

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-ОСЕТИНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра химии и физики

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ (ВНЕАУДИТОРНОЙ) РАБОТЫ**

по дисциплине «**ХИМИЯ**»

основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы
специалитета по специальности 31.05.03 Стоматология

Часть 1

Составители: Калагова Р.В., Закаева Р.Ш., Плиева А.Г.

Владикавказ

Тематический план занятий

№ темы	Наименование темы
1.	Физико-химические свойства растворов (Коллигативные свойства растворов)
2.	Основные типы химического равновесия в живом организме. Основы химической кинетики
3.	Ионные равновесия в растворах электролитов. Гидролиз солей. Медико-биологическое значение гидролиза
4.	Свойства буферных растворов
5.	Получение и свойства комплексных соединений. Реакции комплексообразования
6.	Модульная контрольная № 1 Гетерогенное равновесие. Изучение условий растворения и образования осадков
7.	Окислительно-восстановительное равновесие в процессах жизнедеятельности
8.	Основные закономерности протекания реакций (химическая термодинамика). Решение задач

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Большинство применяемых в лаборатории аналитической химии веществ являются в той или иной степени токсичными, поэтому работать с ними следует осторожно, с соблюдением общих правил работы в химической лаборатории.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРОБОВАТЬ АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА И РЕАГЕНТЫ НА ВКУС!

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРИНИМАТЬ ПИЩУ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ!

Перед началом работы студенты должны ознакомиться с общими и специальными правилами работы в химической лаборатории, расписаться об этом в журнале по ТБ и при выполнении работ строго их соблюдать.

Приступать к выполнению какого-либо опыта следует после тщательного ознакомления с его описанием и подготовки необходимой посуды, оборудования и материалов; на рабочем столе, кроме этого, может находиться только лабораторный журнал для записи результатов работы. Учебные пособия лучше помещать в ящик стола.

Работу с летучими, огне- и взрывоопасными веществами, а также выпаривание растворов и прокаливание летучих соединений следует выполнять только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть подняты на высоту, удобную для работы, не более чем на одну треть. Недопустимо работать с воспламеняющимися веществами (эфир, спирт, бензол и др.) и хранить их возле зажженной горелки.

НАГРЕВАТЬ ВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА МОЖНО ТОЛЬКО НА ВОДЯНОЙ БАНЕ!

Если горячая жидкость разлилась по столу или по полу и загорелась, ее тушат сухим песком или одеялом. Никогда не следует задуть пламя.

Пробирки с растворами нельзя нагревать в открытом пламени газовой горелки. Их нагревание проводится на водяной бане, горелкой пользуются только в случае необходимости.

Концентрированными кислотами и концентрированными растворами щелочей пользоваться только под тягой. Остатки их выливать в специальную посуду в вытяжном шкафу (емкости для слива).

Отходы после работы с солями ртути, мышьяка (ЯДЫ!) и серебра собирать в специальную посуду.

ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ ТЩАТЕЛЬНО ВЫМЫТЬ РУКИ С МЫЛОМ.

Студенты допускаются к работе в лаборатории только после прохождения инструктажа по технике безопасности, что подтверждают росписью в специальном журнале, как самих студентов, так и лица, проводившего инструктаж.

Все студенты, прошедшие инструктаж, должны придерживаться правил техники безопасности. За несоблюдением правил установлена ответственность в административном или судебном порядке (с.47-83, 49 КЗОТ РФ; ст.137,140 УК РФ).

Работать в лаборатории нужно только в халатах. Без спецодежды работать студентам не разрешается. Работа студентов в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с преподавателем или лаборантом, под их наблюдением.

Беря вещество для опыта, следует внимательно прочитать этикетку и проверить содержимое по качественному признаку (цвет, запах, консистенция и т.д.).

Засасывать едкие жидкости в пипетку необходимо только с помощью груши или

пневмонасоса, а не ртом.

Нельзя оставлять без присмотра нагревательные и электрические приборы. Следует строго соблюдать правила работы с электроприборами.

Перед уходом из лаборатории обязательно проверить газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы, электрический свет.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ РАБОТНИКОВ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном состоянии электрооборудования и заземляющих устройств.

2. К работе в химической лаборатории допускаются лица, имеющие навыки в обращении с химикатами. Лица, имеющие опыт в химической лаборатории, без предварительного ознакомления с методами обращения с оборудованием, реактивами к самостоятельной работе не допускаются.

3. Запрещается выбрасывать реактивы в мусорные ящики, ссыпать или сливать один реактив с другими без разрешения преподавателя или старшего лаборанта.

4. На всех банках должна сохраняться этикетка или должна быть сделана соответствующая надпись. Для кислот обязательно указывается концентрация.

5. При размещении веществ по шкафам и отделениям необходимо учитывать «правило совместимости».

6. Запрещается выносить из лаборатории сотрудниками, а также передавать посторонним лицам кислоты, щелочи, соли и др. реактивы.

7. Запрещается оставлять без присмотра подключенные к источнику энергии приборы.

8. При обнаружении неисправности действующих электроприборов, установок немедленно докладывается заведующему лабораторией, преподавателю или электрику.

9. Весь персонал лаборатории должен уметь оказывать первую помощь пострадавшему от едких химических веществ, термических ожогов и других повреждений.

10. О каждом несчастном случае сам пострадавший или свидетель должен немедленно известить заведующего лабораторией и преподавателя.

11. В каждой химической лаборатории должны иметься аптечка, средство пожаротушения, инструкция по технике безопасности и производственной санитарии, индивидуальные средства защиты, применяемые при работе с химикатами.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОЖОГАХ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

А) при ожогах кислотами (серной, азотной, соляной, фосфорной) пораженное место необходимо промыть быстротекущей струей воды в течение 10-15 мин. после этого пораженное место промывают 3% раствором пищевой соды.

Б) При попадании кислоты или ее паров в глаза или полость рта необходимо произвести промывание или полоскание пострадавших мест 3% раствором пищевой соды (натрия гидрокарбоната), если попала кислота или насыщенным раствором борной кислоты, если попала щелочь.

В) В случае ожога едкими щелочами пораженное место следует промыть струей воды, а затем 2% раствором уксусной кислоты или 2% раствором борной кислоты.

Г) При попадании едкой щелочи в глаза и в полость рта, промывание пораженных мест следует проводить 2% раствором борной кислоты.

Д) Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то нужно промывать место подходящими растворителями (спиртом, бензолом, смотря по полярности попавшего на кожу вещества).

Е) При порезах стеклом с одновременным воздействием кислоты или щелочи, прежде всего,

промыть рану большим количеством воды, убедиться в том, что в ране осколков нет, затем быстро смазать края раны раствором йода и перевязать порез, пользуясь стерильной ватой и бинтом.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОЖОГАХ

В случаях термического ожога (от огня, пара, горящих предметов, эл. дуги) первой степени следует сделать примочки из 2% свежеприготовленного раствора пищевой соды, 2-3% раствора марганцового калия, или 96% этилового спирта.

При легких термических ожогах обожженное место можно смазать глицерином. На более сильные ожоги сразу же накладывают вату или марлю, обильно смоченную 3% раствором танина. При более серьезных ожогах (III-IV степени) необходимо немедленно отправить пострадавшего к врачу.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОТРАВЛЕНИИ

При всех отравлениях необходимо немедленно вызвать врачебную помощь и сразу же:

а) вывести пострадавшего на свежий воздух, организовать подачу кислорода для дыхания из кислородной подушки.

б) при заметном ослаблении дыхания необходимо провести искусственное дыхание с одновременным вдыханием кислорода.

в) дать пострадавшему большое количество молока (в некоторых случаях кофе).

ВЕЩЕСТВА, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ОТРАВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРОТИВОЯДИЯ

№	Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
1.	Жидкие и твердые металлы, аммиак	Кислород, свежий воздух, вдыхание спирта, эфирных паров, крепкий кофе или чай.
2.	Барий, растворимые соли	Вызвать рвоту, дать слабительное (серноокислый магний или серноокислый натрий).
3.	Йод	Вызвать рвоту, дать 1% раствор серноватокислого натрия, молоко.
4.	Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод, полоскать рот водой и 5% раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и жидкое мучное тесто.
5.	Перманганаты	Дать воды. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер.
6.	Свинца соединения	Дать большое количество 10% раствора сернокислого магния.
7.	Серебра соединения	Дать большое количество 10% раствора хлористого натрия.
8.	Щавелевая кислота	Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло.
9.	Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо.
10.	Пары кислот (соляной и серной)	Свежий воздух, покой.
11.	Пары азотной кислоты	Покой, вдыхание кислорода
12.	Сернистый газ	Промывание носа и полоскание полости рта 2% раствором двууглекислого натрия.
13.	Хлороформ, четыреххлористый углерод	Свежий воздух, кофе, кофеин, крепкий чай.

РАБОТА С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ

1. Для устранения возможных ожогов и поражения необходимо соблюдать следующие правила: а) перенос баллонов с кислотами, аммиаком производится только в специальных носилках или корзинах и вдвоем;

б) баллоны должны быть закрыты пробками и храниться, в корзинах;

в) разлив кислот и аммиака производится из баллонов установленных в специальные уклоняющиеся стенки;

г) запрещается переливать кислоты и аммиак в местах, необорудованных вытяжной вентиляцией;

д) разлив кислот из баллонов должен производиться двумя лицами и только в чистую посуду. Для защиты глаз одежды необходимо применять защитные очки (щиток), прорезиненный фартук.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

1. а) Наполнять тонкостенную посуду концентрированными кислотами, щелочами. б) Засасывать кислоты, щелочи и другие едкие жидкости и пипетки непосредственно ртом.

2. При разведении кислот не лить воду на кислоту. Добавлять кислоту в воду необходимо небольшими порциями при постоянном помешивании. При нарушении этого правила происходит сильный разогрев и выброс жидкости из сосуда, что может привести к несчастному случаю.

3. Категорически запрещается сливать кислоту и щелочь в одну посуду.

4. Все сухие реактивы, особенно едкие щелочи, нужно брать фарфоровыми ложечками, шпателем или пинцетами. Брать едкие щелочи руками категорически запрещается.

5. Слянки с бромом, перекисью водорода, с кислотами вскрывать таким образом, чтобы горлышко склянки было повернуто от себя.

6. Растворение щелочи производится путем прибавления к воде небольших кусочков вещества при непрерывном помешивании.

7. Все процессы и операции, связанные с выделением ядовитых газов и паров, должны производиться в вытяжном шкафу.

8. При работе с крепкими кислотами необходимо надевать защитные очки.

9. Отработанные кислоты и щелочи собирать в посуду, отдельную для кислот и для щелочей, и после нейтрализации слить в канализацию с последующим обильным смывом раковины водой.

10. Уборку кислоты, пролитой на пол или на стул, производить только после ее нейтрализации содой. Щелочи нейтрализуются разбавленной кислотой (серной).

РАБОТА С ОГНЕОПАСНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1. Для хранения легковоспламеняющихся жидкостей в лабораториях устанавливаются специальные металлические шкафы (ящики), выложенные внутри асбестом.

2. Все бутылки и склянки с легковоспламеняющимися жидкостями, помимо надписи с названиями, должны иметь этикетки с красной надписью «ОГНЕОПАСНО».

3. Запрещается хранить в лаборатории, легко воспламеняющиеся и горючие жидкости в количествах, превышающих 0,5 кг. каждого наименования.

4. Работа с огнеопасными жидкостями в лаборатории, где имеется открытый огонь, запрещается.

5. При перегонке огнеопасных жидкостей следует пользоваться круглодонными колбами, заполненными маслом, водой или песком.

6. Выливать огнеопасные жидкости в канализацию запрещается. Отработанные огнеопасные жидкости собирают в специальную закрывающуюся тару и выносят из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.

7. Если горящие вещества не растворимы в воде (бензин, эфир, и др.) тушить их водой нельзя. Необходимо применять песок, асбест. Если горящее вещество растворимо в воде (спирт, ацетон), его нужно тушить водой.

Студенты, работающие в лаборатории, должны знать места расположения противопожарных

средств и аптечки. При любом несчастном случае студенты должны немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.

Тест:

1. Установите соответствие между веществами, вызывающими отравление, и мерами первой помощи:

Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
А. Жидкие и твердые металлы, аммиак	1) Вызвать рвоту, дать слабительное (сернокислый магний или сернокислый натрий).
Б. Барий, растворимые соли	2) Кислород, свежий воздух, вдыхание спирта, эфирных паров, крепкий кофе или чай.
В. Йод	3) При отравлении через пищевод, полоскать рот водой и 5% раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и жидкое мучное тесто.
Г. Минеральные кислоты	4) Вызвать рвоту, дать 1% раствор серноватокислого натрия, молоко.

2. Установите соответствие между веществами, вызывающими отравление, и мерами первой помощи:

Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
А. Перманганаты	1) Дать большое количество 10% раствора хлористого натрия.
Б. Свинца соединения	2) Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло.
В. Серебра соединения	3) Дать воды. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер.
Г. Щавелевая кислота	4) Дать большое количество 10% раствора сернокислого магния.

3. Установите соответствие между веществами, вызывающими отравление, и мерами первой помощи:

Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
А. Цинка соединения	1) Промывание носа и полоскание полости рта 2% раствором двууглекислого натрия.
Б. Пары кислот (соляной и серной)	2) Покой, вдыхание кислорода
В. Пары азотной кислоты	3) Свежий воздух, покой.
Г. Сернистый газ	4) Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо.
Д. Хлороформ, четыреххлористый углерод	5) Свежий воздух, кофе, кофеин, крепкий чай.

4. При работе с кислотами запрещается:

- 1) Надевать защитные очки.
- 2) Отработанные кислоты собирать в посуду, отдельную для кислот, и после нейтрализации слить в канализацию с последующим обильным смывом раковины водой.

- 3) Наполнять тонкостенную посуду концентрированными кислотами.
- 4) Уборку кислоты, пролитой на пол или на стул, производить только после ее нейтрализации содой.

5. Во время работы с огнеопасными веществами запрещается:

- 1) Хранить их в специальных металлических шкафах (ящиках), выложенных внутри асбестом.
- 2) Работать в лаборатории, где имеется открытый огонь.
- 3) Отработанные огнеопасные жидкости собирать в специальную закрывающуюся тару и выносить из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.
- 4) Вещества не растворимы в воде (бензин, эфир, и др.), тушить с помощью песка или асбеста.

6. Во время работы с кислотами и щелочами нужно:

- 1) Засасывать кислоты, щелочи и другие едкие жидкости и пипетки непосредственно ртом.
- 2) При разведении кислот лить воду на кислоту.
- 3) Переливать кислоты и аммиак в местах без вытяжной вентиляции.
- 4) Переносить баллоны с кислотами, аммиаком только в специальных носилках или корзинах и вдвоем.

7. Во время работы в химической лаборатории разрешается:

- 1) Выбрасывать реактивы в мусорные ящики, сыпать или сливать реактивы.
- 2) Выносить из лаборатории кислоты, щелочи, соли и др. реактивы.
- 3) Уметь оказывать первую помощь пострадавшему от едких химических веществ, термических ожогов и других повреждений.
- 4) Остатки концентрированных кислот и щелочей сливать в раковину.

8. При ожогах кислотами необходимо:

- 1) Обработать пораженное место спиртом.
- 2) Смазать края раны йодом.
- 3) Пораженное место промыть 3% раствором пищевой соды.
- 4) Обработать пораженное место насыщенным раствором борной кислоты.

Тема 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ (КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ)

Цель занятия: рассмотреть основные понятия, характеристики и классификации растворов, их способы выражения концентрации, а также физико-химические свойства. Усвоить законы осмотического давления, осмос.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Характеристики растворов, их компонентов.
- б) Способы выражения концентрации растворов, растворимость веществ.
- в) Определение закона Рауля через молярную долю растворителя и растворенного вещества.
- г) Следствия из закона Рауля.
- д) Определение осмоса; экзосмоса; эндосмоса.

Студент должен уметь:

- а) Формировать и применять для расчета свойств растворов законы осмоса и законы Рауля.
- б) Расчеты различных концентраций растворов.
- в) Определять молярную массу вещества эбуллиоскопическим и криоскопическим методом.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- 1. Предмет химии и место химии в медицине.
- 2. Растворы и их классификация.
- 3. Растворимость веществ в разных средах.
- 4. Концентрация и способы ее выражения.
- 5. Вода и ее биохимическая роль в организме.

Теоретическая часть

Для изучения биологических и медицинских дисциплин большой интерес представляет учение о растворах.

Раствором называют находящуюся в состоянии равновесия гомогенную систему переменного состава из двух или более веществ. Вещества, составляющие раствор, называют ***компонентами раствора***.

Растворы могут существовать в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном (парообразном). Примерами твердых растворов могут служить некоторые сплавы металлов, например сплав золота и меди, а газообразных – воздух.

В зависимости от размеров частиц растворы делятся на ***истинные и коллоидные***. В истинных растворах (часто называемых просто растворами) растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня, частицы растворенного вещества не видимы ни визуально, ни под микроскопом, свободно передвигаются в среде растворителя. Истинные растворы – термодинамически устойчивые системы, неограниченно стабильные во времени. Для медиков наибольший интерес представляют жидкие растворы, к которым относятся плазма крови, моча, лимфа и другие биологические жидкости, представляющие собой очень сложные смеси белков, липидов, углеводов, солей, растворенных в воде. Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в живых организмах протекают в растворах.

Биожидкости участвуют в транспорте питательных веществ (жиров, аминокислот, кислорода), лекарственных препаратов к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов (мочевины, билирубина, углекислого газа и т.д.). В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей и органических веществ – концентрационный гомеостаз.

Все вещества в той или иной степени способны растворяться и характеризуются **растворимостью**. Некоторые вещества неограниченно растворимы друг в друге (вода–ацетон, бензол–толуол, жидкие натрий–калий). Большинство соединений ограничено растворимы (вода–бензол, вода–бутиловый спирт, вода–поваренная соль), а многие малорастворимы или практически нерастворимы (вода–BaSO₄, вода–бензин).

Растворимостью вещества при данных условиях называют его концентрацию в насыщенном растворе. В таком растворе достигается равновесие между растворяемым веществом и раствором. В отсутствие равновесия раствор остается стабильным, если концентрация растворенного вещества меньше его растворимости (ненасыщенный раствор), или нестабильным, если в растворе содержится вещества больше его растворимости (пересыщенный раствор).

Концентрация является важнейшей характеристикой раствора.

Концентрацией вещества – компонента раствора – называют величину, измеряемую количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

В химии применяются разнообразные способы выражения концентрации растворов.

Массовая доля вещества в процентах показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащегося в 100 г (единиц массы) раствора

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ra}} \cdot 100\%,$$

где $m(X)$ – масса данного компонента X (растворенного вещества), кг (г); m_{p-ra} – масса раствора, кг (г).

Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ra}} = \frac{m(X)}{M(X)V_{p-ra}}; \text{ моль/л,}$$

где $n(X)$ – количество растворенного вещества, моль; $M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, кг/моль (г/моль); V_{p-ra} – объем раствора, л.

Моляльная концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя

$$b(X) = \frac{n(X)}{m_{p-ля}} = \frac{m(X)}{M(X)m_{p-ля}}, \text{ моль/кг,}$$

где $m_{p-ля}$ – масса растворителя.

Нормальность или молярная концентрация эквивалента показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора

$$C_n = \frac{n_{\text{э}}}{V_{p-ra}}, \text{ моль/л,}$$

где $n_{\text{э}}$ – количество вещества эквивалента.

Эквивалент элемента называют реальную или условную частицу вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Эквивалент кислот определяется количеством ионов водорода H^+ , которые принимают участие в данной реакции

$$\mathcal{E}_{к-ты} = \frac{M}{\text{основность}};$$

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49; 1 \text{ г-ЭКВ} = 49 \text{ г.}$$

Эквивалент оснований будет определяться числом OH^- -ионов, которые прореагируют с ионами H^+

$$\mathcal{E}_{осн.} = \frac{M}{\text{валентность } Me};$$

$$\mathcal{E}_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37.$$

При вычислении эквивалентов солей учитывают число ионов металла и степень его окисления

$$\mathcal{E}_{соли} = \frac{M}{\text{вал} - \text{ть } Me \times \text{число атомов } Me};$$

$$\mathcal{E}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57.$$

Эквивалент не постоянное число, зависит от реакции, в которой участвует вещество.

Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора. Единица измерения титра г/мл

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-pa}}$$

Диффузия

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворенного вещества в растворе.

Ж.Нолле (1748)- Открытие диффузии жидкости сквозь перегородку. Открытие осмоса.

А.Фик (1855)- Закон диффузии.

Диффузия (лат. diffusio — распространение, растекание, рассеивание, взаимодействие) — процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. В некоторых ситуациях одно из веществ уже имеет выравненную концентрацию и говорят о диффузии одного вещества в другом. При этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией (по градиенту концентрации), т.е. количество частиц растворенного вещества, проходящее в единицу времени в сторону менее концентрированного раствора, будет больше, чем в обратном направлении.

Примером диффузии может служить перемешивание газов (например, распространение запахов) или жидкостей (если в воду капнуть чернил, то жидкость через некоторое время станет равномерно окрашенной). Другой пример связан с твёрдым телом: атомы соприкасающихся металлов перемешиваются на границе соприкосновения. Важную роль диффузия частиц играет в физике плазмы.

Скорость протекания диффузии зависит от многих факторов. Так, в случае металлического стержня тепловая диффузия проходит очень быстро. Если же стержень изготовлен из синтетического материала, тепловая диффузия протекает медленно. Диффузия молекул в общем случае протекает ещё медленнее. Например, если кусочек сахара опустить на дно стакана с водой и воду не перемешивать, то пройдет несколько недель, прежде чем раствор станет однородным. Ещё медленнее происходит диффузия одного твёрдого вещества в другое. Например, если медь покрыть золотом, то будет происходить диффузия золота в медь, но при нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное

давление) золотосодержащий слой достигнет толщины в несколько микронов только через несколько тысяч лет.

Диффузия обусловлена тепловым движением частиц растворенного вещества и растворителя. Хотя движение каждой частицы хаотично, в целом смещение частиц направленное – частицы растворенного вещества постепенно проникают все дальше в растворитель.

А. Эйнштейн и независимо от него М. Смолуховский вывели следующее уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль; r – радиус диффундирующих частиц, м; D – коэффициент диффузии, м²/с; η – вязкость среды, Н·с/м².

Из уравнений следует, что скорость диффузии возрастает при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости растворителя и размера диффундирующих частиц. С увеличением молекулярной массы, а, следовательно, и размеров молекул, уменьшается коэффициент диффузии и, следовательно, ее скорость.

Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах

Явление диффузии играет очень важную роль в процессах перемещения различных питательных веществ и продуктов обмена в тканевых жидкостях.

В живых организмах диффузия тесно связана со многими биологическими явлениями. Скорость многих физико-химических процессов в организме зависит, прежде всего, от скорости диффузии реагирующих веществ. Общая кинетика биологических явлений определяется наиболее медленным их этапом – диффузией реагентов, а не биохимическими реакциями, протекающими при участии ферментов с очень большой скоростью.

