изменить внешние давление и температуру, чтобы превратить графит в алмаз?

107

Образец билета тестированного контроля по теме «Химическое равновесие»

1. Как рассчитывается константа равновесия для реакции:



2. Самопроизвольно протекающая химическая реакция сопровождается понижением энтальпии системы. Как изменяется константа химического равновесия этой реакции при увеличении температуры?

а) возрастает б) уменьшается в) не изменяется

- 3-5. В каком направлении сместится равновесие реакции:



- 3) при увеличении давления?
 4) при уменьшении температуры?
 5) При частичном удалении углерода из реакционной смеси?
 а) влево б) вправо в) не сместится

Ответы на задания образца билета ТК:

Номер вопроса	1	2	3	4	5
Код ответа	в	б	а	а	в

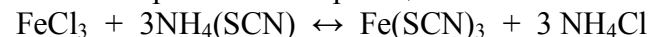
Оценка задания. Число правильных ответов:

- 1, 2. 6 баллов (неудовлетворительно)
 3. 7 баллов (удовлетворительно)
 4. 8 баллов (хорошо)
 5. 9 баллов (отлично)

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

Лабораторная работа № 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

Эта работа основана на равновесной реакции:



Константа равновесия данной реакции описывается формулой:

108

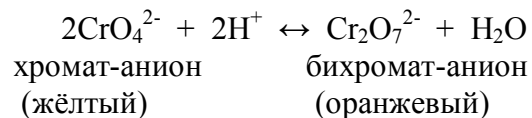
$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4(\text{SCN})]^3}$$

Ход работы: К 1-2 каплям раствора хлорного железа FeCl_3 прибавляют 1-2 капли роданида аммония $\text{NH}_4(\text{SCN})$ и добавляют столько воды, чтобы получился раствор, окрашенный в розовый цвет. Разливают полученный раствор в 4 пробирки, затем в первую пробирку прибавляют немного раствора хлорида железа, во вторую – немного раствора роданида аммония, в третью – присыпают немного кристаллического хлорида аммония, четвертую пробирку оставляют для сравнения. Сравнивают цвета жидкостей в пробирках и делают качественный вывод об изменении концентрации роданида железа в трёх пробирках и о направлении смещения химического равновесия в зависимости от изменения концентраций участников химической реакции. Результаты эксперимента представляют в виде таблицы.

№ пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия (→ или ←)
1	FeCl_3		
2	$\text{NH}_4(\text{SCN})$		
3	NH_4Cl		
4	-		

Лабораторная работа № 2. Обратимость смещения химического равновесия.

В растворах, содержащих хром в степени окисления «+6», существует равновесие:



Ход работы. В пробирку наливают 5-6 капель 0,5 М раствора бихромата калия и по каплям добавляют концентрированный раствор щёлочи. Наблюдают изменение окраски с оранжевой на жёлтую. Когда раствор

станет жёлтым, к нему по каплям добавляют концентрированную серную кислоту. Наблюдают изменение окраски с жёлтой на оранжевую. Делают вывод об устойчивости хромат-анионов и бихромат-анионов в определённых средах.

Темы разделов химии,

необходимые для усвоения и сдачи контрольной работы (Модуль 1):

1. Способы выражения концентрации растворов;
2. Растворы сильных и слабых электролитов;
3. Автопротолиз воды. Ионное произведение. Водородный и гидроксильный показатели. Гидролиз солей;
4. Буферные растворы;
5. Коллигативные свойства растворов;
6. Окислительно-восстановительные реакции;
7. Химическая термодинамика;
8. Химическая кинетика;
9. Химическое равновесие.

Для полготовки к 1 модулю необходимо использовать вопросы соответствующего раздела учебно-методического пособия.

Пример билета из модуля 1

Вариант 1

Тестовые задания

1. Массовая доля растворенного вещества представляет собой:
 - а) отношение количества вещества компонента раствора к общему количеству всех компонентов
 - б) отношение массы растворенного вещества к массе раствора
 - в) отношение объема компонента раствора к общему объему раствора
 - г) отношение количества вещества компонента раствора к объему раствора
2. Какова молярная концентрация раствора, содержащего 21,6 г FeBr_2 в 2 л раствора:
 - а) 0,02 моль/л
 - б) 0,05 моль/л
 - в) 0,1 моль/л
 - г) 0,2 моль/л
3. Какое вещество называют сильным электролитом?