Каждая клетка организма представляет сложнейшую систему различных веществ (систему фаз), существенно влияющую на направление и скорость диффузии различных веществ. Изменение функционального состояния клетки, тесно связанное с общими регуляторными механизмами живых организмов, сопровождается изменением состояния фаз, их объемов, величины поверхности раздела между ними. Все это приводит к определенным изменениям в диффузии различных веществ. Интенсивность обменных реакций также оказывает регулирующее влияние на диффузию. Повышение обменных процессов усиливает использование диффундирующих реагентов и ведет к накоплению продуктов реакций, что в свою очередь повышает градиенты их концентраций и увеличивает диффузию. Понижение интенсивности обменных процессов действует в обратном направлении.

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Изучение разбавленных растворов неэлектролитов показало, что коллигативные свойства – понижение давления пара растворителя Δp , изменение температур замерзания ΔT_z и кипения ΔT_k растворителя, осмотическое давление π – изменяются пропорционально количеству растворенного неэлектролита (объединенный закон Рауля – Вант-Гоффа). Изменение коллигативных свойств растворов электролитов превышает значения, рассчитываемые по закону Рауля для растворов неэлектролитов той же концентрации.

Растворы многими свойствами отличаются от чистых растворителей.

Давление пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем. В 1886 году Рауль сформулировал закон:

Давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p x,$$

где p - давление пара над раствором, Па;

K_p – константа Рауля, Па;

x – молярная доля растворителя, равная $n_1/n_1 + n_2$ (n_1 – количество вещества растворителя, моль; n_2 – количество растворенного вещества, моль).

Растворенное вещество, занимая часть объема раствора, понижает концентрацию частиц растворителя и соответственно этому уменьшает число их, переходящих в пар.

Следствием закона (второй закон Рауля) являются два свойства растворов: температура замерзания растворов ниже, а температура кипения их (если растворенное вещество нелетучее) выше, чем у чистых растворителей, причем повышение температуры кипения ΔT_k и понижение температуры замерзания ΔT_z растворов неэлектролитов прямо пропорциональны их моляльной концентрации растворов

$$\Delta T_k = K_z b(X),$$

$$\Delta T_z = K_3 b(X),$$

где $b(X)$ – моляльная концентрация, моль/кг; K_z и K_3 – коэффициенты пропорциональности, кг·К·моль⁻¹; которые называются соответственно эбулиометрической (определение величины, на которую повышается температура кипения растворов, называется эбулиометрией (эбулио – кипение)) и криометрической (определение величины понижения температуры замерзания, т.е. разности между температурами замерзания чистого растворителя и раствора, называется криометрией (криос – холод)) константами.

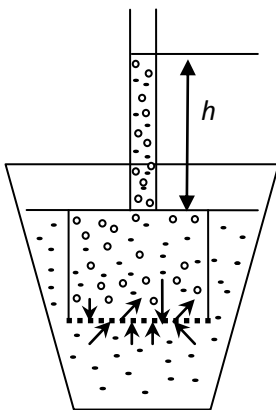
Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиометрического и криометрического методов определения молярных масс веществ. Молярные масс (моль/кг) растворенных веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{K_z m_{pв}}{\Delta T_k m_{p-ль}},$$

$$M = \frac{K_3 m_{pв}}{\Delta T_z m_{p-ль}},$$

где $m_{pв}$ – масса растворенного вещества, г; $m_{p-ль}$ – масса растворителя,

г.



Осмоз

Весьма важным в биологическом отношении свойством растворов является осмос.

В природе часто растворы отделяются от растворителя мембранами, проницаемыми лишь для частиц растворителя. В этом случае растворенное вещество диффундировать в растворитель не может, и будет наблюдаться только переход растворителя в раствор, т.е. растворитель будет перемещаться в обоих направлениях, но все же в раствор будет переходить его больше, чем в обратном направлении.

Осмозом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Для возникновения осмоса необходимо растворы разных концентраций привести в соприкосновение через полупроницаемую мембрану (проницаемую только для растворителя).

Одностороннее перемещение растворителя через мембрану можно объяснить тем, что с поверхности мембраны снизу соприкасается больше молекул растворителя, чем сверху, где часть объема занята молекулами растворенного вещества, не проникающего через нее. Поэтому в единицу времени вверх будет переходить больше молекул растворителя, чем в обратном направлении.

В результате осмоса увеличивается объем раствора, и его концентрация постепенно снижается; проникающий через мембрану в раствор растворитель увеличивает столб жидкости h и, следовательно, повышает гидростатическое давление. Одновременно будет возрастать число молекул растворителя, перемещающихся через мембрану в обратном направлении, т.е. из раствора в растворитель. Постепенно гидростатическое давление и разбавление раствора достигнут величин, при которых количество молекул растворителя, перемещающихся в обоих направлениях, уравнивается и наступит осмотическое равновесие. Развившееся в результате осмоса избыточное гидростатическое давление, измеряемое столбом раствора высотой h , при котором устанавливается осмотическое равновесие, называют **осмотическим давлением**.

Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Осмотическое давление крови

Осмотическое давление крови зависит от концентрации в плазме крови молекул растворенных в ней веществ (электролитов и неэлектролитов) и представляет собой сумму осмотических давлений содержащихся в ней ингредиентов. При этом свыше 60% осмотического давления создается хлористым натрием, а всего на долю неорганических электролитов приходится до 96% от общего осмотического давления. Осмотическое давление является одной из жестких гомеостатических констант и составляет у здорового человека в среднем 7,6 атм с возможным диапазоном колебаний 7,3-8,0 атм.

• **Изотонический раствор** (изос – по-гречески равный). Если жидкость внутренней среды или искусственно приготовленный раствор имеет такое же осмотическое давление, как нормальная плазма крови, подобную жидкую среду или раствор называют изотоническим.

• **Гипертонический раствор**. Жидкость с более высоким осмотическим давлением называется гипертонической,

• **Гипотонический раствор**. Жидкость с более низким осмотическим давлением называется гипотонической.

Осмотическое давление обеспечивает переход растворителя через полупроницаемую мембрану от раствора менее концентрированного к раствору более концентрированному, поэтому оно играет важную роль в распределении воды между внутренней средой и клетками организма. Так, если тканевая жидкость будет гипертонической, то вода будет поступать в нее с двух сторон — из крови и из клеток, напротив, при гипотоничности внеклеточной среды вода переходит в клетки и кровь.

При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют **лизисом** (см.рис.). При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание (высушивание клеток). Это явление называется **плазмолизом**.

Аналогичную реакцию можно наблюдать со стороны эритроцитов крови при изменении осмотического давления плазмы: при гипертоничности плазмы эритроциты, отдавая воду, сморщиваются, а при гипотоничности плазмы набухают и даже лопаются. Последнее, используется в практике для определения **осмотической стойкости эритроцитов**. Так, изотоничным плазме крови является 0,89% раствор NaCl. Помещенные в этот раствор эритроциты

не изменяют формы. В резко гипотоничных растворах и, особенно, воде эритроциты набухают и лопаются. Разрушение эритроцитов носит название *гемолиз*, а в гипотоничных растворах — **осмотический гемолиз**. Если приготовить ряд растворов NaCl с постепенно уменьшающейся концентрацией поваренной соли, т.е. гипотоничные растворы, и помешать в них взвесь эритроцитов, то можно найти ту концентрацию гипотоничного раствора, при котором начинается гемолиз и единичные эритроциты разрушаются или гемолизируются. Эта концентрация NaCl характеризует **минимальную осмотическую резистентность** эритроцитов (минимальный гемолиз), которая у здорового человека находится в пределах 0,5-0,4 (% раствора NaCl). В более гипотонических растворах все более количество эритроцитов гемолизируется и та концентрация NaCl, при которой все эритроциты будут лизированы, носит название **максимальной осмотической резистентности** (максимальный гемолиз). У здорового человека она колеблется от 0,34 до 0,30 (% раствора NaCl).

Осмос имеет большое значение для растительных и животных организмов, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных структур. Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает тургор клеток, т.е. их своеобразную упругость, способствуя тем самым поддержанию эластичности тканей, сохранению определенной формы организма и т.п.

Законы осмотического давления.

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации, коэффициенту пропорциональности и абсолютной температуре (уравнение Вант – Гоффа для неэлектролитов):

$$\pi = C(X)RT ,$$

где π – осмотическое давление, кПа; $C(X)$ – молярная концентрация, моль/л, $C(X) = \frac{n}{V}$, где n – число молей неэлектролита, V – объем раствора; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кПа×л/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

$$\pi = \frac{n}{V}RT \text{ или } \pi V = nRT .$$

Чтобы согласовать количественное описание коллигативных свойств электролитов и законы идеальных растворов, Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i , называемый изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа

$$i = \frac{\Delta T_{зэ}}{\Delta T_{зм}} = \frac{\Delta T_{кэ}}{\Delta T_{км}} = \frac{N_{э}}{N_{м}} .$$

Итак, для **растворов электролитов** формулы принимают следующий вид (с учетом изотонического коэффициента):

$$\Delta T_з = iK_з \cdot b(X); \quad \Delta T_к = iK_э(X)$$

$$\pi = iC(X)RT ; \quad \Delta p = i\Delta p_T ;$$

$$M = \frac{iK_з m_{pa}}{\Delta T_з m_{p-ль}} ; \quad M = \frac{iK_э m_{pa}}{\Delta T_к m_{p-ль}} .$$

Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, то по Вант-Гоффу такие растворы называются изотоническими. Независимо от природы растворенного вещества, изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе.

Поскольку при растворении реальное число частиц может отличаться от числа растворенных молекул, Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента i . По определению это отношение числа всех частиц к числу растворенных молекул:

$$i = \frac{\text{число частиц в растворе}}{\text{число молекул в растворе}}$$

Рассмотрим диссоциацию N моль электролита, диссоциирующего на n ионов. Тогда можно записать в виде

$$i = \frac{(1 - \alpha) \cdot N + \alpha \cdot n \cdot N}{N}.$$

Решая его относительно α , получим

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

Определив экспериментально изотонический коэффициент, можно найти степень диссоциации α в условиях эксперимента.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,25%, 0,9% и 4% NaCl;
2. Донорская кровь.
3. Микроскоп.
4. Штатив с пробирками.
5. Микропипетки, вместимостью 5 и 1 мл.
6. Предметные и покровные стекла.

Опыт 1. Влияние изменения температуры на диффузию

В два стакана налейте воду, в один холодную, в другом – горячую. Опустите одновременно в стаканы пакетики с чаем. Повторить опыт с кристалликами перманганата калия. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 2. Наблюдение явлений гемолиза и плазмолиза эритроцитов

В 3 пробирки внесите пипеткой по 3 мл трех растворов хлорида натрия различной концентрации. В каждую пробирку добавьте микропипеткой по 0,5 мл крови. Перемешайте стеклянной палочкой. По одной капле каждой смеси нанесите палочкой на предметные стекла, закройте покровными стеклами и изучите препараты под микроскопом. Зарисуйте форму эритроцитов в каждом случае.

Рассчитайте осмотическое давление примененных в работе растворов хлорида натрия при температуре опыта, и объясните на основании полученных результатов наблюдаемые явления гемолиза и плазмолиза эритроцитов.

Вывод:

Опыт 3. Древоподобные образования

Ряд пробирок наполняют разбавленным в 8 раз жидким стеклом Na_2SiO_3 или силикатным клеем и опускают в пробирки кристаллики соли. Лучше всего для этой цели подходят хлориды, бромиды или нитраты железа, меди, марганца, никеля, кобальта и т.д. Через некоторое время из кристаллов вырастают древоподобные образования. Объясните наблюдаемое явление, сделайте выводы.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
3. Концентрация растворов и способы ее выражения.
4. Диффузия в растворах. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского.
5. Факторы, влияющие на скорость диффузии. Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах.
6. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов.
7. Закон Рауля и следствия из него: понижение температуры замерзания растворителя, повышение температуры кипения, осмос.
8. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Зависит ли осмотическое давление от природы растворенного вещества?
9. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Изотонический коэффициент.
10. Роль осмоса в биологических системах. Плазмолиз и лизис.

Выполнить задачи и упражнения:

1. Почему клубника, посыпанная сахаром, даёт сок?
2. Какую цель преследуют, посыпая снег на тротуаре солью? При каких температурах есть смысл посыпать снег на улицах солью?
3. Почему при аллергических реакциях, сопровождающихся отеками тканей, в организм вводят высококонцентрированные растворы хлорида кальция (10%) и глюкозы (20%)?
4. Где выше давление насыщенного водяного пара – над поверхностью чистой или газированной воды?
5. Как изменяется объем глазного яблока купальщика, плавающего с открытыми глазами в пресной воде?

6. Почему растворы электролитов обладают большим осмотическим давлением и обнаруживают большее понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения, чем растворы неэлектролитов той же концентрации?

7. Вычислить молекулярную массу органического вещества, если раствор 1,9 г его в 43 г воды кипит при 100,3 °С.

8. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ надо растворить в 150 г воды, чтобы: а) понизить точку замерзания на 1 °С; б) повысить точку ее кипения на 1 °С?

9. Осмотическое давление раствора глюкозы с молярной концентрацией 0,1 моль/л при 25 °С равно ____ кПа.

10. Опишите поведение эритроцитов при 310 К в растворе глюкозы с массовой долей, равной 2% (плотность раствора 1,006 г/мл).

Тестовые задания:

1. Осмос – это:

а) односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор

б) односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя из раствора с высокой концентрацией в раствор с низкой концентрацией

в) односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворимого вещества из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией

г) давление, которое необходимо приложить к раствору, прекратить диффузию через полупроницаемую мембрану

2. Одинаковое ли осмотическое давление будут иметь растворы сахарозы, калия хлорида, натрия сульфата одинаковой молярной концентрации при одинаковой температуре?

а) одинаковое;

б) различное

в) зависит от атмосферного давления

г) одинаковое при любой температуре

3. Для уничтожения бактерий, вызывающих ботулизм, в качестве консерванта используется раствор с высоким содержанием сахара. С чем это связано?

а) с нарушением подвижности бактерий

б) с явлением плазмолиза

в) с явлением гемолиза

г) с явлением изоосмоса

4. Какие электролиты будут иметь одинаковое осмотическое давление при одинаковой температуре и молярной концентрации.

а) Na_2SO_4 и $NaCl$

б) $NaCl$ и KCl

в) $CaCl_2$ и KCl

г) $NaCl$ и $BaCl_2$

5. Какое из следующих свойств относится к коллигативным?

а) температура кипения растворителя

б) электролитическая диссоциация

в) температура кипения раствора по сравнению с чистым растворителем

г) растворимость веществ

6. Плазмолиз живой клетки происходит, если поместить её в:

- а) 0,9 % раствор NaCl
- б) 10 % раствор NaCl
- в) дистиллированную воду
- г) 1 % раствор NaCl

7. Моляльная концентрация показывает:

- а) число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя
- б) число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 л растворителя
- в) число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1000 г раствора
- г) число граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора

8. Для какого из растворов NaCl осмотическое давление будет наибольшим:

- а) $C_m(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л
- б) $C_m(\text{NaCl}) = 0,0001$ моль/л
- в) $C_m(\text{NaCl}) = 0,01$ моль/л
- г) $C_m(\text{NaCl}) = 0,001$ моль/л

9. Какое осмотическое давление должны иметь растворы, которые используются в медицинской практике как изотонические растворы или кровезаменители:

- а) 500-600 кПа
- б) 740-800 кПа
- в) 800-900 кПа
- г) 400-500 кПа

10. Осмотическое давление раствора можно рассчитать пользуясь:

- а) Законом Вант-Гоффа
- б) законом Рауля
- в) законом Фика
- г) Законом Генри

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2007.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 2007

Тема 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

Цель занятия: рассмотреть основные понятия химической кинетики. Ознакомиться законом действующих масс и на его основе изучить основные количественные характеристики химического равновесия.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

а) Что такое скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Константа скорости реакции. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.

б) Молекулярность реакции, порядок реакции.

Студент должен уметь:

а) Определять константу скорости реакции.

б) Экспериментально доказать, что константа скорости не зависит от концентрации реагентов.

в) Объяснять в каких случаях порядок и молекулярность реакции не совпадают.

г) описывать кинетику процессов всасывания, распределения метаболитов.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Растворы и их классификация.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Типы химических реакций.
4. Понятие скорости реакции. Факторы влияющие на скорость реакции.
5. Гомогенная, гетерогенная системы, гомогенный и гетерогенный катализ.

Теоретическая часть

Химической кинетикой называется учение о скорости химической реакции и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, присутствия катализаторов.

Скорость реакции – это изменение концентрации одного из веществ в единицу времени при неизменном объеме.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции) и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, **гетерогенной** – система, состоящая из нескольких фаз.

Фаза – часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступившего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы.

Оба эти определения можно записать в математической форме:

$$v_{\text{гомог.}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t}; \quad v_{\text{гетерог.}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t},$$

где $v_{\text{гомог.}}$ – скорость реакции в гомогенной системе; $v_{\text{гетерог.}}$ – скорость реакции в гетерогенной системе; n – число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ; V – объем системы; t – время; S – площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция.

Средняя скорость реакции $\bar{v}$ за данный промежуток времени $t_2 - t_1$ будет

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где ΔC – изменение концентрации определяемого вещества за промежуток времени Δt .

Средняя скорость реакции $\bar{v}$ всегда считается положительной, а отношение в правой части уравнения может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, каким методом изучают кинетику процесса: по убыванию концентрации исходных веществ или по накоплению продуктов реакции.

Средняя скорость не отражает истинной скорости в каждый момент времени, поэтому математически истинную скорость v реакции в данный момент принято выражать отношением бесконечно малого изменения концентрации dC к бесконечно малому отрезку времени dt , в течение которого произошло изменение концентрации:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Скорость химической реакции зависит от концентрации, температуры, давления (для газов), степени измельченности (для твердых веществ), присутствия катализаторов, от природы вещества и среды.

Основной постулат химической кинетики – **закон действия масс**:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Так, скорость реакции



может быть записана

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

где $[A]$, $[B]$ – концентрации реагирующих веществ;

k – коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости химической реакции. k зависит от тех же факторов, что и скорость, кроме концентрации.

В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости.

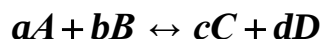
В случаях, когда при реакции выделяется газ, выпадает осадок, образуется малодиссоциируемое вещество, выделяется большое количество энергии, реакции практически необратимы.

Принцип Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия.

Для реакции



Согласно закону действия масс, скорости прямой v_1 и обратной v_2 реакций выражаются уравнениями:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b; \quad v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны друг другу, откуда

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Константа равновесия K равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций

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

Константа равновесия K связана с выходом реакции следующим образом:

при $K \gg 1$ выход продуктов реакции большой;

при $K \ll 1$ выход продуктов реакции маленький.

Зависимость скорости химических реакций от температуры

При повышении температуры в значительной степени увеличивается скорость химической реакции. Это увеличение можно характеризовать при помощи температурного коэффициента скорости реакции γ , который представляет собой отношение констант скоростей при изменении температуры на 10° :

$$\gamma = \frac{k_{t+10^\circ}}{k_t},$$

где k_{t+10° – константа скорости реакции при $t + 10^\circ$;

k_t – константа скорости реакции при температуре t .

Согласно приближенному (эмпирическому) **правилу Вант-Гоффа** величина температурного коэффициента γ колеблется в пределах $2 \div 4$, т.е. при повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в два – четыре раза

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа является приближенным, более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где E – энергия активации. Энергия, которая должна быть сообщена неактивным молекулам для перехода их в активное состояние, называется **энергией активации**. R – газовая постоянная.

Скорость химической реакции зависит от концентрации активных молекул. Это нашло свое отражение в исследованиях С. Аррениуса, который показал, что количество активных молекул может быть вычислено по уравнению:

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

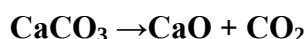
где N – число активных молекул; N_0 – общее число молекул.

Порядок и молекулярность реакции

Химические реакции могут быть классифицированы по признаку молекулярности реакции или по признаку порядка реакции.

Молекулярность – число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции разделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

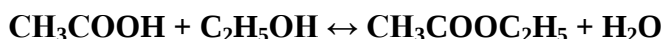
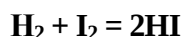
Мономолекулярными называются такие реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует только одна молекула. Мономолекулярные реакции типа $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$ – распад молекул на более простые составные части:



$$v = kC$$

Скорость такой реакции зависит от концентрации только одного вещества.

Бимолекулярные реакции типа $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow B$ – в элементарном акте участвуют две молекулы одинаковой или различной природы:



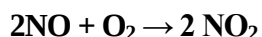
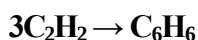
$v = kC_1C_2$ – зависит от концентрации двух веществ.

Тримолекулярными называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы.

Тримолекулярные реакции – $A + 2B \rightarrow C$;



Примеры реакций:



$v = kC_1C_2C_3$ – зависит от концентрации трёх веществ.

На практике приходится иметь дело только с этими тремя типами реакций. Реакции, в которых принимает участие больше трёх частиц, состоят из нескольких элементарных стадий – моно-, би- и тримолекулярных.

Порядок реакции – это сумма показателей степеней при концентрациях, входящих в уравнение скорости химической реакции.

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

Реакции могут быть первого ($v = kC$); второго ($v = kC^2$); третьего ($v = kC^3$), а также нулевого и дробного порядка.

Реакции, в уравнение скорости которых входит концентрация реагирующего вещества в первой степени, называются **реакциями первого порядка**.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

где k – константа скорости;

a – исходное количество вещества;

x – количество вещества за промежуток времени t ;

$(a-x)$ – количество вещества, оставшееся к концу времени t .

$2,303$ – модуль перехода от натуральных логарифмов к десятичным.

Реакции, скорость которых пропорциональна произведению двух концентраций или квадрату концентраций, называются **реакциями второго порядка**.

Кинетическое уравнение реакции второго порядка

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Дробный порядок – в сложных реакциях, протекающих через промежуточные стадии.

Нулевой порядок в реакциях, когда скорость подвода вещества больше скорости его расходования. В таких реакциях скорость равна постоянной величине $v = k$.

Причины несовпадения молекулярности и порядка

1) Постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции.



$[H_2O] = const$, следовательно, $v = kC_{\text{эфир}}C_{H_2O} = k'C_{\text{эфир}}$, т.е. реакция бимолекулярная, но первого порядка.

2) Ступенчатый характер реакции (например, хлорирование NO):



1) стадия: $NO + Cl_2 = NOCl_2$ – быстро

2) стадия: $NOCl_2 + NO = 2NOCl$ – медленно

$v = kC_{NOCl_2}C_{NO}$ – второго порядка, но тримолекулярная.

Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, в которых изменяется концентрация только одного реагирующего вещества при практически постоянной концентрации других, протекают по типу мономолекулярной и называются псевдомономолекулярными.

Катализ

Вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется **катализатором**.

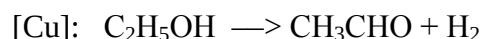
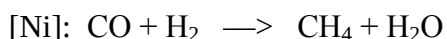
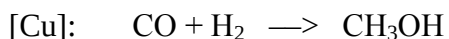
Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

Если от добавления катализатора к реагирующей смеси скорость химической реакции увеличивается, катализ называется *положительным*, если же реакция замедляется, то катализ называют *отрицательным*.

Если ускорение реакции вызывается катализатором, образующимся в ходе химического процесса, то реакция называется аутокаталитической, а само явление – *аутокатализом*.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:



Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (см. рис.1).

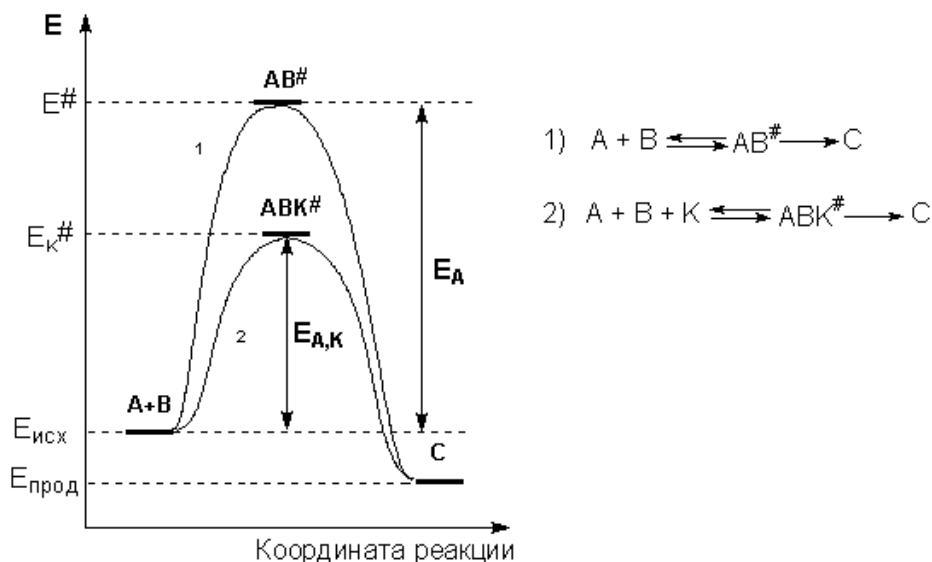


Рис. 1. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

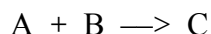
Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, *никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса* (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

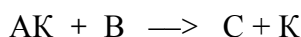
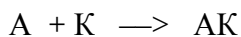
Гомогенный катализ протекает в одной фазе, когда реагирующие вещества и сам катализатор образуют газообразную или жидкую гомогенную (однородную) систему.

Гетерогенный катализ протекает на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами, т.е. реакция идет на поверхности катализатора.

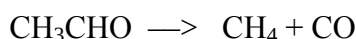
Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию



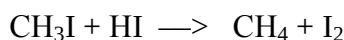
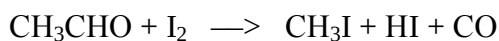
В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс $ABK^\ddagger$) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:



Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 105 раз. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

Автокатализ – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов.

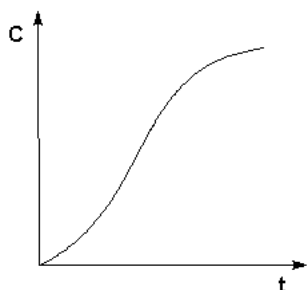


Рис. 2. Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции.

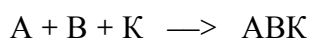
В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров.

Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые ускоряют реакцию гидролиза.

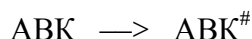
Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид (рис. 2).

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

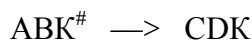
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



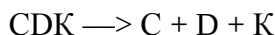
3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



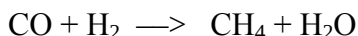
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции



введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

Ферментативный катализ

Ферментами называют биологические катализаторы, которые являются продуктами жизнедеятельности живых организмов.

По своей активности биологические катализаторы в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов. Присутствие ферментов в ничтожно малых количествах способно расщеплять огромные количества реагирующих веществ. Так, 1 г кристаллического пепсина расщепляет 50 кг коагулированного яичного белка.

В отличие от химических катализаторов ферменты обладают значительно большей специфичностью: каждый из них действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций, протекающих в организме.

В отличие от неорганических катализаторов, фермент в процессе протекания каталитической реакции постепенно разрушается и утрачивает свою активность. Это явление получило название *инактивации*.

По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты имеют значительно более сложное строение. Каждый фермент содержит белок, которым и обусловлена высокая специфичность биологических катализаторов. По своему строению ферменты подразделяются на два больших класса: однокомпонентные и двухкомпонентные. Однокомпонентные состоят только из белковых тел, которые обладают каталитическими свойствами. К двухкомпонентным относятся такие ферменты, которые состоят из белковой и небелковой части, называемой *простетической группой* или *коферментом*.

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами Fe^{2+} , составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3.5 \cdot 10^7$, т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя $7.4 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность*. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента; т.о., стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является скоростьюопределяющей (лимитирующей).



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показали, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (см. рис. 2) и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left(1 + \frac{K_m}{C_s} \right)^{-1}$$

Здесь K_m – константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при $V = \frac{1}{2} V_{\max}$. Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше K_m , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении pH или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

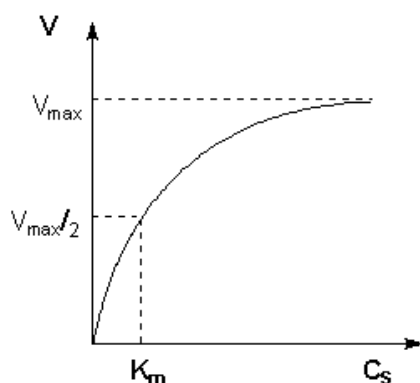


Рис. 2. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

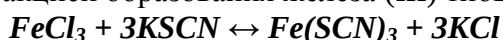
Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,4 % KI, 1 моль/л и 2 н H₂SO₄, 0,05 н и 1 моль/л Na₂S₂O₃, 0,05 н H₂O₂, 2 моль/л HCl, 5 % щавелевой кислоты, 2 М бромиды калия, 30 % пероксида водорода, 2 М сульфата марганца, 5 % дихромата калия, 10 % аммиака, перманганата калия.
2. 0,5% раствор крахмала.
3. Мерные колбы, цилиндры 50 мл.
4. Штатив с пробирками.
5. Бюретки на 25-30 мл.
6. Термостат, термометр.
7. Секундомер.
8. Вода дистиллированная.
9. Технохимические весы.
10. Кусок мрамора, порошок мела или мрамора.
11. Волюмометр.
12. Колбы с отводом.
13. Диоксид марганца, диоксид свинца.

Опыт 1. Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов

Для опыта воспользуемся реакцией образования железа (III) тиоционата:



(точнее, в данной реакции получают тиоцианатные комплексы железа (III) с числом тиоцианатных групп у атома железа от 1 до 6).

Тиоцианат железа (III) интенсивно окрашен в красный цвет. Раствор FeCl₃ – желтоватый, а растворы KSCN и KCl бесцветны. При изменении концентрации Fe(SCN)₃ окраска раствора изменяется, что позволяет визуально установить направление смещений равновесия.

Результаты записать в виде таблицы:

№ пробирки	Добавлено в пробирку	Наблюдение – изменение интенсивности окраски	Вывод – направление смещения равновесия
1	FeCl ₃ (р)		
2	KSCN (р)		
3	KCl (т)		
4	-		

К 20 мл воды в небольшом стакане прибавьте по 1-2 капли насыщенных растворов **FeCl₃** и **KSCN**. Полученный раствор разлейте в 4 пробирки, затем в первую пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора **FeCl₃**. Что наблюдаете? Запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и укажите направление смещения равновесия (стрелка вправо или влево).

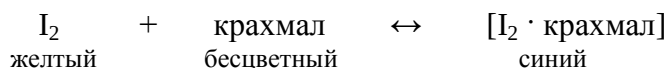
Затем во вторую пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора **KSCN**. Снова отметьте и запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и укажите направление смещения равновесия. В третью пробирку прибавьте немного кристаллического **KCl**. Сравните окраску в третьей пробирке с окраской раствора в четвертой пробирке, которую оставили для сравнения. Запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и укажите

направление смещения равновесия. Соответствуют ли наблюдаемые направления смещения химического равновесия принципу Ле Шателье. Сформулируйте принцип Ле Шателье.

Вывод:

Опыт 2. *Смещение химического равновесия при изменении температуры*

В две пробирки внесите по 4-5 мл раствора крахмала и прибавьте туда же по 3-4 капли раствора I_2 . Запишите цвет образовавшегося раствора. Одну пробирку оставьте для сравнения, а вторую опустите на несколько минут в стакан с горячей водой. Запишите наблюдаемое изменение окраски раствора. Охладите нагретую пробирку. Что происходит? Запишите наблюдаемое изменение окраски. Основываясь на результатах наблюдений сделайте вывод о направлении смещения равновесия при нагревании и охлаждении в изучаемой системе:



Исходя из принципа Ле Шателье ответьте на вопрос экзо- или эндо термической является реакция образования иодкрахмального комплекса и реакция его диссоциации. Запишите выражение для закона действующих масс (ЗДМ) изученных равновесий.

Вывод:

Опыт 3. *Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от концентрации*

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере реакции взаимодействия раствора тиосульфата натрия и серной кислоты:



при различных концентрациях тиосульфата натрия. Скорость реакции измеряется временем от начала сливания растворов до появления во всех опытах одинаковой плотности суспензии серы. Чем меньше концентрация раствора тиосульфата натрия, тем больше будет этот промежуток времени (меньше скорость реакции).

Растворы $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 отмерять разными цилиндрами.

А. В колбу отмерить 1 мл 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ и 2 мл воды.

К раствору $Na_2S_2O_3$ добавить 1 мл 1 М раствора H_2SO_4 и сразу же начать отсчет времени по секундомеру с момента перемешивания растворов до начала помутнения — τ_1 .

Б. В колбу отмерить 2 мл 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ и 1 мл дистиллированной воды. Добавить 1 мл 1 М раствора H_2SO_4 и отметить время начала помутнения — τ_2 .

В. В колбу отмерить 3 мл 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ и добавить 1 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Отметить время появления суспензии серы — τ_3 . По данным опытов рассчитать концентрацию и величины, пропорциональные скорости реакции. Результаты записать в таблицу по форме:

№ опыта	Объем, мл			Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л	Время до начала помутнения, τ , сек
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (X_1)$	$\text{H}_2\text{O} (X_2)$	$\text{H}_2\text{SO}_4 (X_3)$		
А	1	2	1	$C_1 = C \cdot X_1 / (X_1 + X_2 + X_3) =$	τ_1
Б	2	1	1	$C_2 = C \cdot X_1 / (X_1 + X_2 + X_3) =$	τ_2
В	3	-	1	$C_3 = C \cdot X_1 / (X_1 + X_2 + X_3) =$	τ_3

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, откладывая на оси абсцисс концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а на оси ординат — величину, пропорциональную скорости.

На основании полученного графика сделать вывод о влиянии концентрации на скорость реакции. Написать уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс.

Вывод:

Опыт 4. *Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от температуры*

Зависимость скорости реакции от температуры можно изучить на примере реакции взаимодействия раствора тиосульфата натрия и серной кислоты:



при различных температурах. Скорость реакции измеряется временем от начала сливания растворов до появления во всех опытах одинаковой плотности суспензии серы. Чем меньше температура взаимодействующих растворов тиосульфата натрия и серной кислоты, тем больше будет этот промежуток времени (меньше скорость реакции). Желательно начать опыты с невысоких температур и постепенно повышать температуру на 10° .

А. Налить в одну пробирку 3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а в другую — 3 мл раствора H_2SO_4 . Поместить обе пробирки и термометр в стакан с водой комнатной температуры и через 5 мин записать в таблицу показания термометра - T_1 . Не вынимая пробирку с тиосульфатом натрия из стакана с водой, добавить в нее содержимое пробирки с H_2SO_4 и начать отсчет времени по секундомеру с момента перемешивания до появления опалесценции (легкого помутнения). Записать время протекания реакции при данной температуре - τ_1 .

Б. В две другие пробирки налить такие же объемы растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 . Поместить пробирки и термометр в стакан с водой. Стакан поставить на асбестовую сетку и нагреть воду до температуры на 10° выше комнатной. Затем проделать опыт так же, как и в первом случае, и отметить время по секундомеру - τ_2 .

В. Точно так же поступить с третьей парой пробирок, повысив температуру воды еще на 10° . Записать время по секундомеру - τ_3 . Результаты опытов записать в таблицу по форме:

№ опыта	Температура опыта, $T^{\circ}\text{C}$	Время до начала помутнения, τ , сек	Температурный коэффициент, γ
А	T_1	τ_1	γ_1
Б	T_2	τ_2	γ_2
В	T_3	τ_3	γ_3

Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции γ :

$$\gamma_1 = \tau_1 / \tau_2;$$

$$\gamma_2 = \tau_2 / \tau_3;$$

$$\gamma_3 = (\gamma_1 + \gamma_2) / 2.$$

Сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

Энергию активации рассчитать по уравнению Аррениуса:

$E_a = 2,3 \lg \gamma(T_2 T_1) / (T_2 - T_1)$ для температур T_1 и T_2 , T_2 и T_3 , а также среднюю E_a .

Вывод:

Опыт 5. *Влияние поверхности реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе*

Уравновесить на технохимических весах кусочек мрамора (или мела) и такую же массу порошка мрамора (или мела) — приблизительно 0,5 г. В две пробирки налить по 5 мл разбавленной соляной кислоты и внести в них одновременно навески мрамора или мела: кусочек — в одну пробирку, порошок — в другую. Отметить время, которое потребуется для полного растворения мрамора (мела). В какой пробирке реакция протекает быстрее и почему?

Написать уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс. Сделать вывод о влиянии поверхности реагирующих веществ на скорость реакции, протекающей в гетерогенной системе.

Вывод:

Опыт 6. Влияние активности катализатора на скорость химической реакции (Разложение пероксида водорода)

В две пробирки внести по 10 капель 30% -ного раствора пероксида водорода НД. В одну пробирку добавить немного диоксида марганца MnO_2 , а в другую — столько же диоксида свинца PbO_2 . О скорости разложения H_2O_2 судят по интенсивности выделения пузырьков газа. Как доказать, что в обеих пробирках выделяется кислород? Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Предмет химической кинетики. Что понимают под скоростью химической реакции?
2. В чем различие гомогенных и гетерогенных химических процессов? Обратимые и необратимые реакции.
3. Как выражается средняя и истинная скорость химических реакций?
4. Закон действия масс. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
5. Какие факторы влияют на скорость химической реакции? Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.
6. Какое явление называется катализом? Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного? В чем особенности ферментативного катализа?
7. Что понимается под состоянием химического равновесия? Выражение константы равновесия через равновесные концентрации реагирующих веществ. Каков физический смысл константы равновесия?
8. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
9. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 30 до 70 °С, если температурный коэффициент скорости равен 2.
10. Запишите кинетическое уравнение для следующих уравнений реакций:
 - а) $S(тв) + O_2(г) = SO_2(г)$
 - б) $2SO_2(г) + O_2(г) = 2SO_3(ж)$

Тестовые задания:

1. Скорость любой химической реакции зависит от:
 - а) давления
 - б) температуры
 - в) площади соприкосновения реагирующих веществ
 - г) всех вышеперечисленных факторов
2. Во сколько раз изменится скорость реакции: $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ при повышении давления в системе в 3 раза?
 - а) увеличится в 9 раз
 - б) увеличится в 6 раз
 - в) увеличится в 27 раз
 - г) увеличится в 18 раз
3. Единица измерения скорости гомогенной реакции:
 - а) моль/(л·с)
 - б) (кмоль·м³)/ч

в) (моль·с)/мл

г) (л·с)/моль

4. В реакции, схема которой $2A(г) + B(г) = C + D$ концентрацию вещества А увеличили в 2 раза, а вещества В - в 3 раза.

Скорость реакции при этом возрастёт:

а) в 12 раз

б) в 6 раз

в) в 1,5 раза

г) в 3 раза

5. Для увеличения скорости химической реакции $Mg(г) + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$ необходимо:

а) добавить несколько кусочков магния

б) увеличить концентрацию ионов водорода

в) уменьшить температуру

г) увеличить концентрацию ионов магния

6. Для увеличения скорости реакции $2CO + O_2 = 2CO_2 + Q$ необходимо:

а) увеличить концентрацию CO

б) уменьшить концентрацию O_2

в) понизить давление

г) понизить температуру

7. На скорость химической реакции между раствором серной кислоты и железом не оказывает влияния:

а) концентрация кислоты

б) измельчение железа

в) температура реакции

г) увеличение давления

8. Температурный коэффициент реакции равен 2. На сколько градусов надо уменьшить температуру, чтобы скорость реакции уменьшилась в 16 раз:

а) на 20 °С

б) на 30 °С

в) на 40 °С

г) на 50 °С

9. Константа скорости химической реакции не зависит:

а) от природы реагирующих веществ

б) от концентрации реагирующих веществ

в) от температуры

г) от наличия катализатора

10. В любой химической реакции равновесие смещается при:

а) изменении температуры

б) при изменении давления

в) при действии катализаторов

г) при изменении площади соприкосновения реагирующих веществ.

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007-559с.

2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 3. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА

Цель занятия: закрепить знания по химии ионных равновесий. Усвоить основные понятия теории электролитической диссоциации, теории Дебая-Хюккеля, закона Оствальда, уметь рассчитывать константы и степень ионизации растворов электролитов. Рассмотреть понятия сольволиза и гидролиза, основные типы гидролиза солей, количественные характеристики гидролиза. Уметь рассчитывать константы и степень гидролиза солей. Изучить роль гидролиза в процессах жизнедеятельности, гидролиз АТФ.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Понятия электролитов, неэлектролитов.
- б) Положения теории электролитической диссоциации.
- в) Константы ионизации слабого электролита. Закон разведения Оствальда.
- г) Общие положения теории Дебая-Хюккеля. Ионная сила раствора. Активность, коэффициент активности ионов.
- д) Определение гидролиза. Типы гидролиза в зависимости от природы соли.
- е) Гидролиз АТФ.

Студент должен уметь:

- а) Писать уравнения диссоциации электролитов и выражения для константы диссоциации слабых электролитов.
- б) Объяснить смещение ионного равновесия при добавлении одноименных ионов.
- в) Писать уравнения реакций амфотерных электролитов с кислотами и щелочами.
- г) Писать уравнения гидролиза различных типов солей.
- д) Рассчитывать значения константы гидролиза и значения pH для различных типов солей.
- е) Экспериментально определять по значению pH тип соли, степень ее гидролиза.
- ж) Объяснять образование кислых, основных солей, доказать их значения pH.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Понятие и классификация растворов.
2. Электролиты и их классификация.
3. Теория электролитической диссоциации.
4. Понятие гидролиза.
5. Типы солей и их гидролиз.

Теоретическая часть

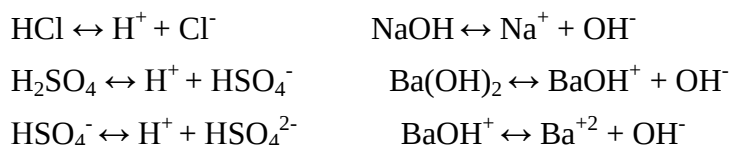
Учение о растворах представляет для медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости – кровь, лимфа, моча, слюна, пот – являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Биологические жидкости и ткани содержат много различных электролитов: NaCl, KCl, HCl, CaCl₂, NaH₂PO₄, NaHCO₃ и др. Концентрация ионов регулирует распределение воды между внеклеточным пространством и клетками тканей, а также между внеклеточным пространством и мочой. Кислотно-щелочное равновесие в крови и биожидкостях определяется содержанием слабых и сильных электролитов: Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, H₂CO₃, NaHCO₃ и др. Ионы играют определенную роль в создании осмотического давления различных биологических жидкостей.

Водные растворы разнообразных веществ сильно различаются по способности проводить электрический ток. Вода имеет малую удельную электрическую проводимость и соответственно большое удельное сопротивление (-10⁶ Ом·м). Есть вещества, при растворении которых

электрическая проводимость получаемого раствора практически не возрастает. Примерами таких веществ являются углеводы (сахароза, глюкоза и др.), карбамид, спирты. Их называют неэлектролитами. Неорганические и органические вещества, относящиеся к классам кислот, оснований и солей, образуют растворы с большой электрической проводимостью, т.е. вещества, проводящие в растворах и расплавах электрический ток, называются электролитами.

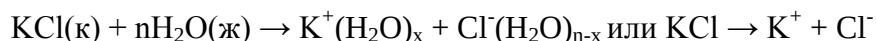
Электролитами называются соединения, которые существуют в растворе в виде ионов независимо от прохождения или не прохождения через раствор электрического тока.

До Аррениуса полагали, что электролиты проводят ток в результате диссоциации молекул на ионы под действием электрического поля. Развивая эту идею дальше, он опубликовал в 1887 г. теорию электролитической диссоциации и пришел к выводу, что диссоциация молекул электролитов на ионы происходит уже в процессе растворения. *Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем называется электролитической диссоциацией (ионизацией).*



Причиной, вызывающей распад растворенного вещества на ионы, является интенсивное взаимодействие ионов с молекулами растворителя, т.е. **сольватация** ионов. Частный случай сольватации ионов есть **гидратация**, т.е. взаимодействие их с водой.

Диссоциация солей с ионной связью. При взаимодействии хлорида калия с водой происходит разрушение кристаллической решетки соли под действием молекул воды и гидратация ионов:



Диссоциация полярных молекул. При растворении хлороводорода в воде происходит его полная ионизация. Распад молекулы HCl на ионы H^+ и Cl^- сопровождается гидратацией (взаимодействием с молекулами воды, с образованием гидратированных ионов)



Различные электролиты диссоциируют на ионы различной степени.

Впервые представление о гидратации ионов было введено Д.И. Менделеевым в его химической теории растворов. Дальнейшие исследования И.А. Каблукова и В.А. Кистяковского, а также теория электролитической диссоциации С. Аррениуса оказались плодотворными для объяснения свойств растворов электролитов.

Процесс диссоциации – обратим (справедливо для слабых электролитов). Наряду с распадом электролитов на ионы идет обратный процесс – рекомбинация – образование из ионов молекул. Чем полярнее растворитель, тем сильнее диссоциация.

Диссоциация – процесс стадийный. Первой стадией диссоциации является гидратация (сольватация). При растворении электролитов в воде диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионам растворимого вещества.

Вторую стадию диссоциации называют поляризацией молекулы растворимого вещества. В веществах с полярными молекулами, например в HCl, под действием молекул растворителя происходит сильное смещение связывающих электронов и связь H-Cl становится ионной.

Третьей стадией является собственно диссоциация, т.е. разрушение поляризованной «молекулы» и образование гидратированных ионов.

По способности образовывать ионы в растворе электролиты делят на две группы: слабые и сильные.

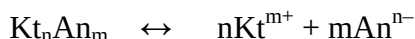
К *сильным электролитам* относятся все соли, образованные сильным основанием или сильной кислотой, и большая часть солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой. Из наиболее важных кислот и оснований к сильным электролитам принадлежат H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$. Многие сильные электролиты кристаллизуются в кристаллах с ионной решеткой.