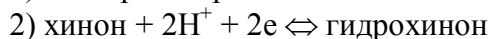
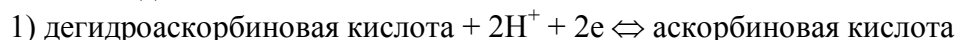
- а) вещество хорошо растворимое в воде
 б) соединение, которое в растворе присутствует лишь в виде молекул
 в) вещество, которое в растворе полностью распадается на ионы
 г) вещество, которое в растворе распадается на ионы лишь частично
4. Что характеризует степень электролитической диссоциации?
 а) количество ионов в растворе
 б) раствор сильного электролита
 в) отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного вещества
 г) отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы, к концентрации недиссоциированных молекул
5. Какой из параметров характеризует процесс электролитической диссоциации слабого электролита?
 а) активность ионов б) ионная сила раствора
 в) коэффициент активности г) константа диссоциации
6. Щелочным называют раствор, в котором:
 а) $\text{pH} > 7$; б) $\text{pH} < 7$; в) $\text{pH} = 7$; д) $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$
7. Какая из буферных систем организма имеет наибольшее значение в поддержании кислотно-основного равновесия?
 а) бикарбонатная б) фосфатная в) белковая г) гемоглобиновая
8. Как протекает гидролиз соли FeCl_3 ?
 а) по аниону б) по катиону в) по катиону и аниону г) не происходит
9. pH раствора будет иметь наименьшее значение для раствора
 а) NaCl б) H_2O в) NH_4Cl г) CH_3COONa
10. Какой процесс называют осмосом?
 а) самопроизвольный процесс выравнивания концентрации раствора;
 б) процесс распада вещества в растворе на ионы;
 в) процесс переноса молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону большей концентрации растворенного вещества;
 г) процесс переноса молекул растворенного вещества через полупроницаемую мембрану.
11. Изоосмическими (изотоническими) называют растворы с:
 а) одинаковыми осмотическими давлениями;
 б) разными осмотическими давлениями;

- в) большими осмотическими давлениями по сравнению со стандартным раствором;
 г) меньшими осмотическими давлениями по сравнению со стандартным раствором.
12. В каком случае наблюдается гемолиз?
 а) в гипертоническом растворе б) в гипотоническом растворе
 в) в изотоническом растворе г) в физиологическом растворе
13. Как сказывается на температуре кипения и замерзания раствора увеличение концентрации растворенного вещества?
 а) температура кипения и замерзания увеличивается;
 б) температура кипения и замерзания уменьшается;
 в) температура кипения увеличивается, а замерзания снижается;
 г) температура кипения уменьшается, а замерзания увеличивается.
14. Какие вещества называют окислителями?
 а) вещества, которые отдают электроны
 б) вещества, которые принимают электроны
 в) вещества, которые способны как отдавать, так принимать электроны
 г) любые вещества, которые меняют степень окисления
15. Фактором эквивалентности называют:
 а) число эффективных ионов, вступающих в химические взаимодействия
 б) отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу внесенных в растворитель молекул
 в) число, показывающее во сколько раз активность ионов, отличается от его истинной концентрации в растворе
 г) число, показывающее долю реальной частицы, соответствующее одному иону водорода в химических реакциях кислотно-основного типа или одному электрону – в окислительно-восстановительной реакции.
16. Определите фактор эквивалентности восстановителя в окислительно-восстановительном процессе, схема которого
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2$
 а) 1/2 б) 1/4 в) 1/6 г) 1/8
17. Увеличение стандартного редокс-потенциала от отрицательного к положительным значениям сопровождается следующими изменениями

силы окислителя и восстановителя в каждой окислительно-восстановительной паре:

- а) повышением силы, как окислителя, так и восстановителя
- б) уменьшением силы, как окислителя, так и восстановителя
- в) усилением окислителя и ослаблением восстановителя
- г) ослаблением окислителя и усилением восстановителя

18. Имеются две окислительно-восстановительные системы:



Стандартный редокс-потенциал первой их них $-0,054$ в, а второй $+0,699$ в. Назовите наиболее сильный окислитель?

- а) дегидроаскорбиновая кислота б) хинон
- в) гидрохиноном г) аскорбиновая кислота

19. Термодинамическая система, обменивающаяся с внешней средой энергией и массой называется:

- а) открытой б) изолированной в) закрытой г) гомогенной

20. Тепловой эффект химических реакций не зависит от:

- а) природы исходных веществ;
- б) природы конечных продуктов реакций;
- в) агрегатного состояния исходных веществ;
- г) агрегатного состояния конечных продуктов реакций;
- д) пути, по которому реакция протекает.

21. Какой фактор не влияет на скорость химической реакции?

- а) температура б) концентрация веществ
- в) давление для реакций с участием газов
- г) давление для реакций протекающих в растворах

22. С какой целью используют катализатор?

- а) для смещения равновесия в химической реакции в сторону прямой реакции
- б) для смещения равновесия в химической реакции в сторону обратной реакции
- в) для получения необходимых продуктов реакции
- г) для увеличения скорости химической реакции

23. В состоянии химического равновесия:

- а) концентрации реагирующих веществ равны концентрации продуктов реакции
- б) концентрации продуктов реакции не меняются.
- в) температура не меняется
- г) скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

24. Химическое равновесие $\text{A}_{(\text{газ})} + \text{B}_{(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{газ})} + \text{D}_{(\text{газ})} + \text{Q}$ смещается в сторону обратной реакции:

- а) при добавлении вещества С;
- б) при добавлении вещества А;
- в) при добавлении вещества В;
- г) при понижении температуры

25. Какую роль в организме живых существ выполняют ферменты?