К *слабым электролитам* относятся ковалентные соединения, подвергающиеся в воде частичной диссоциации. Это, прежде всего, слабые кислоты (H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , $HClO$, H_3BO_3) и слабые основания, а также некоторые соли. К слабым электролитам принадлежит большинство органических кислот, фенолы, амины.

Слабые электролиты. Степень диссоциации

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым. Молекулы распадаются на ионы, а образующиеся ионы противоположного знака, встречаясь в растворе, могут вновь соединяться в молекулы.

Диссоциацию электролита Kt_nAn_m можно представить:



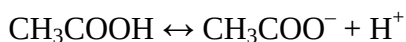
Так как слабые электролиты подчиняются закону действующих масс, это равновесие может количественно характеризоваться константой равновесия, называемой в данном случае **константой диссоциации K_∂** .

Константа диссоциации для рассматриваемого электролита:

$$K_\partial = \frac{[Kt^{m+}]^n [An^{n-}]^m}{[Kt_nAn_m]},$$

где $[Kt^{m+}]$ и $[An^{n-}]$ – молярные равновесные концентрации ионов электролита; $[Kt_nAn_m]$ – молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

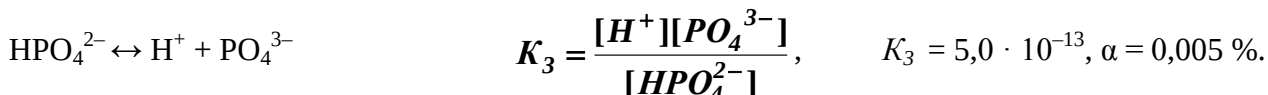
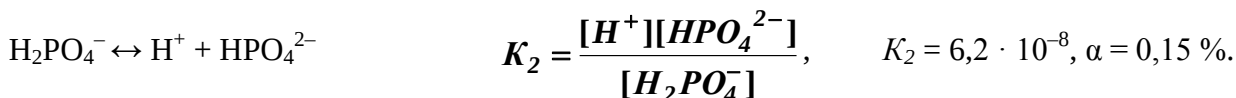
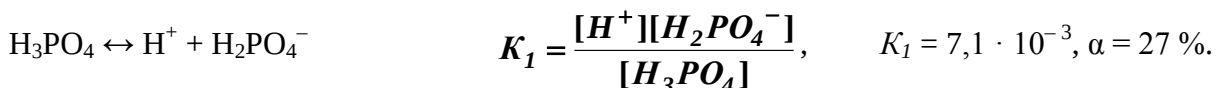
Для диссоциации уксусной кислоты:



константа диссоциации

$$K_\partial = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Многоосновные кислоты и многоосновные основания диссоциируют ступенчато:

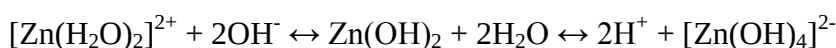


$$K_{\text{сум.}} = \frac{[H^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{\text{сум}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Как видно, константа диссоциации по первой ступени больше последующих констант $K_1 > K_2 > K_3$. Константа диссоциации суммарного процесса равна произведению констант диссоциации по всем ступеням: $K_\theta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2,2 \cdot 10^{-22}$.

Амфотерные электролиты диссоциируют в водном растворе по типу кислоты и по типу основания, например:



К ним относят: $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$ и т. д.

Количественная характеристика равновесного состояния диссоциации слабого электролита может быть получена также с использованием степени диссоциации α .

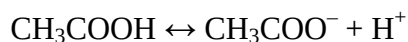
Полнота распада характеризуется *степенью диссоциации*. **Степенью диссоциации** (α) называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n_i) к общему числу молекул растворенного вещества (N_i) в растворе

$$\alpha = n_i / N_i$$

Степень диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры и степени его разбавления.

Для растворов слабых электролитов Оствальд установил взаимосвязь между константой диссоциации K_θ , степенью диссоциации α и молярной концентрацией растворов C .

При растворении слабого электролита в растворе устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Рассмотрим эту взаимосвязь на примере диссоциации уксусной кислоты:



Количество диссоциированных молекул кислоты и, следовательно, концентрация каждого из образовавшихся ионов $[H^+]$ и $[CH_3COO^-]$ равна $C\alpha$. Тогда концентрация недиссоциированных молекул будет $C - C\alpha$, или $C(1 - \alpha)$. Подставив эти значения концентраций ионов и молекул в уравнение константы равновесия реакции диссоциации CH_3COOH , получим

$$K_\theta = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)}$$

После преобразования получим уравнение, являющееся математическим выражением **закона разведения Оствальда**:

$$K_\theta = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$. Следовательно, величиной α в знаменателе можно пренебречь и уравнение (1) примет вид

$$K_\theta \approx \alpha^2 C \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K_\theta}{C}} \quad (2)$$

Если вместо $1/C$ в уравнение (2) подставить $V = 1/C$, называемую разбавлением, уравнение (2) примет вид

$$\alpha \approx \sqrt{K_\theta V}$$

Соответственно, закон Оствальда может быть сформулирован следующим образом: *степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.*

Сильные электролиты не подчиняются этому закону.

Сильные электролиты в отличие от слабых электролитов не только в разбавленных, но и в растворах значительной концентрации содержатся только в виде ионов. Закономерности, выведенные для слабых электролитов, не могут применяться без соответствующих поправок к сильным электролитам.

П. Дебай и Г. Хюккель предположили, что основной причиной резкого различия в поведении сильных и слабых электролитов является наличие в растворах сильных электролитов межионных взаимодействий. Ионы, находящиеся в растворе, хотя и отделены друг от друга молекулами растворителя, все же испытывают слабое притяжение. Чем выше концентрация, тем ближе ионы располагаются друг к другу. В результате этого каждый ион оказывается окруженным «атмосферой» ионов противоположного знака, что несколько ограничивает свободу его движения.

Усиление взаимного притяжения ионов, вызываемое увеличением концентрации, приводит к изменению свойств в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т.е. уменьшение степени диссоциации. Поэтому повышение концентрации раствора даже при полной диссоциации электролита влияет на свойства раствора аналогично тому, как если бы при этом уменьшилась степень диссоциации электролита.

Следовательно, определяя степень диссоциации для не очень разбавленных растворов сильных электролитов, находят не истинную, а так называемую **кажущуюся степень диссоциации**, т.е. величину с поправками на межионные силы взаимодействия. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее будет взаимодействие разноименно заряженных ионов между собой, тем меньше будет и кажущаяся степень диссоциации, хотя на самом деле молекулы сильных электролитов диссоциированы полностью.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляются с введением величины, называемой **активностью a** :

под активностью электролита понимают эффективную концентрацию диссоциированной части электролита в растворе с учетом межионного взаимодействия, в соответствии с которой он участвует в различных процессах.

Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a = f \cdot C,$$

где a – активность электролита, моль/л; C – его концентрация, моль/л; f – коэффициент активности (величина безразмерная).

Коэффициент активности f выражает отклонение раствора с концентрацией C от поведения раствора при бесконечном разведении, т.е. в отсутствии межионных взаимодействий.

П. Дебаем и Г. Хюккелем был разработан метод расчета f .

Для бинарного электролита в предельной форме, относящейся к разбавленным водным растворам при 298 К, уравнение имеет вид

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I},$$

где z – заряд иона (в единицах электролита), для которого рассчитывается коэффициент активности f ; I – **ионная сила** раствора, взятая с учетом всех веществ, присутствующих в растворе и подверженных диссоциации.

Ионная сила I рассчитывается как полусумма концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum C_i z_i^2.$$

Эти уравнения являются математическим выражением предельного закона Дебая-Хюккеля, который может быть сформулирован следующим образом:

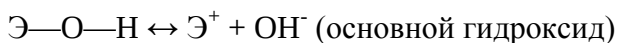
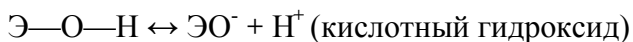
В разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны независимо от их химической природы.

Теории кислот и оснований

Равновесия в растворах кислот и оснований выделяют в отдельный вид в связи с резким отличием катиона водорода от всех остальных ионов и необычайной важностью реакций с участием протона для большинства разделов химии. Существует несколько теоретических концепций кислотно-основных превращений.

Первой теоретической концепцией кислот и оснований была теория Аррениуса, в основе которой лежит электролитическая диссоциация веществ в растворах.

Многие электролиты, в частности гидроксиды различных элементов Э, проявляют свойства кислот или оснований. Диссоциация гидроксида ЭОН может протекать по двум типам:



т. е. разрыв может происходить по обеим связям группы Э—О—Н.

Как известно, полярность и прочность связей зависит от разности электроотрицательностей элементов, размера и эффективного заряда атомов. Если энергия разрыва связи О—Н значительно меньше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация гидроксида протекает по кислотному типу. Если же, наоборот, энергия разрыва связи О—Н значительно больше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация протекает по основному типу.

При сравнимой прочности связей О—Н и Э—О диссоциация одновременно может протекать по кислотному и основному типам:



Гидроксиды такого типа называются *амфолитами*.

Для характеристики многих электролитов в водных растворах и в настоящее время можно использовать понятия кислоты, основания, данные Аррениусом:

кислотой называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием водород-ионов H^+ , *основанием* называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием гидроксид-ионов ОН^- , *амфолитом* (амфотерным гидроксидом) называют электролит, диссоциирующий в растворе с образованием как водород-ионов, так и гидроксид-ионов.

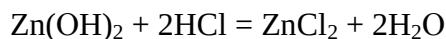
К амфолитам относят гидроксиды цинка, алюминия, хрома и других амфотерных элементов, а также аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

Применение принципа Ле Шателье к цепочке кислотно-основных равновесий



показывает, что с увеличением в системе концентрации гидроксид-ионов ОН^- *возрастает вероятность диссоциации по кислотному типу*. Увеличение в системе концентрации водород-ионов H^+ приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Это означает, что в кислой среде амфолит проявляет *основной*, а в щелочной среде — *кислотный характер*.

Например, цинк гидроксид при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:



а при взаимодействии со щелочами — как кислота (Zn(OH)_2 или H_2ZnO_2):



Таким образом, согласно теории Аррениуса свойства кислот обусловлены наличием в их растворах водород-ионов, а свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Однако такой взгляд на кислоты и основания применим только для водных растворов.

Протонная теория кислот и оснований. В 1923 г И. Бренстед и Т. Лоури разработали протонную теорию кислот и оснований. Теория основана на особенностях иона водорода. Протон лишен электронной оболочки, он на пять порядков меньше других ионов и очень подвижен. Согласно этой теории

кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т. е. быть донором протонов;

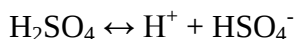
основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т. е. быть акцептором протонов.

Такие определения кислот и оснований позволяют включать в их число не только молекулы, но и ионы. Например, карбонат-ион согласно протонной теории является основанием, так как в водном растворе он присоединяет протон:

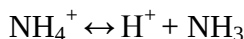


Согласно протонной теории кислоты подразделяют на три типа:

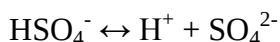
1) нейтральные кислоты, например HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.:



2) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например NH_4^+ , H_3O^+ :

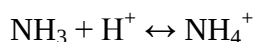


3) анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы, например HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и др.:

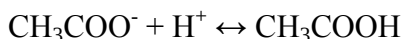


Подобного типа классификация имеется и для оснований:

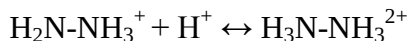
1) нейтральные основания, например NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.:



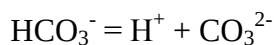
2) анионные основания, представляющие собой отрицательные ионы, например Cl^- , CH_3COO^- , OH^- :



3) катионные основания, представляющие собой положительные ионы, например, гидразин $\text{H}_2\text{N-NH}_3^+$.



Есть вещества, способные быть и донором, и акцептором протона, их называют *амфолитами*, т.е. способные как присоединять, так и отдавать протоны. Примерами амфолитов могут служить вода, гидрокарбонат-ион HCO_3^- , гидросульфид-ион HS^- и др. Так, гидрокарбонат-ион может отдавать протоны:

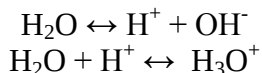


или принимать их:



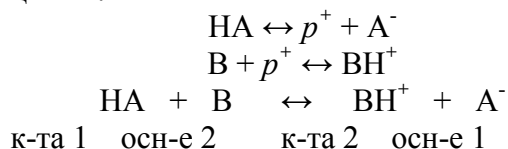
Амфолитом также является вода, поскольку она может и принимать протон и отдавать его, а также многие продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот, как, например, HPO_4^{2-} ,

которые могут и присоединять, и отдавать протон. Кислотами, основаниями и амфолитами могут быть незаряженные и заряженные соединения.



Таким образом, протолитическая теория определяет кислоты и основания по их отношению к протону: *кислоты – доноры протона, основания – акцепторы протона*. Это позволяет объединить кислоты и основания общим словом *протолиты*, реакции между протолитами – *протолитическими*.

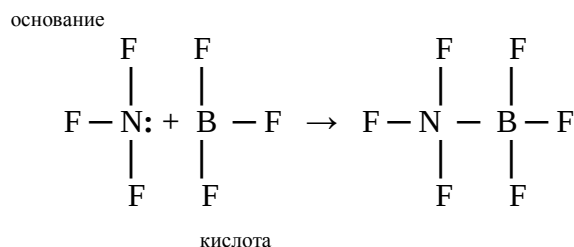
Обратимые реакции с переносом протона p от кислоты НА к основанию В называют кислотно-основными полуреакциями:



Одновременно с теорией Бренстеда и Лоури появилась теория Льюиса. По Льюису кислоты – вещества, принимающие пару электронов, основания – вещества, отдающие ее. При этом образуются ковалентные связи. Эта теория нашла широкое применение в органической химии.

Еще более общей является теория кислот и оснований американского ученого Г. Н. Льюиса, предложенная им в 1926 г. **Электронная теория Льюиса** допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют **апротонной**. Согласно этой теории кислот и оснований Льюиса кислота – соединение, способное принять электронную пару с образованием ковалентной связи, а основание – соединение, способное предоставить электронную пару для образования ковалентной связи.

При взаимодействии донора электронной пары NF_3 (основание) и акцептора электронной пары BF_3 (кислота) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи.



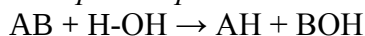
Ни кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

Существуют и другие взгляды на природу и классификацию кислот и оснований.

Гидролиз солей

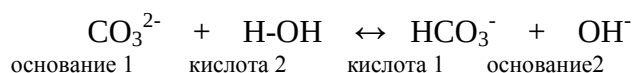
Гидролиз (греч. *hydor* вода + *lysis* разложение) – частный случай сольволиза – взаимодействия растворенного вещества и растворителя.



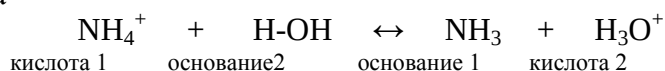
Гидролизу могут подвергаться: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т.д.

Гидролизом соли называют взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию малодиссоциированных соединений.

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований гидролиз представляет собой частный случай обратимого кислотно-основного равновесия. Процесс гидролиза заключается в переходе протона от молекулы воды данному иону



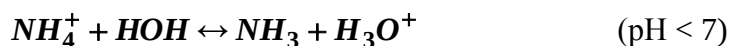
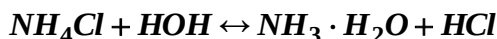
или от данного иона



В зависимости от природы соли вода выступает либо как кислота, либо как основание, а соль является соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой.

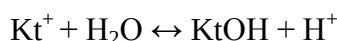
Возможны четыре варианта гидролиза в зависимости от типа соли:

1. Соль сильной кислоты и слабого основания:



Гидролиз характеризуется степенью гидролиза α и константой гидролиза K .

Соль KtAn, образованная сильной кислотой HAn и слабым основанием KtOH. Соли такого типа гидролизуются по катиону:



Согласно закону действующих масс константа равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды в разбавленных растворах величина постоянная. Тогда

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = K_2$$

Умножая числитель и знаменатель уравнения на $[\text{OH}^-]$, с учетом, что $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$. Т.к. $\text{KtOH} \leftrightarrow \text{Kt}^+ + \text{OH}^-$, то константа ионизации основания равна

$$K_b = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \Rightarrow$$

Константа гидролиза:
$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды; K_b – константа диссоциации основания KtOH.

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH:

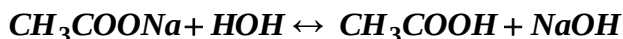
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 \cdot c_o} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_o}{K_b}};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg c_o, \text{ или } \text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_b - \lg c_o),$$

где c_o – исходная концентрация соли KtAn, моль/л.

Степень гидролиза:
$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{c_o}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b \cdot c_o}}.$$

2. Соль сильного основания и слабой кислоты:



Соль KtAn, образованная слабой кислотой HAn и сильным основанием KtOH.

Константа гидролиза:
$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_a},$$

где K_{H_2O} – ионное произведение воды; K_a – константа диссоциации слабой кислоты HAn.

$$[OH^-] = \sqrt{K_z \cdot c_o} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_o}{K_a}}; \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{c_o}}.$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg c_o, \text{ или } pH = 1/2(pK_{H_2O} + pK_a + \lg c_o)$$

где c_o – исходная концентрация соли KtAn, моль/л.

Степень гидролиза:
$$\alpha_z = \sqrt{\frac{K_z}{c_o}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot c_o}}.$$

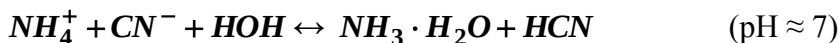
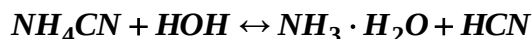
$$[OH^-] = c_o \cdot \alpha_z; \quad pOH = -\lg[OH^-]; \quad pH = 14 - pOH.$$

Вычисление pH в растворах солей типа $NaHCO_3$, $NaHS$ и др. производится по формуле:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{1,a} - \frac{1}{2} \lg K_{2,a},$$

где $K_{1,a}$ и $K_{2,a}$ – первая и вторая константы диссоциации двухосновных кислот.

3. Соль слабой кислоты и слабого основания:



Соль KtAn, образованная слабой кислотой HAn и слабым основанием KtOH

Константа гидролиза:
$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b},$$

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}};$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg K_b, \text{ или } pH = 1/2(pK_{H_2O} - pK_a - pK_b),$$

Степень гидролиза:
$$\alpha_z = \sqrt{K_z} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

4. Соль сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергается, т.к. ионы таких солей не образуют с ионами воды малодиссоциированные соединения. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии соли почти не нарушается, и растворы практически нейтральны, т.е. $pH \approx 7$.

Среди кислот и оснований есть и такие, которые имеют амфотерные свойства и могут выступать и как доноры, и как акцепторы протонов. Так среди кислот к амфолитам относят заряженные кислоты типа HCO_3^- , H_2PO_4^- и др.

Концентрацию ионов водорода в растворах амфолитов определяют по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_0}{K_1 + c_0}}.$$

Из этого уравнения видно, что концентрация водородных ионов в общем случае зависит от его общей концентрации. Однако очень часто K_1 значительно меньше c_0 , поэтому в знаменателе можно пренебречь K_1 по сравнению с c_0 . Тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

Степень гидролиза измеряется отношением количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества:

$$\alpha_z = n_z / n_{\text{общ}}$$

где n_z – количество гидролизованной соли, моль; $n_{\text{общ}}$ – общее количество растворенной соли, моль.

Степень гидролиза зависит от природы соли, ее концентрации, температуры и pH среды, возрастает с разбавлением раствора, с повышением температуры.

Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры.

Для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах. Подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой) раствора.

Биологическая роль гидролиза в процессах жизнедеятельности организма.

Гидролиз АТФ

Реакции гидролиза подвергаются самые различные вещества. Так в процессе пищеварения высокомолекулярные вещества (белки, жиры, полисахариды и др.) подвергаются ферментативному гидролизу с образованием низкомолекулярных соединений (соответственно, аминокислот, жирных кислот и глицерина, глюкозы и др.).

Образующиеся в процессе переваривания пищи вещества-мономеры, вступают в ряд реакций. Во многих из них они окисляются, и энергия, выделяющаяся при этом окислении, используется для синтеза АТФ из АДФ – основного процесса аккумуляции энергии в живых организмах. Эта энергия необходима для роста и нормального функционирования организма. Человек получает её как за счёт многостадийного процесса окисления пищи – белков, жиров и углеводов, так и за счёт гидролиза некоторых сложных эфиров, амидов, пептидов и гликозида. Однако главным источником энергии для многих биологических процессов – биосинтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток – является аденозинтрифосфат (АТФ).

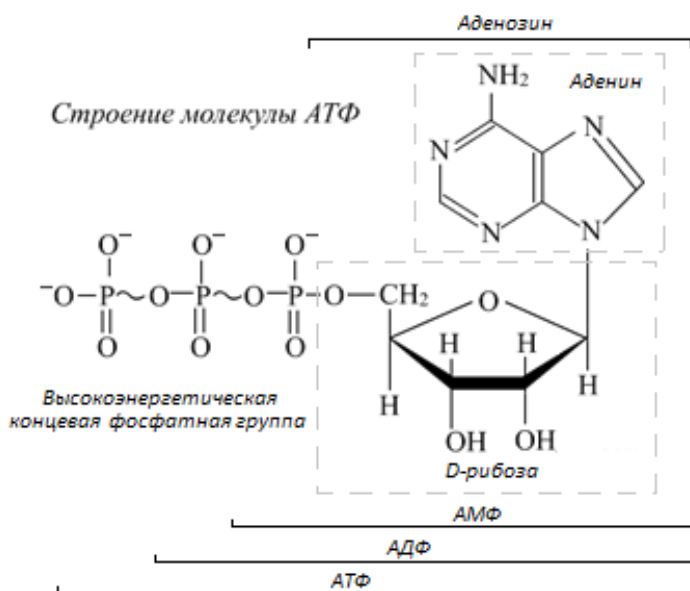
АТФ (Аденозинтрифосфорная кислота) принадлежит к бионеорганическим соединениям, так как состоит из органической части – аденозина и неорганической части – трёх связанных в цепь фосфатных групп. При $\text{pH} \geq 7,0$ АТФ существует в виде аниона ATP^{4-} , т.к. все фосфатные группы при этом значении водородного показателя ионизированы.

Гидролиз АТФ записывают в виде кислотно-основного равновесия:



$$\Delta G^\circ = -30,5 \text{ кДж/моль},$$

где ADP^{3-} - анион аденозидифосфата.



Как видно, гидролиз сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G^\circ = -30,5$ кДж/моль). Гидролиз может идти и дальше до образования аденозинмонофосфата (АМФ) и, наконец, до аденозина.

Освобождение значительной энергии при гидролизе дало основание ввести специальный термин для фосфоорганических веществ – макроэргические. Молекула АТФ содержит две высокоэнергетические (макроэргические) связи.

Энергия, освобождающаяся при реакциях гидролиза разных веществ, обычно невелика. Если она превышает 30 кДж/моль, то гидролизуемая связь называется высокоэнергетической. Энергия гидролиза АТФ в зависимости от локализации в клетке может меняться от 40 до 60 кДж/моль. В среднем её принято считать равной 50 кДж/моль.