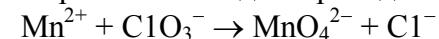
- а) поддерживают кислотно-основное равновесие
- б) смещают химическое равновесие в сторону продуктов реакции
- в) смещают химическое равновесие в сторону исходных веществ
- г) ускоряют биохимические реакции

ТВОРЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

1. Назовите способы выражения концентрации растворов (2,5 балла). Что понимают под молярной концентрацией, как рассчитывают эту концентрацию и ее размерность (2,5 балла)? В каком объеме 1 М раствора серной кислоты содержится 4,9 г H_2SO_4 (5 баллов)?

2. Буферные растворы, их классификация (2,5 балла). Механизм буферного действия на примере ацетатного или аммонийного буферов (5 баллов). Как изменится рН буферной системы, образованной 0,1 М раствором CH_3COOH и 0,1 М раствором CH_3COONa при добавлении 0,001 М раствора NaOH ? $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$ (2,5 балла).

3. Разберите ионно-электронным методом приведенную схему (2,5 балла):



Назовите окислитель и восстановитель (2,5 балла). В какой среде протекает реакция (2,5 балла)? Чему равна молярная масса эквивалента окислителя (2,5 балла)?

4. Осмос (2,5 балла), осмотическое давление (2,5 балла). Закон Вант-Гоффа (2,5 балла). Какое значение имеет осмоса в процессе жизнедеятельности (2,5 балла)?

5. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (2,5 балла). Механизм его возникновения (2,5 балла), от чего зависит его величина (2,5 балла)? Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала для протекания химических взаимодействий (2,5 балла).

Оценка модуля

Общая сумма баллов по билету составляет 100 баллов: на тестовую часть приходится 50 баллов – по 2 балла за каждый вопрос; на творческие вопросы 50 баллов – по 10 баллов за каждый вопрос. 70–79 баллов соответствует удовлетворительной оценке; 80–89 – хорошей; 90–100 – отличной.

Вариант 2

1. Автопротолиз воды. Константа автопротолиза (5 баллов). Ионное произведение воды и его физический смысл (5 баллов). Водородный и гидроксильный показатели (5 баллов). При одинаковой молярной концентрации растворы каких электролитов будут иметь меньшее значение pH: а) HCl или CH₃COOH; б) H₂SO₄ и KOH; в) NaCl или CH₃COONa (5 баллов).
2. Кислотно-основное равновесие и буферные системы в организме человека (10 баллов)? Какие нарушения кислотно-основного равновесия наблюдаются в организме? Приведите примеры (5 баллов). Вычислите pH раствора, в 500 мл которого содержится 1 г HCOOH и 1 г HCOOK. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ М (5 баллов).
3. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов. Давление насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита (5 баллов). Закон Рауля и его следствия (5 баллов). Какой из растворов будет замерзать при более низкой температуре: 10%-ный водный раствор глюкозы C₆H₁₂O₆ или 10%-ный водный раствор сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ ($K(H_2O) = 1,86$)? Ответ подтвердите расчетами (10 баллов).
4. Химическое равновесие (5 баллов). Что характеризует химическое равновесие (5 баллов), и какие факторы его определяют и почему (5 баллов)? Укажите, как повлияет: а) повышение давления; б)

повышение температуры; в) увеличение концентрации кислорода на равновесие системы: $2CO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2CO_2(g) + Q$ (5 баллов)

5. Что изучает термодинамика и ее значение для химических процессов (5 баллов). В каких состояниях может находиться термодинамическая система (5 баллов), и какие параметрами ее характеризуют? Дайте краткую характеристику каждому параметру (5 баллов). При каком условии может проходить химическая реакция, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ (5 баллов)?

Оценка билета

Общая сумма баллов по билету составляет 100 баллов: творческие вопросы оцениваются по 20 баллов за каждый вопрос. Модуль считается сданным при сумме баллов более 70: 70–79 баллов – удовлетворительно; 80 – 89 баллов – хорошо; 90 – 100 баллов – отлично.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия. Учебник для студентов, обучающихся по специальностям: лечебное дело, педиатрия, медико-профилактическое дело и стоматология. - М.: Изд-во ГЭОТАР-Медиа, 2007. -976 с.
2. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. -М.: Высшая школа, 2007.-560 с.

Дополнительная:

1. Барковский Е.В., Ткачев С.В., Пансевич Л.И., Латушко Т.В., Балбас О.П. Основы биофизической и коллоидной химии. - Минск: Высшая школа, 2009.-413 с.
2. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: Учебник для студентов медицинских вузов. М.: Геотар-Мед, 2001.-384 с.

Учебно-методическая литература:

1. Руководство к лабораторно-практическим занятиям по общей химии. Ч.1* Под ред. Никитиной Л.Е., Казань 2005
2. Руководство к лабораторно-практическим занятиям по общей химии. Ч.2* Под ред. Никитиной Л.Е., Казань 2006

3. Тимербаев В.Н. Основы биофизической химии. Избранные лекции: Учебное пособие для медицинских ВУЗов - Казань: Издат. КГМУ.-2005.-114 с.

Сайт в Интернете - <http://www.kazmedchem/ru>