Главный путь синтеза АТФ из АДФ – окислительное фосфорилирование. При этом АДФ фосфорилируется неорганическим фосфатом.:



Реакция энергетически сопряжена с переносом водорода с восстановленных коферментов на кислород. При этом переносе освобождается основная часть энергии окисляемых. Энергия синтеза воды из газообразных H_2 и O_2 составляет 230 кДж/моль. Практически столько же получается, если используется водород. Входящий в состав органических соединений. Энергетическое сопряжение реакций переноса водорода и синтеза АТФ происходит при участии митохондриальной мембраны и H^+ -АТФ-синтазы.

Другой путь синтеза АТФ из АДФ – субстратное фосфорилирование. В этом случае механизм сопряжения не требует участия мембран.

Сущность же гидролиза заключается в переносе фосфатных групп от соединений, которые при гидролизе выделяют больше энергии, чем АТФ, к фосфорилированным соединениям, выделяющим меньше свободной энергии при гидролизе, чем АТФ.

Следовательно, АТФ функционирует в клетках как промежуточный продукт, переносящий энергию и сопрягающий реакции, сопровождающиеся выделением и потреблением энергии, обеспечивающим круговорот энергии в клетке.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. 0,5 М растворы: CH_3COOH , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl , NaHCO_3 и NaHSO_3 .
2. 0,5 М растворы хлоридов или нитратов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} .
3. Твердые соли CH_3COONa , NH_4Cl .
4. Метилоранжевый, фенолфталеин, универсальный индикатор.
5. Штатив с пробирками
6. Колбы, бюретки, химические стаканы.
7. Спиртовки.

Опыт 1. Ионные равновесия в растворах

а) Ионные равновесия в растворах слабых кислот на примере уксусной кислоты

Налейте в две пробирки по 5 мл раствора уксусной кислоты и прибавьте в каждую по 2-3 капли раствора метилоранжевого. Обратите внимание на окраску обоих растворов. Затем в одну из пробирок добавьте сухой соли CH_3COONa , перемешайте до полного растворения и наблюдайте изменение окраски. Объясните, что при этом происходит. Напишите соответствующие ионные уравнения реакций.

б) Ионные равновесия в растворах слабых оснований на примере раствора аммиака

В пробирку налейте разбавленный раствор аммиака и добавьте 2-3 капли раствора фенолфталеина. Как изменился цвет раствора? Окрашенный раствор разделите на две части. Одну оставьте для сравнения, а в другую добавьте немного твердого хлорида аммония и хорошо размешайте. Объясните изменение цвета раствора.

Вывод:

Опыт 2. Амфотерные электролиты

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора алюминия сульфата. По каплям приливайте к нему раствор натрия гидроксида до образования осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Раствор с осадком разлейте в две пробирки: в одну из них прибавьте избыток раствора щелочи, в другую – кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнения протекающих в пробирках реакций. Объясните растворение амфотерных гидроксидов в щелочах и кислотах.

Вывод:

Опыт 3. Сравнение химической активности электролитов

а) Реакции, протекающие с образованием осадков.

С помощью таблицы растворимости (см. приложение) выберите, из числа имеющихся на рабочем столе, реактивы, которые можно использовать для осаждения ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} в виде каких-либо нерастворимых соединений. Проведите эти опыты. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Укажите цвета образующихся осадков.

б) Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ

В пробирку налейте раствор Na_2CO_3 и добавьте несколько капель HCl . Что наблюдается? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. При этом учтите, что в результате образуется нестойкая угольная кислота, разлагающаяся с образованием углекислого газа и воды.

Объясните причину, определяющую практическую необратимости данной реакции ионного обмена.

Вывод:

Опыт 4. Гидролитические равновесия в растворах солей. Реакция среды в растворах солей

а) С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH и рассчитайте концентрации ионов H^+ в 0,1 моль/л растворах солей: Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl . Объясните результаты наблюдений. Запишите ионные уравнения реакций гидролиза этих солей.

б) В две пробирки налейте по 2-3 мл раствора Na_2CO_3 и Na_2SO_3 одинаковой концентрации. С помощью универсального индикатора определите pH растворов. Какая соль гидролизуеться в большей степени? Почему? Составьте ионные уравнения гидролиза. Пользуясь значениями

соответствующих констант диссоциации кислот, рассчитайте степень гидролиза и pH растворов. Сопоставьте расчетные значения pH с практическими, определенными в опыте.

Вывод:

Опыт 5. Гидролитическое разложение соли

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора алюминия сульфата и прибавляйте по каплям раствор натрия карбоната до выпадения осадка. Наблюдайте выделение газа при смешении этих растворов. Какой газ выделяется? Каков состав образовавшегося осадка? Как это можно доказать? Объясните полученные результаты и напишите соответствующие ионные уравнения.

Вывод:

Опыт 6. Влияние температуры на смещение равновесия гидролиза

В пробирку с раствором натрия ацетата прилейте 1-2 капли фенолфталеина. Заметьте интенсивность окраски. Нагрейте пробирку с раствором, поместив ее в стакан с кипящей водой. Как меняется интенсивность окраски? Объясните полученный результат. Дайте немного остыть пробирке и охладите ее в холодной воде. Что происходит? Напишите ионное уравнение реакции и объясните наблюдаемое явление. Экзо- или эндотермической является реакция гидролиза ацетат-иона?

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Основные положения теории Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты.

3. Степень и константа диссоциации. Факторы, влияющие на степень и константу диссоциации.
4. Сформулируйте закон разведения Оствальда.
5. Что называют ионной силой раствора? Закон Дебая-Хюккеля.
6. Роль электролитов в процессах жизнедеятельности.
7. Процессы сольватации и гидратации. Сольволиз и гидролиз.
8. Гидролиз солей. Дайте определение гидролизу. Гидролиз с точки зрения протолитической теории.
9. Какие типы солей подвергаются гидролизу? Типы гидролиза.
10. Роль гидролиза биорганических соединений в процессах жизнедеятельности?
11. Напишите уравнение гидролиза АТФ. Какова роль этого процесса в организме человека?
12. Как выражается константа гидролиза для различных случаев гидролиза? Что называется константой гидролиза? От чего зависит константа гидролиза соли?
13. Как определяется степень гидролиза, факторы, влияющие на степень гидролиза.

Задачи и тесты:

1. Какая соль железа гидролизуется сильнее: FeCl_2 или FeCl_3 и почему?
2. Какие из приведенных солей подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите ориентировочное значение pH растворов этих солей ($\text{pH} > 7$, $\text{pH} < 7$, $\text{pH} \approx 7$).

- А) NaCl , CuSO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Б) K_2SO_4 , FeSO_4 , KNO_2 , Na_2HPO_4 .
- В) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Na_3AsO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Г) NaNO_3 , MnSO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$.

2. Допишите продукты гидролиза, учитывая, что это случай совместного гидролиза:

- А) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- Б) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- В) $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- Г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

4. Реакция среды раствора хлорида цинка ZnCl_2 :

- а) кислая;
- б) щелочная;
- в) нейтральная;
- г) слабощелочная.

5. При гидролизе каких солей, реакционная среда кислая?

- а) ZnCl_2 ;
- б) Na_2CO_3 ;
- в) NaNO_3 ;
- г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

6. Гидролиз какой соли необратим?

- а) CH_3COONa ;
- б) ZnCl_2 ;
- в) Al_2S_3 ;
- г) NH_4Cl .

7. Раствор какой соли имеет нейтральную среду?

- а) NaCl ;
- б) AgCN ;
- в) CuCl_2 ;
- г) NH_4NO_3 .

8. Раствор какой соли имеет щелочную среду?

- а) K_2SO_4 ;
- б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;
- в) K_2CO_3 ;
- г) CH_3COONa .

9. Na_2SO_4 – это соль образованная:

- а) сильным основанием и сильной кислотой;
- б) сильным основанием и слабой кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильной кислотой и слабым основанием.

10. Отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул, называют:

- а) степенью гидролиза;
- б) степенью диссоциации;
- в) степенью окисления;
- г) константой гидролиза.

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2007.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 2007

Тема 4. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель занятия: приобрести навыки в приготовлении буферных смесей с определенным значением pH; изучить свойства буферных растворов.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Определение и классификацию буферных систем.
- б) Основные буферные системы живых организмов.
- в) Определение буферной емкости.

Студент должен уметь:

- а) Объяснять механизм действия буферных смесей.
- б) Уметь выводить уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных смесей I и II типа.
- в) Готовить буферные системы с заданным значением pH.
- г) Практически определять буферную емкость смеси.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

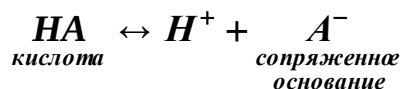
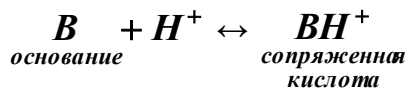
1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
3. Типы химического равновесия.
4. Понятие кислот и оснований.
5. Протолитическая теория кислот и оснований.

Теоретическая часть:

Значительную роль в поддержании постоянства pH биологических жидкостей, тканей и органов (кислотно-основного гомеостаза биосистем) и лабораторной диагностике играют буферные растворы.

Буферные растворы – это растворы, pH которых меняется незначительно при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

В водных буферных растворах основными компонентами являются донор и акцептор протонов, представляющие собой сопряженную кислотно-основную пару.



Сопряженные кислотно-основные пары B/BH^+ и A^-/HA называют буферными системами.

Буферные системы по составу бывают четырех типов:

1. Слабая кислота (донор протонов) и ее соль (акцептор протонов, сопряженное основание), образованная сильным основанием. Например, ацетатный буфер $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$.

2. Слабое основание (акцептор протонов) и его соль (донор протонов), образованная сильной кислотой. Например, аммиачный буфер $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

3. Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей. Например, карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 (область ее действия pH 9,3-11,3). Фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область ее действия pH 6,2-8,2). Эти солевые буферные системы можно отнести и к 1-му типу, так как одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислоты или белковые буферные системы.

Расчет pH буферных систем

Каждая из буферных смесей характеризуется определенной концентрацией водородных ионов, которую буферная система и стремится сохранять при добавлении кислот или щелочей.

Рассмотрим на примере ацетатной буферной смеси, что же определяет ее pH.



Из приведенной схемы видно, что в ацетатном буферном растворе концентрация водородных ионов будет зависеть от степени диссоциации молекул кислоты. Согласно закону действия масс константа диссоциации уксусной кислоты будет

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1)$$

Это равенство справедливо для раствора, в котором содержится только одна уксусная кислота. Добавление к раствору уксусной кислоты ацетата натрия подавляет ее диссоциацию (принцип Ле Шателье), в результате чего концентрацию молекул недиссоциированной CH_3COOH можно без больших погрешностей принять равной общей концентрации кислоты, т.е.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кислота}} \quad (2)$$

Учитывая, что соль CH_3COONa как сильный электролит в водном растворе диссоциирована полностью, можно принять, что общая концентрация аниона CH_3COO^- практически равна аналитической концентрации соли в данной буферной смеси, т.е.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соль}} \quad (3)$$

Подставляя значения (2) и (3) в уравнение константы диссоциации (1), получим:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{соль}}}$$

Взяв обратный логарифм от обеих частей этого уравнения и обозначив $-\lg[H^+]$ как pH, а $-\lg K_a$ как pK_a , получим следующее уравнение, которое характеризует зависимость кислотности буферного раствора от силы кислоты (K_a) и состава раствора соли ($C_{\text{соль}}$, $C_{\text{кислота}}$)

$$-\lg[H^+] = -pK_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кислота}}}$$

или

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кислота}}} \quad (4)$$

В общем случае для любого буфера уравнение (4) принимает следующий вид:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]}$$

и носит название **уравнения Гендерсона-Гассельбаха**.

Для щелочного буфера, каким является, например, аммиачный, соответственно будет:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}}$$

$$\text{и } pOH = pK_b - \lg \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}},$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}} \quad (5)$$

Из приведенных уравнений видно, что pH буферных смесей зависит от константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения концентрации компонентов буферных смесей.

Механизм буферного действия

При разбавлении буферных растворов концентрации обоих компонентов смеси уменьшаются в одинаковое число раз. Следовательно, исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха, величина pH буферных растворов при этом не должна изменяться.

Ацетатная буферная система

Рассмотрим механизм буферного действия:



При добавлении соляной кислоты к ацетатному буферу происходит взаимодействие с одним из компонентов смеси (CH_3COOH):



Как видно из уравнения (I), сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты (в данном случае HCl заменяется CH₃COOH). В соответствии с законом разведения Оствальда повышение концентрации уксусной кислоты понижает степень ее диссоциации, а в результате этого концентрация ионов H⁺ в буфере увеличивается незначительно.

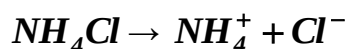
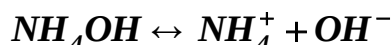
При добавлении к буферному раствору щелочи концентрация водородных ионов и pH изменяется также незначительно. Щелочь при этом будет реагировать с другим компонентом буфера (CH₃COOH) по реакции нейтрализации:



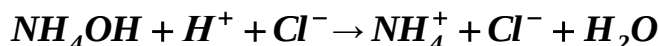
В результате этого добавленная щелочь заменяется эквивалентным количеством слабоосновной соли, в меньшей степени влияющей на реакцию среды, чем NaOH. Поскольку в результате этой реакции уксусная кислота расходуется, можно было бы ожидать значительного снижения содержания ионов H⁺. Однако вместо прореагировавших ионов кислоты H⁺ и CH₃COO⁻ за счет потенциальной кислотности образуются новые ионы H⁺ и CH₃COO⁻, и активная кислотность смеси (pH) почти не меняется.

Аммонийная буферная система

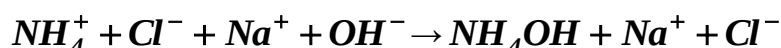
Этот буфер содержит слабое основание ($K = 1,87 \cdot 10^{-5}$) и его аммонийную соль, образованную сильной кислотой, которая диссоциирует полностью:



Механизм действия аммонийного буфера заключается в том, что при добавлении к буферу сильной кислоты происходит реакция нейтрализации и кислота заменяется эквивалентным количеством соли по уравнению



Щелочь, добавленная к буферу, взаимодействует с солью, в результате чего образуется слабое основание, и pH смеси мало изменяется:



Способность буферных систем стойко удерживать на определенном уровне концентрацию ионов водорода является ограниченной.

Величину, характеризующую способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называют **буферной емкостью системы**.

Мерой буферной емкости служит обычно количество сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо прибавлять к раствору буферной смеси, чтобы pH этого раствора изменилось на единицу.

Математически буферная емкость определяется следующим образом.

Буферная емкость по кислоте:

$$B_a = \frac{N_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{БР})}, \text{ моль/л}$$

Буферная емкость по щелочи:

$$B_b = \frac{N_{основ} \cdot V_{основ}}{\Delta pH \cdot V(БР)}, \text{ моль/л}$$

где $N_{кисл}$ и $N_{осн}$ – нормальные концентрации сильной кислоты и щелочи соответственно; $V_{кисл}$, $V_{основ}$, $V(БР)$ – соответственно объемы кислоты, основания и буферного раствора; ΔpH – изменение pH буферного раствора при добавлении сильной кислоты или щелочи.

В живом организме в результате метаболизма образуются большие количества кислых продуктов. Так, в организме человека за сутки образуется такое количество различных кислот, которое эквивалентно 20-30 л однонормальной сильной кислоты. Сохранение постоянства реакции внутри организма обеспечивается наличием в нем мощных буферных систем. В организме человека особенно большую роль играют белковый, гидрокарбонатный, гемоглобиновый и фосфатный буферы.

В плазме крови наиболее значимы гидрокарбонатная и белковая буферные системы, слабые буферные кислоты которых находятся в равновесии в основном с натриевыми солями этих кислот. В клеточном секторе преимущественное значение имеют фосфатная и белковая (в эритроцитах – гемоглобиновая) буферные системы, при этом буферные основания представлены в основном калийными солями фосфорной кислоты и белков.

Фосфатная буферная система. Биологическое значение

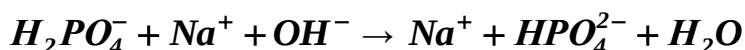
Этот буфер содержится как в крови, так и в клеточной жидкости других тканей, особенно почек. В клетках она представлена KH_2PO_4 и K_2HPO_4 , а в плазме крови и межклеточной жидкости NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

В зависимости от соотношения этих солей могут быть получены буферные смеси с различным значением pH, в основном от 5,90 до 7,80. Фосфатные буферные системы часто применяются в лабораторной практике, так как их значения pH соответствуют наиболее важным в физиологическом отношении значениям реакции среды.

Анион фосфорной кислоты, образующийся при диссоциации однозамещенного фосфата $H_2PO_4^-$ слабо диссоциирует ($K = 1,54 \cdot 10^{-7}$), а поэтому ведет себя как слабая кислота. Другой компонент фосфатного буфера – Na_2HPO_4 – диссоциирует почти полностью и представляет собой соль этой кислоты с сильным основанием:

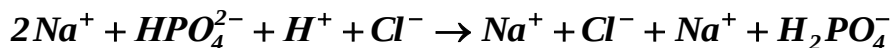


Механизм действия фосфатного буфера аналогичен действию ацетатного буфера. При добавлении щелочи к фосфатному буферу



произойдет уменьшение количества кислоты и увеличение количества соли. Буферное действие в данном случае будет заключаться в замещении сильного основания (щелочи) на двузамещеную соль.

При добавлении к буферу сильной кислоты



уменьшается количество соли, но увеличивается количество слабодиссоциированной кислот.

Буферное действие состоит в замещении сильной кислоты (HCl) слабой $H_2PO_4^-$.

Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез. В крови роль сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства гидрокарбонатного буфера.

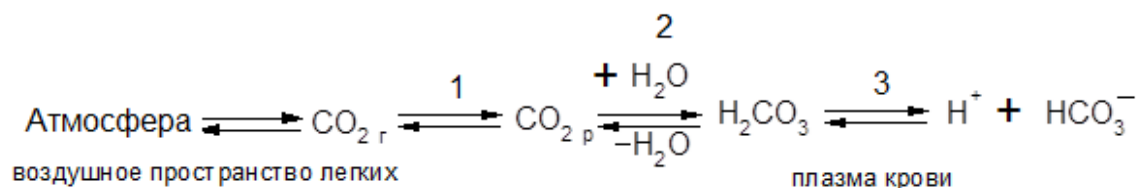
Гидрокарбонатная буферная система. Биологическое значение

Эта буферная система состоит из слабодиссоциированной угольной кислоты H_2CO_3 и ее соли $NaHCO_3$ (сопряженное основание), диссоциирующей практически полностью.

Особенность гидрокарбонатной буферной системы в том, что один из компонентов – угольная кислота H_2CO_3 образуется при взаимодействии растворенного в плазме CO_2 с водой:



Между CO_2 в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий:



Согласно цепочке равновесий содержание H_2CO_3 определяется концентрацией растворенного CO_2 , которая по закону Генри пропорциональна парциальному давлению CO_2 в газовой фазе: $[CO_2]_p = K_{\text{ГР}}(CO_2)$. Выражение Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера принимает вид:

$$pH = 6,36 + \lg C_{NaHCO_3} - \lg p_{CO_2},$$

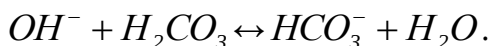
где 6,36 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации угольной кислоты $pK_a (H_2CO_3)$ с поправкой на константу Генри; $p (CO_2)$ – парциальное давление CO_2 в альвеолах легких.

Гидрокарбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буфер вблизи pH 7,4.

При поступлении в кровь кислот – доноров H^+ , гидрокарбонатный буфер взаимодействуя с HCO_3^- , смещает равновесие в сторону H_2CO_3 и приводит к выделению газообразного CO_2 , который выводится из организма в процессе дыхания через легкие:



При поступлении в кровь оснований – акцепторов H^+ – они связываются угольной кислотой, и равновесие смещается в сторону образования HCO_3^- :



В результате описанных процессов гидрокарбонатная система крови быстро приходит в равновесие с CO_2 в альвеолах и эффективно обеспечивает поддержание постоянства pH плазмы крови.

Вследствие того, что концентрация $NaHCO_3$ в крови значительно превышает концентрацию H_2CO_3 , буферная емкость этой системы будет значительно выше по кислоте. Иначе говоря, гидрокарбонатная буферная система особенно эффективно компенсирует действие веществ, увеличивающих кислотность крови. К числу таких веществ, прежде всего, относят молочную

кислоту HLac , избыток которой образуется в результате интенсивной физической нагрузки. Этот избыток нейтрализуется в следующей цепочке реакций:



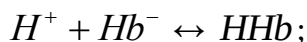
Таким образом, эффективно поддерживается нормальное значение рН крови при слабо выраженном сдвиге рН, обусловленным ацидозом.

В замкнутых помещениях часто испытывают удушье – нехватку кислорода, учащение дыхания. Однако удушье связано не столько с недостатком кислорода, сколько с избытком CO_2 .

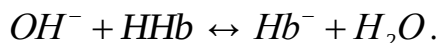
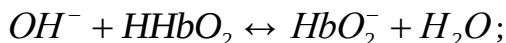
Гидрокарбонатный буфер является основной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей около 55% от всей буферной емкости крови. Гидрокарбонатный буфер содержится также в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

Гемоглобиновая буферная система

Гемоглобиновая буферная система является сложной буферной системой эритроцитов, которая включает в качестве донора протона две слабые кислоты: гемоглобин HHb и оксигемоглобин HHbO_2 . Роль акцептора протона играют сопряженные этим кислотам основания, т.е. их анионы Hb^- и Hb_2^- . Механизм буферного действия этой системы основан на следующих реакциях:



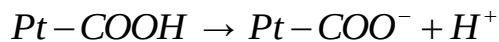
При добавлении кислот поглощать ионы H^+ в первую очередь будут анионы гемоглобина, которые имеют большое сродство к протону. При действии основания оксигемоглобин будет проявлять большую активность, чем гемоглобин:



Таким образом, гемоглобиновая система крови играет значительную роль сразу в нескольких важнейших физиологических процессах организма: дыхании, транспорте кислорода в ткани и поддержании постоянства рН внутри эритроцитов, а в конечном итоге – в крови. Эта система эффективно функционирует только в сочетании с другими буферными системами крови.

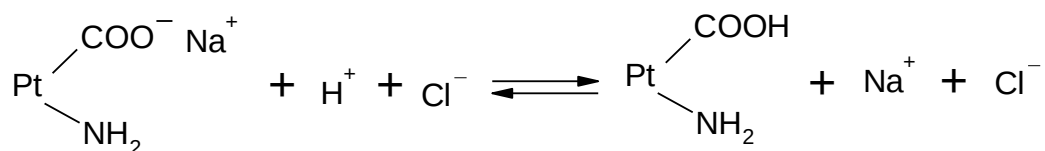
Белковая буферная система. Биологическое значение

Большое значение в поддержании постоянного рН внутри живых клеток имеет белковая буферная система. Белковый буфер представляет систему из протеина (Pt) и его соли, образованной сильным основанием. Компоненты этого буфера могут быть выражены как Pt-COOH – слабодиссоциированная белок-кислота и ее соль Pt-COONa :

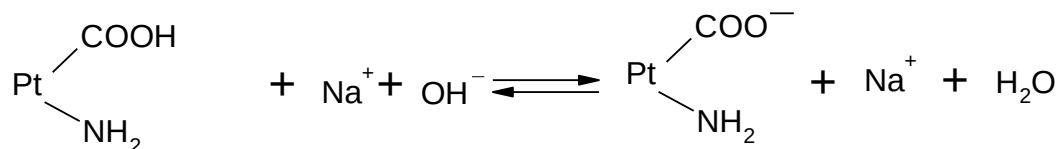


Эта буферная система будет действовать аналогично буферным смесям, рассмотренным ранее.

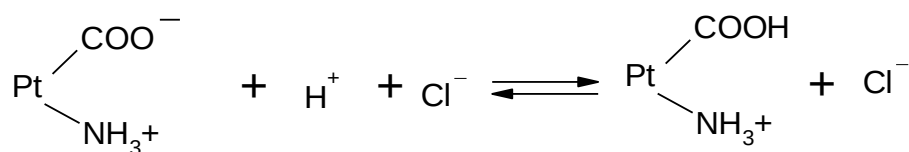
При увеличении концентрации ионов водорода соль белка будет реагировать с кислотами, образуя весьма слабо диссоциированную белок-кислоту и нейтральную соль по уравнению



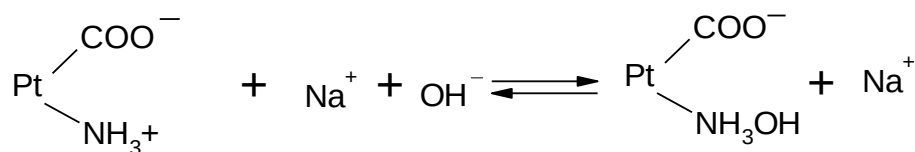
При взаимодействии же со щелочами в реакцию вступает белок-кислота и вместо сильного основания образуется слабоосновная соль:



Однако белки обладают также свойством амфотерности, так как в состав молекул белка входят некоторые кислые и основные соли группировки. Поэтому даже отдельная белковая молекула проявляет буферное действие, связывая кислоты и щелочи с образованием солей:



т.е. при добавлении сильной кислоты образуется слабокислая соль белка (солянокислый протеин). При добавлении щелочи образуется слабоосновная соль белка (протеинат натрия) по уравнению



Благодаря белкам все клетки и ткани организма обладают определенным буферным действием. В связи с этим попадающее, например, на кожу человека небольшое количество кислоты или щелочи довольно быстро оказывается нейтрализованным.

Алкалоз и ацидоз

Алкало́з (позднелат. *alkali* щелочь, от арабского *alquali* + *-osis*) - одна из форм нарушения кислотно-щелочного равновесия организма; характеризуется абсолютным или относительным избытком оснований, т.е. веществ, присоединяющих ионы водорода (протоны), по отношению к кислотам, отщепляющим их.

Алкалоз может быть компенсированным или некомпенсированным в зависимости от значения pH — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном алкалозе pH крови удерживается в пределах нормальных величин (7,35—7,45), отмечаются лишь сдвиги в буферных системах и физиологических регуляторных механизмах. При некомпенсированном алкалозе pH превышает 7,45, что обычно связано со значительным избытком оснований и недостаточностью физико-химических и физиологических механизмов регуляции кислотно-щелочного равновесия.

Ацидоз (от лат. *acidus* - кислый) - сдвиг кислотно-щелочного равновесия в организме в сторону относительного увеличения количества анионов кислот, характеризуется абсолютным или относительным избытком кислот, т.е. веществ, отдающих ионы водорода (протоны), по отношению к основаниям, присоединяющим их.

Ацидоз может быть компенсированным и некомпенсированным в зависимости от значения pH — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном ацидозе pH крови смещается к нижней границе

физиологической нормы (7,35). При более выраженном сдвиге в кислую сторону (рН менее 7,35) ацидоз считается некомпенсированным. Такой сдвиг обусловлен значительным избытком кислот и недостаточностью физико-химических и физиологических механизмов регуляции кислотно-щелочного равновесия.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,1 и 1 моль/л CH_3COOH ; 0,1 моль/л NaOH ; 0,9% NaCl ; 0,1 и 1 моль/л CH_3COONa ; 0,1 и 1 моль/л HCl .
2. Конические колбы вместимостью 50 мл.
3. Штатив с пробирками.
4. Бюретки – 3 шт., вместимостью 25мл.
5. Пипетки вместимостью 2 и 10 мл.
6. Раствор универсального индикатора или универсальная индикаторная бумага.
7. Цветные таблицы для определения рН по окраске универсального индикатора.

Опыт 1. Приготовление буферных смесей с различным значением рН

В три одинаковые пробирки налейте из бюретки растворы уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль/л) и натрия ацетата той же концентрации в объемах, указанных в таблице.

	Пробирка		
	№ 1	№ 2	№ 3
Объем раствора кислоты, мл	9	5	1
Объем раствора соли, мл	1	5	9
Соотношение [кислота]:[соль]	9:1	1:1	1:9
Значение рН, найденное в опыте			
Значение рН вычисленное			

Прибавьте к каждому раствору по 3 капли раствора универсального индикатора. Сравните окраску растворов с окраской в специальной цветовой таблице, прилагаемой к универсальному индикатору, при различных значениях рН. Запишите в таблицу значения рН для каждого из растворов. Рассчитайте рН и также запишите их в таблицу. Сравните действительные значения рН растворов с расчетными. Растворы сохраните для проведения следующих опытов.

При отсутствии раствора универсального индикатора используйте универсальную индикаторную бумагу.

Вывод:

Опыт 2. Влияние разбавления на pH буферной смеси

Возьмите две чистые пробирки и отберите и в них из пробирки № 2 пипеткой 1,0 и 2,0 мл буферного раствора. Разбавьте отобранные растворы водой в 10 и 5 раз соответственно. Прибавьте в разбавленные растворы по 3 капли раствора универсального индикатора.

Сравните окраску в этих пробирках с окраской исходного раствора и с окраской в цветной таблице для универсального индикатора.

Изменяется ли pH при разведении буферного раствора.

Вывод:

Опыт 3. Действие на буферные растворы кислот и щелочей

Возьмите 3 чистые пробирки. В одну из них отберите пипеткой 5 мл буфера, приготовленного в опыте 1 в пробирке № 3. В другую чистую пробирку налейте 5 мл дистиллированной воды, в 3-ю – 5 мл 0,9 %-ного раствора NaCl. В пробирки с водой и NaCl прибавьте по 3 капли универсального индикатора.

Для записи результатов наблюдений составьте таблицу по форме:

Пробирка	Содержимое	Значение pH		
		Исходное	После прибавления HCl	
			0,01 моль/л	0,1 моль/л
1	Ацетатный буфер			
2	Вода			
3	Раствор NaCl			

Запишите в таблицу исходные значения pH растворов, определенные по окраске универсального индикатора. Прибавьте в пробирки по 1,00 мл раствора HCl ($c = 0,01$ моль/л). Как изменяется окраска растворов в пробирках? Запишите новые значения pH растворов. Затем прибавьте в эти же пробирки по 1,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl. Что наблюдаете? Запишите также полученные значения pH растворов.

Проделайте опыт, аналогичный опыту 3 с той лишь разницей, что в качестве исследуемого ацетатного буфера используйте буферный раствор, приготовленный в опыте 1 в пробирке № 1.

К 5 мл буфера, воды и раствора NaCl прибавляйте по 1,0 мл растворов NaOH вначале с концентрацией 0,01 моль/л, а затем с концентрацией 0,1 моль/л. Наблюдения опыта запишите в таблицу, по форме напоминающую предыдущую.

Пробирка	Содержимое	Значение pH		
		Исходное	После прибавления NaOH	
			0,01 моль/л	0,1 моль/л
1	Ацетатный буфер			
2	Вода			
3	Раствор NaCl			

Сформулируйте выводы из опыта, основанные на наблюдениях.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

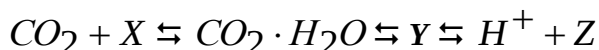
Контрольные вопросы:

1. Что называют буферными растворами?
2. Чем обусловлено буферное действие с точки зрения протонной теории?
3. Классификация кислотно-основных буферных систем. Какие типы буферных систем известны?
4. Расчет pH буферных систем. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха.
5. От чего зависит pH буферной системы?
6. Что называется буферной емкостью системы? От чего зависит буферная емкость системы?
7. Объясните, почему большинство буферных систем организма имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию.
8. Патологические явления: ацидоз и алкалоз.
9. Какое химическое равновесие поддерживают в организме буферные системы?
10. Какая буферная система вносит максимальный относительный вклад в поддержание протолитического гомеостаза во внутренней среде эритроцитов?

Выполнить задачи и упражнения:

1. Какая реакция будет происходить при добавлении соляной кислоты и щелочи к бикарбонатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
2. Какая реакция будет происходить при разбавлении фосфатного буфера? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.

3. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к фосфатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
4. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к ацетатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
5. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к аммонийному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
6. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к белковому буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
7. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к гемоглобиновому буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
8. Определите X, Y, Z в равновесной системе



Как называется буферная система, в которой протекает данная цепочка превращений?

Тестовые задания:

1. Какие компоненты входят в состав буферных растворов?
 - а) сильная кислота и сильное основание
 - б) слабая кислота и слабое основание
 - в) слабая кислота и её соль с сильным основанием
 - г) слабое основание и его соль с сильной кислотой
2. Какие растворы называют буферными?
 - а) растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление
 - б) растворы, сохраняющие рН примерно постоянным при добавлении кислоты, щелочи или разбавлении
 - в) растворы, содержащие кислотно-основную сопряженную пару
 - г) растворы, имеющие одинаковые температуры кипения и замерзания
3. В основе действия буферных систем лежит реакция:
 - а) окисления-восстановления
 - б) комплексообразования
 - в) нейтрализации
 - г) гидролиза
4. Укажите, при смешивании, каких растворов может образоваться система, обладающая буферным действием:
 - а) $NaH_2SO_3 + NaCl$
 - б) $NaHSO_3 + H_2SO_3$
 - в) $Na_2SO_4 + Na_2SO_3$
 - г) $Na_2SO_3 + NaOH$
 - д) $NaHSO_4 + H_2SO_4$
5. Перечислите основные буферные системы живого организма:
 - а) ...
 - б) ...
 - в) ...
 - г) ...
6. Кислотно-основное равновесие в плазме крови обеспечивается следующими буферными системами:
 - а) гемоглобиновая

- б) ацетатная
- в) гидрокарбонатная
- г) белковая
- д) гидрофосфатная
- е) аммонийная

7. Буферные системы эритроцитов это:

- а) гемоглобиновая
- б) ацетатная
- в) гидрокарбонатная
- г) белковая
- д) гидрофосфатная
- е) аммонийная

8. Какой из факторов сильнее влияет на величину рН буфера?

- а) соотношение концентраций компонентов
- б) величина pK_a или pK_b
- в) концентрация акцептора протонов
- г) концентрация донора протонов

9. Выберите те утверждения, которые верно описывают биологическую роль бикарбонатной буферной системы:

- а) при избытке CO_2 , растворенного в плазме крови наблюдается ацидоз
- б) при избытке CO_2 , растворенного в плазме крови наблюдается алкалоз
- в) буферная емкость бикарбонатной буферной системы выше по кислоте, чем по щелочи
- г) буферная емкость бикарбонатной буферной системы выше по щелочи, чем по кислоте
- д) бикарбонатная буферная система является эффективным физиологическим буфером вблизи рН, равным 7,4
- е) бикарбонатная буферная система наиболее значима в плазме крови
- ж) бикарбонатная буферная система имеет преимущественное значение в клеточном секторе

10. Выберите те утверждения, которые верно описывают биологическую роль фосфатной буферной системы:

- а) Фосфатная буферная система имеет преимущественное значение в клеточном секторе
- б) Фосфатная буферная система наиболее значима в плазме крови
- в) Буферные основания представлены в основном калийными солями фосфорной кислоты
- г) В крови роль фосфатного буфера сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства бикарбонатного буфера
- д) В крови роль фосфатного буфера сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства белкового буфера
- е) Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 1993.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 1993.

3. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. Учебник для мед. ин-ов. «Высшая школа», 1975.

Тема 5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Цель занятия: рассмотреть основные понятия, характеристики, классификацию комплексных соединений. Ознакомиться с механизмом связи и равновесными процессами в реакциях комплексообразования. Усвоить количественные характеристики комплексообразования.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Основные положения координационной теории Вернера.
- Понятия о внутренней и внешней сферах комплексных соединений, центральном ионе, лигандах, дентатности лиганда, хелатных и полиядерных комплексных соединениях.
- Роль биок комплексов металлов в живых организмах.
- Примеры важнейших биок комплексов, в которых d-элементы выполняют роль комплексообразователей.
- Катионы железа, меди, цинка, кобальта как важнейшие комплексообразователи

Студент должен уметь:

- Определять степень окисления иона-комплексообразователя.
- Определять координационное число комплексных соединений.
- Писать уравнения реакций первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений.
- Писать уравнения реакций с участием комплексных соединений.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- Общая характеристика d-элементов. Наиболее устойчивые степени окисления катионов d-элементов.
- Какие особенности электронных структур определяют различие химических свойств s- и p-элементов?
- Понятие о гибридизации орбиталей, типы гибридизации.
- Что такое двойная соль и чем она отличается от комплексного соединения?
- Донорно-акцепторный механизм химической связи.

Теоретическая часть

Строение комплексов можно объяснить с позиции **координационной теории А. Вернера** (1893 г.) За эту работу в 1913 году он был удостоен Нобелевской премии.

Основные положения теории легли в основу современных представлений о структуре комплексов. Их можно сформулировать следующим образом:

1. Координационные соединения имеют центрическое строение. Атом или ион занимающий центральное положение в комплексе называется **центральным атомом (ЦА)**.

В качестве комплексообразователя (центрального атома) в подавляющем большинстве случаев выступает металл, чаще всего d-элемент:

Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Hg, Ni, Pd, Pt, Co, Fe, Mn, Cr, Mo и др.

$K_3[Fe(CN)_6]$ - красная кровяная соль; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - соль Тассера

Координационные соединения s- и p-металлов также возможны, но склонность у них к комплексообразованию резко падает:

Al, Be, Mg, Ca, Ba, Cs, Rb, K, Na, Li

$[Ca(H_2O)_6]Cl_2$;

$[Ca(H_2O)_2SO_4]$ - гипс

$[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ - алюмокалиевые квасцы

Еще гораздо реже в качестве ЦА может выступать атом неметалла: O, N, S, I и др.

2. Вокруг центрального атома группируются остальные молекулярные или атомные частицы. Ионы или молекулы непосредственно связанные с ЦА, называются **лигандами**. Центральный атом и лиганды в совокупности образуют внутреннюю координационную сферу соединения. Внутреннюю координационную сферу принято выделять квадратными скобками.

3. Заряд координационной сферы (комплекса) равен алгебраической сумме зарядов частиц, образующий комплекс.

По заряду комплексные частицы могут быть катионами, анионами, а также нейтральными молекулами.

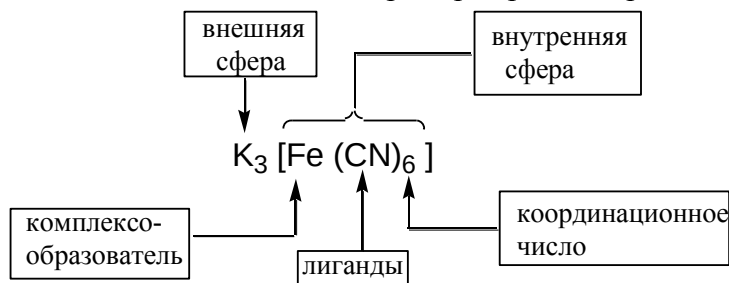
4. Совокупность ионов и молекул, не связанных с ЦА, образует внешнюю сферу. Связь между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет сил невалентного взаимодействия (электростатическое притяжение, водородные связи, силы межмолекулярного взаимодействия).

Комплексные соединения, включающие такие частицы, могут относиться к различным классам химических веществ (кислотам, основаниям, солям).

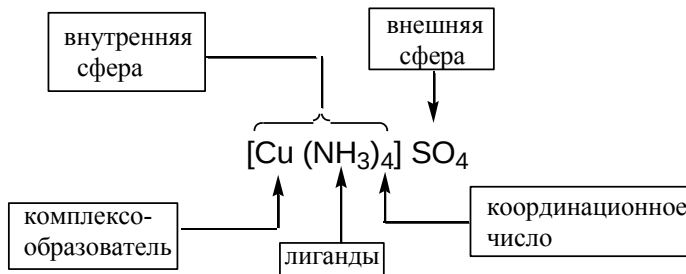
Примеры: $(\text{H}_3\text{O})[\text{AuCl}_4]$ – кислота, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – основание, NH_4Cl и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – соли.

Вокруг комплексообразователя координируются анионы или нейтральные молекулы – **лиганды** (от лат. *ligare* – связывать). Комплексообразователь связан с лигандами ковалентными связями. Лиганд занимает около центрального атома **координационное место** (позицию). Число координированных вокруг комплексообразователя лигандов (которые занимают одно координационное место) называют **координационным числом (КЧ)**. Совокупность иона металла и окружающих его лигандов называется **внутренней сферой комплекса**. Внутренняя сфера комплекса в формуле соединения заключается в квадратные скобки. Атомы или ионы, которые не входят во внутреннюю сферу комплекса образуют **внешнюю сферу**.

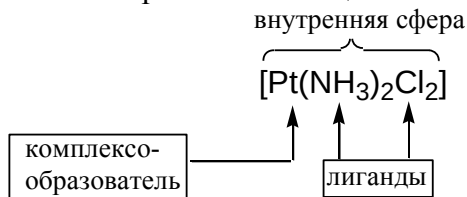
Рассмотрим приведенные выше положения на примере красной кровяной соли:



Комплексным может быть не только анион, но и катион:



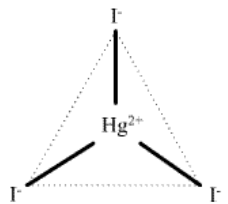
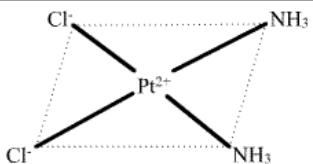
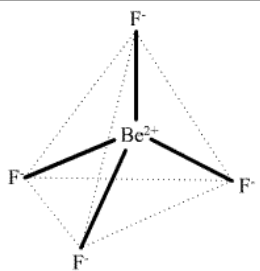
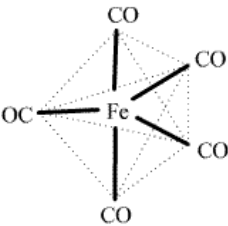
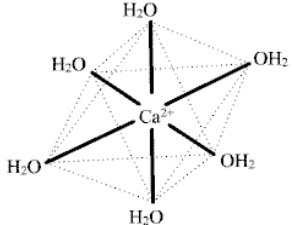
Комплексной может быть также нейтральная частица:



В последнем случае в комплексном соединении нет внешней сферы, а координационное число платины – 4.

Каждая молекула обладает определенным набором операций симметрии, т.е. таких перемещений в пространстве, в результате которых полученная конфигурация атомов неотличима от исходной. Комплексы чаще имеют октаэдрическую, тетраэдрическую или плоскую конфигурацию, отличающиеся определенным набором элементов симметрии. Образование той или иной конфигурации определяется свойствами центрального атома и лигандов. От симметрии зависят оптические и магнитные свойства комплексов.

Геометрические формы комплексных соединений

КЧ	Название полиэдра	Структура	Примеры
2	Линейная	$\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{Ag}^+ \text{---} \text{NH}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ - гидроксид диамминсеребра (I) $\text{K}[\text{CuCl}_2]$ - дихлорокупрат (I) натрия
3	Плоский треугольник		$\text{Na}[\text{HgI}_3]$ - трийодомеркурат (II) натрия
4	Плоский квадрат		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - дихлородиамминплатина (II) $\text{H}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ - тетрацианоникелат (II) водорода $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ - тетрацианоаурат (III) калия
4	Тетраэдр		$(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ - тетрафторбериллат (II) аммония $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ - тетрагидроксоцинкат (II) бария
5	Тригональная бипирамида		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - пентакарбонилжелезо(0)
6	Октаэдр		$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ - хлорид гексааквакальция $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (II) калия $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ - хлорид гексаамминкобальта (III)

В зависимости от скорости реакций комплексообразования (скорость обмена лигандов) различают *лабильные и инертные комплексы*. В лабильных комплексах процессы обмена протекают быстро. Для инертных комплексов характерно медленное протекание процесса замещения лигандов. Образование лабильных комплексов характерно для меди, свинца, кадмия, никеля, цинка, кобальта (II), серебра, висмута, а также для некоторых комплексов железа (II) и

железа (III). Комплексы хрома (III), кобальта (III) и платины (IV) обычно инертны. Инертны также цианидные комплексы железа $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Существуют лиганды, которые занимают не одно, а два и более координационных мест. Число связей, образуемых лигандом с комплексообразователем называют **координационной емкостью** или **дентатностью лиганда** (от лат. *dentatus* – зубчатый). Монодентатные лиганды образуют только одну связь с комплексообразователем и занимают одно координационное место (H_2O , OH^- , NH_3 , CN^- , Cl^- и т.д.). Бидентатные лиганды образуют две связи с комплексообразователем и занимают два координационных места (например, диметилглиоксим). Существуют тридентатные, тетрадентатные и т.д. лиганды.

Заряды комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Заряд $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ определяется по сумме зарядов ионов: $(2+) + (6-) = 4-$.

Если в молекуле в качестве лиганда имеются нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Например, заряд иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ является равным заряду Cu^{2+} иона, т. е. комплексообразователя.

Заряд комплекса можно также определить по составу внешней сферы, после чего, найдя заряд комплексного иона, легко определить степень окисления комплексообразователя. Например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заряд внешней сферы равен $4+$, следовательно, внутренняя сфера имеет заряд $4-$. Соединение в целом электронейтрально. Заряд иона CN^- равен -1 , во внутренней сфере имеется 6 ионов CN^- , следовательно комплексообразователь должен иметь заряд, равный $2+$.

Номенклатура комплексных соединений

При составлении названия комплексного соединения его формула прочитывается справа налево. Рассмотрим конкретные примеры:

Анионные комплексы	Катионные комплексы
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат(III) калия	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ сульфат тетраамминмеди(II)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоалюминат натрия	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ хлорид гексааквахрома(III)
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат(III) натрия	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ гидроксид диамминсеребра(I)

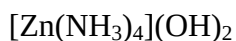
Названия комплексных соединений строятся в соответствии с определёнными правилами. Сначала называют лиганды, а затем комплексообразователь. Если комплекс смешанно-лигандный, то первыми называют отрицательно заряженные лиганды, а затем нейтральные. После этого называют атом металла-комплексообразователя, указывая после названия металла его степень окисления римскими цифрами в круглых скобках. Наличие 2-х или более одинаковых монодентатных лигандов отражают при помощи приставок – греческих числительных: ди- (2); три- (3); тетра- (4) и т.д. Если лиганд полидентатный, то используются приставки бис- (2); трис- (3) и т.д. Большинство соединений, используемых как лиганды, сохраняют свои обычные названия. Однако некоторые получают другие названия: NH_3 – амин; H_2O – акво; CO – карбонил; NO – нитрозил. К названиям анионных лигандов добавляют суффикс о – OH^- - гидроксо; CN^- – циано и т.д.

В анионных комплексах металл называют в латинской транскрипции с заменой суффикса *um* на *am*. В случае катионных и нейтральных комплексов металл называют в русской транскрипции в родительном и именительном падежах соответственно:

Катионные:

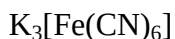


диамминсеребра (I) нитрат



тетраамминцинк (II) гидроксид

Анионные:



гексацианоферрат (III) калия



гексахлороплатинат (IV) калия

Нейтральные:



дихлородиамминплатина (II)



пентакарбонилжелезо (0)

Химическая связь в комплексных соединениях

Во внутренней сфере комплексного соединения связь между комплексообразователем и лигандами ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Ион или атом-комплексообразователь является акцептором, а лиганды являются донорами электронных пар.

В атомах или ионах *d*- и *f*-элементов имеется достаточное количество вакантных атомных орбиталей на валентном уровне, поэтому в роли комплексообразователей выступают чаще всего именно эти частицы. Тем не менее, в роли комплексообразователей могут выступать и ионы *p*-элементов, а иногда и *s*-элементов IIА группы.

Комплексообразователь – это атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляет вакантные атомные орбитали, и занимает центральное положение в комплексном соединении.

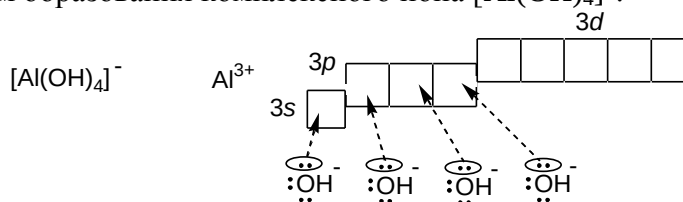
Лиганды – молекулы и ионы, являющиеся донорами электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем.

В роли лигандов выступают ионы или молекулы, в которых содержатся неподеленные электронные пары или достаточно подвижные π -электронные пары.

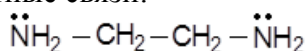
Анионы - лиганды: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_2^- , CN^- , CNS^- и т.д.

Молекулы – лиганды: H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и т.д.

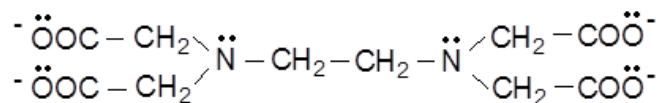
Рассмотрим механизм образования комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Бидентатные лиганды являются донорами двух электронных пар, образуя с комплексообразователем две ковалентные связи:



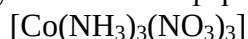
Примером шестидентатного лиганда является тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химические связи с комплексообразователем через разные свои атомы. Такие лиганды называются **амбидентатными**. Например, это ионы NCS^- , CN^- , NO_2^- . Тиоцианатный анион может, в зависимости от природы комплексообразователя, связываться с ним или через атом азота $\text{M} \leftarrow \text{NCS}$, или через атом серы $\text{M} \leftarrow \text{SCN}$.

Диссоциация комплексов в водных растворах

Комплексные соединения - неэлектролиты в водных растворах диссоциации не подвергаются. У них отсутствует внешняя сфера комплекса, например:



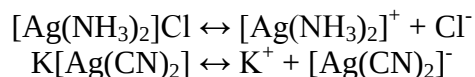
дихлородиамминоцинк

тринитротриаминокобальт

дихлородиамминоплатина

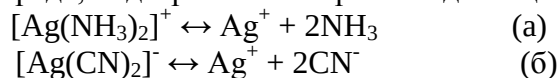
В водной среде такие молекулы гидратируются как единое соединение.

Комплексные соединения - электролиты при диссоциации в водных растворах образуют комплексные ионы:



Такая диссоциация протекает полностью, ионы гидратируются.

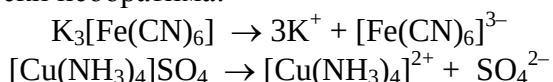
Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются вторичной диссоциации:



Однако эта диссоциация обычно протекает в незначительной степени.

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

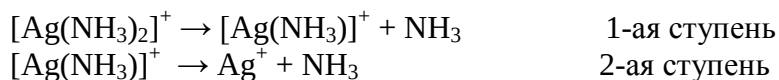
Первичная диссоциация комплексного соединения - это его распад на комплексный ион, образованный внутренней сферой и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений обусловлена разрывом ионной связи между внутренней и внешней сферами, она практически необратима:



Образующийся комплексный ион ведет себя как целая самостоятельная частица с характерными для нее свойствами.

Вторичная диссоциация комплексного соединения - это распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты.

Так как при этом разрушаются не ионные, а ковалентные связи комплексообразователя с лигандами, этот процесс затруднен и обратим. Он происходит ступенчато:



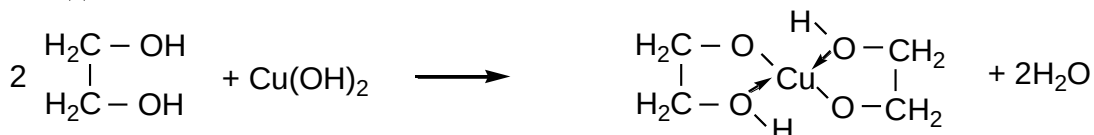
Вторичная диссоциация характеризуется константой равновесия, причем для каждой из стадий можно вычислить свою константу. Для количественной оценки устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную ее диссоциацию. Эту константу называют **константой нестойкости комплекса** $K_{\text{нест}}$. В соответствии с законом действующих масс для приведенного нами выше примера диссоциации иона диамминсеребра выражение для константы нестойкости принимает вид:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Чем ниже $K_{\text{нест}}$, тем прочнее и стабильнее внутренняя сфера комплексного соединения, тем в меньшей мере происходит вторичная диссоциация комплексного соединения в растворе.

Хелатные комплексы

Полидентатные лиганды, благодаря наличию в них двух и более электронодонорных центров, способны образовывать несколько связей с ионами-комплексообразователями. При этом образуется устойчивая циклическая структура. Например, в результате взаимодействия этиленгликоля со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) образуется комплексное соединение меди:



Ион комплексообразователя в таких соединениях оказывается как бы «захваченным в клешни» полидентатного лиганда, поэтому такие соединения получили название *хелатных* от греч. *chēlē* - клешня.

Хелатные комплексные соединения – соединения, в которых комплексообразователи связаны с полидентатными лигандами, причем атом или ион-комплексообразователь является компонентом циклической структуры.

Лиганды, образующие хелатные циклы, называются **хелатообразующими (хелатирующими)**.

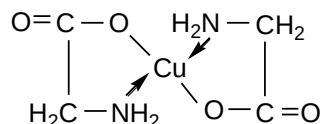
Хелатирующие реагенты содержат два типа электронодонорных центров:

А – группы, содержащие подвижный атом водорода, например, -COOH, -OH, -SO₃H и т.д., при их координации к иону-комплексообразователю возможно замещение протона;

Б – нейтральные электронодонорные группы, например, -NH₂ и т.д.

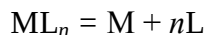
Внутрикомплексные соединения (ВКС) – координационные соединения металлов с бидентатными лигандами, связанными с одним и тем же атомом металла-комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних хелатных циклов. ВКС не содержат внешнесферных ионов и не являются электролитами.

ВКС является, например, глицинат меди(II):



Устойчивость комплексных соединений

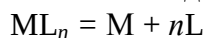
Реакция диссоциации комплекса в общем виде



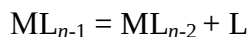
характеризуется полной истинной термодинамической константой равновесия – константой нестойкости, константой неустойчивости или константой диссоциации комплекса K_n :

$$K_n = \frac{a(M) a(L)^n}{a(ML_n)}$$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости:

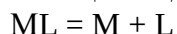


$$K_{n,n} = \frac{1}{\beta_n} = \frac{a(ML_{n-1}) a(L)^n}{a(ML_n)}$$



$$K_{n,n-1} = \frac{1}{\beta_{n-1}} = \frac{a(ML_{n-2}) a(L)}{a(ML_{n-1})}$$

В общем виде:



$$K_{n,1} = \frac{1}{\beta_1} = \frac{a(M) a(L)}{a(ML)}$$

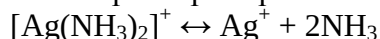
Константа устойчивости есть величина обратная константе нестойкости:

$$\beta = 1/K_n$$

Произведение всех ступенчатых констант настойкости равно полной константе нестойкости комплекса:

$$K_{H,1} K_{H,2} \cdots K_{H,n} = K_H$$

Рассмотрим пример:



Применяя закон действующих масс к обратимым реакциям (а) и (б) получаем:

$$K_p(a) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = K_{H[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

По значениям констант образования могут быть вычислены равновесные концентрации как свободного металла, так и любой его комплексной формы при известной концентрации лиганда и заданном значении рН раствора.

Устойчивость комплексов зависит от электронной конфигурации металла и донорно-акцепторных свойств лигандов. От этих факторов зависит величина энергии связи между центральным атомом и лигандом, а также структура соединения. Устойчивость комплексов, как правило, увеличивается при усилении основных свойств лигандов: чем больше радиус иона и его отрицательный заряд, тем больше электронодонорная способность иона. Так, для анионных лигандов большое значение имеют факторы, определяющие их донорные свойства, т.е. размер ионов и их заряд. Основность нейтральных молекул определяется их размером, дипольным моментом и способностью к поляризации.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы солей катионов: Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} .
2. Разбавленный и концентрированный раствор аммиака.
3. Растворы калия гексацианоферратов (III) и (II).
4. Штатив с микропробирками.
5. Часовые или предметные стекла.
6. Стекланные палочки, железные канцелярские скрепки.
7. Газовая горелка.
8. Тигель.
9. Микроскоп.

Опыт 1. Образование и диссоциация соединений с комплексным анионом

а) К 1-2 мл раствора нитрата ртути (II) (сильный яд) добавлять по каплям разбавленный раствор KI до образования осадка HgI_2 . Затем прилить избыток раствора KI до растворения осадка. Написать уравнения реакций и координационную формулу полученного комплексного соединения, учитывая, что координационное число Hg^{2+} равно четырем.

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

б) В пробирку с 2-3 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавлять по каплям 0,5 н. раствор KI до выпадения осадка BiI_3 . Затем добавить еще несколько капель раствора KI до растворения выпавшего осадка. Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Написать уравнения реакций образования комплексного соединения и его координационную формулу, учитывая, что координационное число Bi^{3+} равно четырем.

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона

Опыт 2. Различие между простыми и комплексными ионами железа (III)

а) К 1-2 мл раствора FeCl_3 прилить немного раствора KSCN . Написать уравнение реакции. Эта реакция характерна для иона Fe^{3+} и применяется для его обнаружения.

б) Доказать, обнаруживается ли ион Fe^{3+} в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, проделав характерную реакцию, как в опыте 2 А.

Для комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дать название, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

в) Налить в одну пробирку немного раствора FeCl_3 , а в другую — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавить в каждую из них одинаковый объем раствора FeSO_4 . Объяснить отсутствие изменений в первой пробирке и образование во второй осадка так называемой турбулевой сини $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

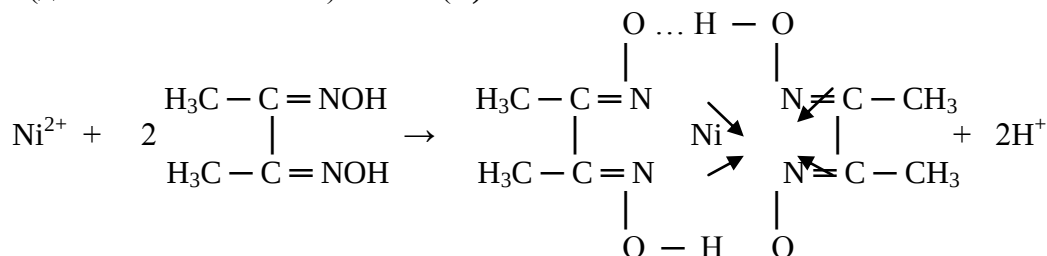
Реакция образования турбулевой сини является характерной для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Опыт 3. Образование комплексного диметилглиоксима с ионами Fe^{2+} и Ni^{2+}

а) Поместите в пробирку 1-2 капли раствора соли железа (II), затем прибавьте 2-3 капли раствора NH_3 и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. При этом образуется растворимый комплекс бис(диметилглиоксимато) железо (II) розово-красного цвета.

б) Поместите в пробирку 2-3 капли раствора соли никеля, прибавьте 3-5 капель раствора NH_3 и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Что образуется? Запишите наблюдения.

Эту же реакцию можно провести как капельную. Для этого поместите на фильтровальную бумагу 1 каплю раствора соли никеля и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Смоченную бумагу обработайте парами аммиака над фарфоровой чашкой. При достаточном насыщении аммиаком на бумаге в присутствии никеля образуется красное пятно – осадок бис(диметилглиоксимато)никеля (II):

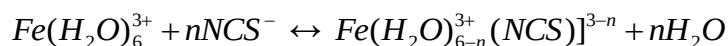


Если присутствует мешающий проведению реакции Fe^{2+} , его предварительно окисляют H_2O_2 до Fe^{3+} .

Вывод:

Опыт 4. Получение тиоцианатных комплексов железа (III) и кобальта (II)

Ионы Fe^{3+} с тиоцианат-ионами образуют железа (III) тиоцианат:



Состав образующегося комплекса непостоянен и в зависимости от концентрации Fe^{3+} и NCS^- может колебаться от $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_6]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Реакция может быть использована для количественного определения колориметрическим (визуальным) методом.

Кобальт (II) образует с тиоцианат-ионами комплекс сине-голубого цвета, экстрагирующийся в слой амилового спирта.

а) К 2-3 каплям раствора соли железа (III) прибавьте 2-3 капли раствора калия (или аммония) тиоцианата. Запишите наблюдения.

б) Поместите в пробирку 3 капли соли кобальта (II) и прибавьте несколько кристалликов NH_4NCS . Что наблюдаете? К полученному раствору прибавьте несколько капель смеси этилового эфира и амилового спирта и содержимое пробирки взболтайте. Запишите наблюдения.

в) На фильтровальную бумагу поместите 1 каплю раствора NH_4NCS , а затем 1 каплю раствора соли кобальта (II). Бумагу выдержите в парах аммиака и подсушите над пламенем горелки. Периферическая часть пятна должна быть окрашена в синий цвет. Опишите и зарисуйте наблюдаемое явление. Этой реакцией кобальт можно обнаружить в присутствии всех катионов.

Опыт 5. Диссоциация двойной соли

Доказать наличие ионов NH_4^+ , Fe^{3+} и SO_4^{2-} в растворе железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, проделав для них характерные реакции с помощью растворов щелочи, KSCN и BaCl_2 .

Написать ионные уравнения реакций. Составить уравнение электролитической диссоциации железоаммонийных квасцов.

В чем состоит сходство и различие между двойными солями и другими комплексными соединениями?

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Какие соединения называются координационными? Приведите примеры.
2. Классификация координационных соединений.
3. Природа химической связи в комплексных соединениях.
4. Как рассчитывается общая и ступенчатая константы нестойкости (устойчивости)?
5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Дайте определение понятий- комплексообразователь и лиганд.
7. Что означает понятие дентатности лигандов?
8. Какие комплексные соединения являются хелатными?
9. Какие биологически важные комплексы вы знаете?
10. Конформационные состояния комплексных ионов.

Выполнить задачи и упражнения:

1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.
2. Какая гибридизация проявляется при образовании комплексных ионов $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$? Каково пространственное строение этих комплексных ионов?
3. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение реакции между $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, протекающей с образованием осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
4. Составьте формулы следующих комплексных соединений:
 - а) сульфат тетраамминдиаквахрома (III)
 - б) тетракарбонил никель (0)
 - в) тетрахлородигидроксоплатинат (IV) калия
 - г) хлорид тетраамминцинка (II)
 - д) дисульфатобериллиат калия (II)
 - е) тетрахлородигидроксопаладат (IV) калия
5. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

Тестовые задания:

1. Укажите металл-комплексообразователь в комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:
 - а) Cl^-
 - б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

- в) Ag^+
- г) NH_3

2. Укажите координационное число центрального атома в комплексе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- а) 3
- б) 4
- в) 5
- г) 6

3. Какова формула соединений с комплексообразователем Cr^{III} (КЧ 6), лигандами OH^- , H_2O и внешней сферой Cl^-

- а) $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$
- б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$
- в) $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]\text{Cl}$

4. Укажите внутреннюю сферу комплекса $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:

- а) Cu^{2+}
- б) Na^+
- в) $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$
- г) NO_2^-

5. Дентатность-это:

- а) число связей между комплексообразователем и лигандами;
- б) число электронодонорных атомов в лиганде;
- в) число электронодонорных атомов в комплексообразователе;
- г) число электроноакцепторных атомов в комплексообразователе.

6. Определите заряд комплекса цианотриаммин меди(II):

- а) 2^-
- б) 1^-
- в) 0
- г) 1^+

7. Определите комплексное соединение среди соединений хрома (III)

- а) CrCl_3
- б) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$
- в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$
- г) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

8. Какой молекуле соответствует название тетраиодопалладат (II) натрия?

- а) PdI_2
- б) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$
- в) NaI
- г) $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$

9. Какой молекуле соответствует название тетраиодомеркурат (II) калия?

- а) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- б) HgI_2
- в) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
- г) HgSO_4

10. Чему равен заряд комплексного иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]$?

- а) +3
- б) +4
- в) -2
- г) -3

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., МеркуловаС.Д.,Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 6. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ

Цель занятия: рассмотреть условия растворения и образования осадков, гетерогенное равновесие. Изучить процессы, лежащие в основе гетерогенного равновесия. Объяснить понятие – полнота осаждения и рассмотреть влияние различных факторов на полноту осаждения.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Гетерогенное равновесие и реакции, лежащие в основе данного равновесия.
- б) Как и чем характеризуется данный тип равновесия?
- в) Условия растворения осадков.
- г) Условия образования осадков.

Студент должен уметь:

- а) Писать реакции, лежащие в основе гетерогенного равновесия.
- б) Решать задачи на расчет произведения равновесия.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- 1. Типы химических реакций.
- 2. Химическое равновесие.
- 3. Гетерогенные и гомогенные системы.
- 4. Реакции осаждения.
- 5. Что такое процесс растворения и чем характеризуется растворимость?

Теоретическая часть

С общебиологической точки зрения интерес, проявляемый биологами и медиками к гетерогенным равновесиям, обусловлен в первую очередь тем обстоятельством, что клеточные мембраны представляют собой гетерогенные системы, отдельные компоненты которых могут находиться в жидкой и твердой фазах. Специфические функции биомембран в значительной степени зависят от фазового состояния и фазового равновесия в этих клеточных и субклеточных структурах.

Процессы образования и растворения минеральных компонентов костной ткани также обусловлены сдвигами гетерогенного равновесия в организме. Дело в том, что минеральные компоненты костной ткани, основу которых составляет гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата плазмы крови. Смещение этого равновесия под влиянием различных факторов может приводить к нарушению нормального хода обызвествления остеонной ткани, т.е. к развитию рахита.

При различных патологических состояниях в различных средах организма может начаться образование твердой фазы. Например, образование мочевых камней (оксалат кальция, фосфат кальция, урат кальция) при почечно-каменной болезни, образование холестериновых камней, билирубинокислого кальция, карбоната кальция при печеночно-каменной болезни, отложение карбоната кальция в стенке сосудов (кальциноз) и т.д.

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

Закономерности наступления и смещения гетерогенных равновесий весьма важны также для решения вопросов об охране окружающей среды. Например, процессы осаждения и удаления химических загрязнений широко применяют в санитарно-гигиенической практике для очистки природных и сточных вод.

Знание общих закономерностей протекания процессов в гетерогенных системах необходимо студентам для последующего изучения ряда вопросов биохимии, медицинской химии, нормальной и патологической физиологии, фармакологии, санитарии и гигиены, ряда клинических дисциплин.

Гетерогенное равновесие

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т. е. к равновесиям в гетерогенных системах.

Гомогенная система - это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). Растворы представляют собой типичные гомогенные системы.

Гетерогенная система - это система, состоящая из нескольких фаз, например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т.д.

Гетерогенное равновесие - это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

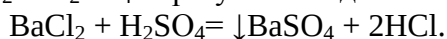
В химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов: осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза), и две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг с другом, между которыми распределено растворенное вещество, находящееся в равновесии с обеими жидкими фазами.

В растворах электролитов ионы взаимодействуют друг с другом лишь в тех случаях, когда образуются молекулы труднорастворимых веществ (осадки, газы) или слабых электролитов. Уравнения реакций в таких случаях рекомендуется записывать в молекулярно-ионной форме, которая позволяет лучше понять сущность протекающих процессов. В молекулярно-ионных уравнениях растворимые сильные электролиты пишутся в виде ионов, а слабые электролиты и труднорастворимые вещества в виде молекул.

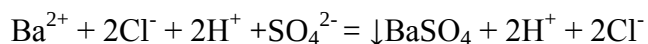
1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОСАДКА.

Реакции, идущие с выпадением осадков, называют реакциями осаждения.

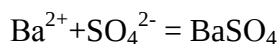
При сливании растворов BaCl_2 и H_2SO_4 образуется осадок BaSO_4 :



Так как BaCl_2 , H_2SO_4 и HCl являются сильными электролитами, то уравнение реакции можно записать:

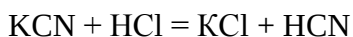


Из этой записи видно, что ионы Cl^- и H^+ не принимали участия в реакции. Уравнение реакции после приведения подобных ионов примет следующий вид:



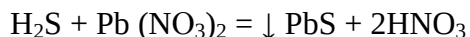
Последняя форма записи указывает на то, что сущность процесса состоит в соединении ионов Ba^{2+} с ионами SO_4^{2-} с образованием труднорастворимого сернокислого бария.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА:

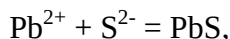


Поступая так же, как в предыдущем случае, найдем, что сущность реакции состоит в процессе: $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$

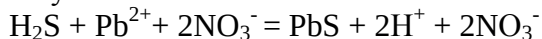
3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С СИЛЬНЫМ:



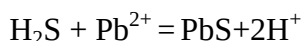
Необратимость реакции из-за образования труднорастворимого сернистого свинца указывает на то, что первопричиной процесса является связывание ионов свинца и серы:



так как ионы S^{2-} входят в состав слабого электролита, то в молекулярно-ионном уравнении нужно записывать H_2S в виде молекул:



и после приведения подобных членов:



4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОСАДКА С КИСЛОТОЙ:

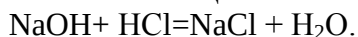


Реакция необратима из-за связывания ионов H^+ и ионами CO_3^{2-} с образованием слабой кислоты, разлагающейся на газ и воду.

При протекании процесса равновесие $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ смещается вправо. Ввиду этого уравнение реакции записывается так:



5. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ:



В подобных случаях процесс сводится к взаимодействию водородных и гидроксильных ионов:



Процесс растворения – реакция, обратная процессу осаждения.

При наступлении равновесия концентрация гидратированных ионов в растворе перестает расти, а оставшийся осадок твердой фазы – уменьшаться. Получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворенным веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества устанавливается равновесие. При растворении электролита, например, соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы. Следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами:



Константа равновесия для этого процесса выразится следующим уравнением:

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CaSO}_4]$$

Знаменатель дроби – концентрация твердой соли – представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая

$$K[\text{CaSO}_4] = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

получим $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_p$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться - ее называют произведением растворимости электролита и обозначают ПР. Заменяв K_p на ПР получим:

$$K_p = \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

В тех случаях, когда электролит содержит два и более одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении величины ПР должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\begin{aligned}\text{ПР}_{\text{PbI}_2} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 \\ \text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2\end{aligned}$$

Знание ПР позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии.

Чем меньше значение ПР, тем менее растворимо вещество. Как только произведение концентрации ионов станет больше ПР, вещество выпадает в осадок. При повышении температуры обычно значение ПР увеличивается. Образование и растворение осадков в химических реакциях непосредственно связано со значениями произведения растворимости.

На основе ПР можно прогнозировать образование и растворение осадков электролитов на основе двух правил:

1. Электролит выпадает в осадок, когда стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе больше константы растворимости

$$c(\text{Kt}^{m+})^n c(\text{An}^{n-})^t > \text{ПР}(\text{Kt}_n \text{An}_m)$$

2. Осадок электролита растворяется, когда стехиометрическое произведение концентраций составляющих его ионов в растворе становится меньше константы растворимости:

$$c(\text{Kt}^{m+})^n c(\text{An}^{n-})^m < \text{ПР}(\text{Kt}_n \text{An}_m)$$

Механизм функционирования кальциевого буфера.

Ионы кальция играют чрезвычайно важную роль в организме: они участвуют в процессе мышечного сокращения, способствуют свертыванию крови, активируют действие многих ферментов, регулируют проницаемость клеточных мембран. Поддержание концентрации ионов кальция на постоянном уровне (2,25-2,75 ммоль/л); обеспечивает костная ткань и плазма крови, содержащая фосфат-ионы; эту систему нужно рассматривать как кальциевый буфер.

Функционирование кальциевого буфера регулируется гормонально. Паратгормон (гормон паращитовидных желез), секреция которого усиливается при понижении концентрации ионов кальция в крови, активирует резорбцию (рассасывание) костной ткани специальными клетками-остеокластами. При резорбции межклеточного вещества образуются органические кислоты, в основном молочная; это сдвигает рН в кислую область, облегчает растворение фосфата кальция.

При повышении концентрации ионов кальция в крови усиливается секреция кальцитонина (гормон щитовидной железы), который уменьшает число остеокластов, угнетает резорбцию костной ткани и активизирует минерализацию.

Наряду с паратгормоном и кальцитонином - гормонами пептидной природы- в регуляции концентрации ионов кальция во внеклеточной жидкости принимает участие стероидный гормон- кальцитриол, образующийся в организме из холекальциферола (витамина D₃). Такое заболевание как рахит- размягчение и деформация растущих костей при недостатке витамина D указывает на непосредственное участие кальцитриола в процессе минерализации. У взрослых при D-гиповитаминозе повышается хрупкость костей и возрастает вероятность переломов.

Совместное действие гормонов сохраняет и поддерживает структуру костей.

Нарушение регуляции концентрации ионов кальция приводит к гипо- и гиперкальциемии. При гипокальциемии нервно-мышечная возбудимость повышается, вследствие чего могут возникнуть судороги и спазмы. При гиперкальциемии нервно-мышечная возбудимость наоборот, понижается, что в результате может привести к коме.

Особенности процесса камнеобразования

В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не только образование малорастворимых соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Нарушение коллоидного равновесия вызывается уменьшением толщины защитного слоя из ионов стабилизатора и белковой защиты вокруг ультрамикрористаллов соединения, что приводит к их слипанию с образованием более крупных кристаллов. Таким образом, формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Слово «конкременты» происходит от латинского «скопление, срастание» - это камни, которые встречаются в полостных органах и выводных протоках желез человека. Химический состав конкрементов зависит от места их образования и состава жидкости, где они образуются. Так, в желчном пузыре и протоках – они состоят из холестерина, желчных пигментов, а также $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 . Мочевые конкременты накапливаются в мочевыводящих путях и представляют из себя ураты, оксалаты, фосфаты и карбонаты. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

Почечнокаменная болезнь связана с образованием в мочевых органах камней различного состава. При повышенной концентрации мочевой кислоты образуются ее малорастворимые соли – ураты кальция. Их образованию способствует кислая среда мочи ($\text{pH} < 5$). В щелочной моче могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция. Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и щелочной моче.

Основной принцип лечения почечнокаменной болезни состоит в растворении камней за счет извлечения из них ионов Ca^{2+} комплексообразователями: ЭДТА и ее солью трилоном Б, а также лимонной кислотой ее солями. В народной медицине для уменьшения отложения солей используют лимоны.

Больным с уратными камнями назначают молочно-растительную диету, поскольку она отщелачивает мочу и препятствует росту уратных камней. С целью их растворения назначают цитраты калия или натрия. При фосфатных камнях рекомендуют кислые минеральные воды и

трилон Б для их растворения. При наличии камней из оксалата кальция используют щелочные минеральные воды и трилон Б.

В начальной стадии почечнокаменной болезни полезны отвары и настои лекарственных растений, которые содержат вещества, играющие защитную роль и препятствующие слипанию микрокристаллов будущих камней.

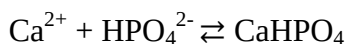
Желчнокаменная болезнь связана с образованием холестериновых камней, билирубината кальция, а также карбоната кальция. Отложение карбоната кальция может происходить на стенках кровеносных сосудов, вызывая кальциноз.

Будущему врачу необходимо понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей для профилактики и лечения различных заболеваний, вызываемых нарушениями минерального обмена в организме человека.

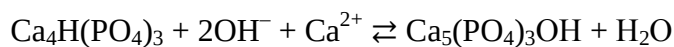
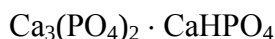
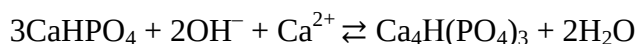
Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов

В организме человека образование костной ткани это наиболее важный гетерогенный процесс с участием неорганических соединений. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Часть ионов Ca^{2+} замещена ионами Mg^{2+} , а очень незначительная часть ионов OH^- замещена ионами фтора, которые повышают прочность кости.

Образование $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ из слабощелочных растворов можно объяснить следующим образом. Известно, что при физиологическом значении pH крови (7,4) в системе сосуществуют ионы HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- . Сопоставление значений констант растворимости $K(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ и $K\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 1 \cdot 10^{-3}$, указывает на то, что в первую очередь в присутствии ионов Ca^{2+} образуется осадок CaHPO_4 :



Затем образующееся соединение претерпевает следующие изменения:

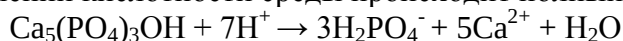


Повышение кислотности среды приводит к растворению гидроксиапатита. Особенно наглядно влияние кислотности среды для случая разрушения зубной ткани, минеральную основу которой также составляет гидроксиапатит. Анаэробные (без свободного кислорода, за счет расщепления химических соединений) микроорганизмы полости рта метаболируют с образованием органических кислот, которые и растворяют гидроксиапатит зубов. В этом состоит причина кариеса.

При небольшом повышении кислотности кость начинает растворяться, отдавая катионы кальция:



При дальнейшем увеличении кислотности среды происходит полный распад:



Растворимость в ряду $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ постоянно понижается, что и способствует образованию последнего соединения:

$$K \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-29}, K \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 1,6 \cdot 10^{-58}$$

Вместе с гидроксиапатитом костной ткани могут осаждаться и другие ионы. В первую очередь это относится к фторид иону. Замена гидроксильной группы на фтор в гидроксоапатите приводит к еще менее растворимому и более механически прочному фторапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \rightarrow \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Присутствие микроколичеств фторапатита в костной ткани сообщает ей прочность. Особенно важен фторапатит как прочное кислотоустойчивое покрытие зубов – зубная эмаль. Очевидна необходимость добавок фтори-иона в зубные пасты.

Несомненно, процессы осаждения фосфатов кальция, лежащие в основе формирования костной ткани в организмах, намного сложнее.

В плазме крови концентрация ионов кальция составляет 0,0025М, а фосфатов – 0,001М. В плазме только половина кальция находится в ионизированном состоянии, другая половина связана с белками. Если учесть, что при pH 7,4 только $\approx 30\%$ фосфатов находится в форме HPO_4^{2-} и 70% в форме H_2PO_4^- , то легко можно вычислить, что произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в плазме крови практически совпадает с величиной K (CaHPO_4). Иными словами, плазма крови представляет собой почти насыщенный раствор гидрофосфата кальция (CaHPO_4), который находится в динамическом равновесии с неорганическими составными частями костной ткани. Если произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в крови повышается, то происходит обызвествление, если оно понижается, то уменьшается содержание неорганических компонентов в костях.

Клетки костной ткани могут легко ускорять либо отложение, либо растворение минеральных компонентов при локальных изменениях pH, концентрации ионов Ca^{2+} или HPO_4^{2-} и комплексообразующих соединений. Так, при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови наблюдается сдвиг равновесия, приводящий к отложению кальция в костной ткани. Наоборот, снижение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови также вызывает сдвиг равновесия, но сопровождающийся уже растворением минеральных компонентов костной ткани. Например, при рахите из-за недостаточности всасывания ионов Ca^{2+} из желудочно-кишечного тракта концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови поддерживается постоянной за счет мобилизации (высвобождения) ионов Ca^{2+} из неорганических компонентов костей.

Благодаря такому явлению, как изоморфизм, вместе с кальциевыми солями могут осаждаться в костной ткани соли и других катионов, близких по своим свойствам иону кальция: бериллия, стронция, бария.

Присутствие даже небольшого количества бериллия в окружающей среде приводит к заболеванию – бериллозу (бериллиевый рахит). Дело в том, что ионы Be^{2+} вытесняют ионы Ca^{2+} из костной ткани, вызывая ее размягчение.

Ионы стронция образуют нерастворимые соединения с теми же анионами, что и Ca^{2+} , термодинамические характеристики их очень близки. В природе существует феномен «дискриминации» стронция в пользу кальция: соотношение Ca/Sr в растениях в 2 раза больше, чем в почве, на которой они произрастают, но еще больше увеличивается (в 5-10 раз) в организме животных, потребляющих в пищу эти растения. Тем не менее, часть ионов Sr^{2+} включается в состав костной ткани. Избыток стронция вызывает ломкость костей (стронциевый рахит). Особую опасность представляет собой радионуклид стронций-90 (период полураспада 27,7 года, чистый β – излучатель). Источниками стронция-90 являются радиоактивная пыль, питьевая вода, растительная и молочная пища. Оседая в костях, Sr^{90} облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

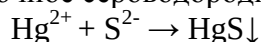
В организме человека, помимо фосфатов, ионы Ca^{2+} могут образовывать и другие малорастворимые соединения. При различных нарушениях обмена веществ могут локально повышаться концентрации некоторых ионов. Так, например, при повышении концентрации оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в организме могут образовываться отложения оксалата кальция, так

называемые оксалатные камни. Они образуются в почках и мочевом пузыре и служат причиной мочекаменной болезни. Кроме оксалата кальция, в состав мочевых камней наиболее часто входят фосфат кальция и урат кальция (соль мочевой кислоты). Формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции. Их отложению способствует увеличение рН мочи, т.е. щелочная среда. Кстати, одной из причин гибели при отравлении этиленгликолем является закупорка сосудов множественным отложением малорастворимого оксалата кальция, который выпадает в осадок из-за того, что в плазме крови возрастает концентрация щавелевой кислоты - продукта метаболического окисления этиленгликоля.

Карбонат кальция, отлагаясь на стенках кровеносных сосудов вызывает кальциноз.

Основным принципом лечения мочекаменной болезни является извлечение из конкрементов (камней) кальция с переводом его в растворимые соединения. Наиболее принятым приемом такого извлечения является воздействие на камень тех или иных комплексообразователей, взаимодействующих с ионами двухвалентных металлов, входящими в состав камней. Примерами таких комплексообразователей являются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли, а также лимонная кислота и ее соли.

Отдельно следует сказать о малой растворимости сульфидов ряда катионов d-металлов (ртуть, кадмий, таллий и др.), а также катионов свинца (II) и мышьяка (III). Органические вещества, содержащие остаток сероводорода – тиольную группу, в первую очередь, белки и ферменты, по этой же причине прочно и необратимо связываются с такими катионами. В результате имеет место денатурация белков и потеря ферментами их активности. Следовательно, эти ионы сильно токсичны. Простейшими противоядиями при попадании ионов тяжелых металлов в организм должны быть растворимые сульфиды, реагирующие с такими катионами с образованием малорастворимых сульфидов, что понижает концентрации токсичных катионов. Для этой цели применяют так называемое щелочное сероводородное питье, а именно сульфид натрия:



Следовательно, гетерогенное равновесие наряду с другими видами равновесных биопроцессов вносит существенный вклад в общий гомеостаз организма, тканей, органов.

Реакции осаждения широко применяют в клиническом, гигиеническом и фармацевтическом анализе. С их помощью определяют содержание хлорид-иона в плазме, моче и желудочном соке, анализируют токсичные ионы др.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. 0,01 моль/л водные растворы: CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 .
2. 0,5 М водные растворы: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KI , BaCl_2 , CuCl_2 , CrCl_3 , FeSO_4 , CuSO_4 ,
3. Насыщенный раствор CaSO_4 .
4. Концентрированный и 2 моль/л растворы KOH .
5. 2 моль/л растворы CH_3COOH и HCl .
6. Штатив с пробирками

Опыт 1. Образование и растворение осадков

В пробирке смешайте 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с 6 мл раствора NaCl . Выпавший тяжелый осадок свинца хлорида быстро оседает на дне пробирки. Проверьте полноту осаждения осадка, прибавив к жидкости над осадком 1-2 капли раствора HCl с концентрацией 2 моль/л. В случае полного осаждения свинца в виде PbCl_2 раствор над осадком не должен мутнеть. Добейтесь полноты осаждения PbCl_2 . Слейте раствор с осадка. Светлый раствор разделите на 2 части. К одной прибавьте 2-3 капли раствора Na_2SO_4 . Наблюдается ли образование осадка свинца

сульфата? Сравнив $K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2)$ с $K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4)$, объясните наблюдаемое явление. К другой части насыщенного раствора PbCl_2 прибавьте раствор KI . Что наблюдается? Объясните наблюдения, используя данные по растворимости PbCl_2 и PbI_2 . Напишите молекулярно-ионное уравнение наблюдаемых превращений.

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Вывод:

Опыт 2. Изучить условие образования осадка малорастворимого сильного электролита

а) В 2 пробирки наливают по 2 мл раствора CaCl_2 . В одну из пробирок добавляют 2 мл раствора Na_2CO_3 , в другую 2 мл раствора Na_2SO_4 . Отмечают изменения, происходящие в пробирках. Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод об условиях образования осадков малорастворимых сильных электролитов.

Вывод:

б) Отлейте в пробирку 2 мл раствора CaCl_2 и прибавьте к нему 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ той же концентрации. Образуется осадок кальция оксалата. Разделите содержимое пробирки вместе с осадком на две части. К одной прибавьте 1 мл раствора HCl , а к другой 1 мл раствора уксусной кислоты той же концентрации. В обеих ли пробирках растворится осадок кальция оксалата? Объясните результат опыта, используя данные по растворимости кальция оксалата, а также константы кислотности уксусной и щавелевой кислот. Напишите ионно-молекулярные уравнения наблюдаемых превращений.

$$K_{\text{ПР}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{a},1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,059; \quad K_{\text{a},2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6,4 \cdot 10^{-5}.$$

Вывод:

в) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора сульфата железа (II), а во вторую - такой же объем раствора сульфата меди (II) той же концентрации. Прилейте в обе пробирки по 1-2 мл растворов сульфида натрия. Что наблюдается? Напишите ионные уравнения наблюдаемых реакций. Слейте растворы с осадков и к осадкам FeS и CuS прилейте немного 2 моль/л раствора соляной кислоты. Оба ли осадка растворились? Составьте уравнение реакции. Объясните различие в растворимости осадков, используя значение произведений растворимости.

$$K_{\text{ПР}}(\text{FeS}) = 5,0 \cdot 10^{-18};$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}.$$

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Приведите примеры образования осадков, объясните закономерности их образования. Как достигается полнота осаждения осадков?
2. Покажите реакции, лежащие в основе образования неорганического вещества костной ткани гидрофосфата кальция.
3. Механизм функционирования кальциевого буфера.
4. Укажите реакции, лежащие в основе образования конкрементов: уратов, оксалатов, карбонатов.
5. Применение хлорида кальция и сульфата магния в качестве антидотов.
6. Как используется в биохимическом анализе метод осаждения ?
7. Будет ли выпадать осадок цинка сульфида при смешении 0,2 л раствора цинка сульфата с концентрацией 0,02 моль/л и 0,6 л раствора натрия сульфида с концентрацией 0,008 моль/л, $K_{\text{пр}}(\text{ZnS}) = 1,1 \cdot 10^{-21}$?
8. Напишите выражение для константы растворимости следующих соединений: AgCl, BaSO₄, Ca₃(PO₄)₃.

Задачи и тесты:

1. Растворимость CdS при 25⁰C равна $2,55 \times 10^{-14}$ моль/л. Определите ПР этой соли.
2. Растворимость ZnCO₃ при 25⁰C равна $3,87 \times 10^{-5}$ моль/л. Определите ПР этой соли.

3. Растворимость BaCrO_4 при 25°C равна $1,26 \times 10^{-5}$ моль/л. Определите ПР этой соли?
4. Растворимость PbCrO_4 при 25°C равна $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л. Определите ПР этой соли?
5. Чтобы растворить осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, необходимо:
- а) увеличить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^-
 - б) уменьшить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^-
 - в) добавить HCl
 - г) добавить NaOH
6. В процессах конкурирующих равновесий параллельно с гетерогенными могут протекать равновесия:
- а) кислотно-основные
 - б) окислительно-восстановительные
 - в) с образованием комплексных соединений
 - г) нет правильного ответа
7. Основной минеральный компонент костной ткани:
- а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 - б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 - в) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
 - г) CaHPO_4

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Цель занятия: рассмотреть основные типы химических равновесий. Изучить процессы, лежащие в основе равновесий.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Типы химических равновесий и реакций, лежащих в основе этих равновесий.
- б) Гетерогенное равновесие. Как и чем характеризуется данный тип равновесия?
- в) Окислительно-восстановительное равновесие и ОВ реакции.
- г) Равновесие комплексообразования.
- д) Кислотно-основное равновесие.

Студент должен уметь:

- а) Классифицировать реакции и равновесные процессы, в основе которых лежат эти реакции.
- б) Уравнивать ОВР методом электронно-ионного баланса.
- в) Решать задачи на различные типы равновесия.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

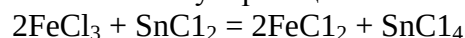
- 1. Понятия валентности и степени окисления.
- 2. Понятия окислителя и восстановителя.
- 3. Окислительно восстановительные реакции и типы.

Теоретическая часть

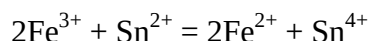
Окислительно-восстановительное равновесие

Многие реакции, представляющие интерес для аналитической химии, являются окислительно-восстановительными и используются как в качественном, так и в количественном анализе.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию

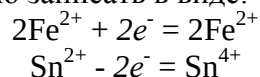


или в ионной форме:



Здесь в роли окислителя выступают ионы трехвалентного железа Fe^{3+} , а в роли восстановителя - ионы двухвалентного олова Sn^{2+} (в действительности, разумеется, ионы железа(III) и олова(II) присутствуют в растворе в форме комплексов).

Соответствующие *полуреакции* можно записать в виде:



В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют два электрона. Здесь имеются две *редокс-пары* $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$, каждая из которых содержит *окисленную форму* (Fe^{3+} , Sn^{4+}) и *восстановленную форму* (Fe^{2+} , Sn^{2+}). При написании окисленная и восстановленная формы разделяются *вертикальной чертой*.

Редокс-пара - это система из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается,

принимая электроны, а восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая электроны.

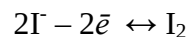
В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по ее мере, две редокс-пары.

Существуют такие вещества, которые в одних реакциях могут быть окислителями, а в других - восстановителями, в зависимости от природы партнера-реагента и условий протекания окислительно-восстановительной реакции. Такие вещества иногда называют *редокс-амфотерными*.

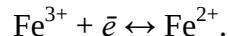
Разделение окислительно-восстановительной реакции на полуреакции является не только формальным приемом, облегчающим толкование процесса передачи электронов или подбора стехиометрических коэффициентов, но имеет вполне определенный физический смысл. Компоненты каждой полуреакции можно поместить в разные сосуды и соединить их солевым мостиком (полоской фильтровальной бумаги, смоченной раствором KCl, или стеклянной трубкой, заполненной раствором KCl). Если теперь в каждый сосуд опустить инертные электроды (платиновые проволоочки или пластинки) и замкнуть их на гальванометр или подключить к потенциометру, то прибор покажет наличие тока. (см рис. 3).

Во внешней цепи через платиновые проволоочки и гальванометр будут переходить электроны от I к Fe^{3+} и начнется реакция: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Представим реакцию в виде полуреакций окисления:



и восстановления:



В сосуде с KI будет выделяться йод до тех пор, пока не установится равновесие. Устройство, схематически изображенное на рис., называют *гальваническим элементом*, а каждый из сосудов содержащий раствор и платиновую пластину, - *электродом или полуэлементом*.

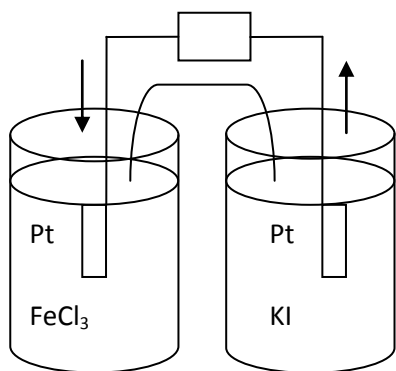


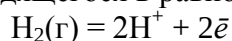
Рис. Схема гальванического элемента.

При проведении реакции в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую. *Электродвижущая сила ЭДС* гальванического элемента может быть измерена с помощью потенциометра. Она непосредственно характеризует способность электронов данного восстановителя переходить к данному окислителю. ЭДС является разностью потенциалов двух электродов:

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2,$$

где E_1 - потенциал окислителя; E_2 - восстановителя.

Каждый электрод или полуэлемент представляет собой систему из окисленной и восстановленной форм данного вещества (редокс-систему). Эту систему называют также окислительно-восстановительной или редокс-парой. Термин «редокс» произошел в результате сочетания латинских слов *reductio* (восстановление) и *oxydatio* (окисление). Потенциал отдельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако относительные характеристики пар (электродные потенциалы) можно легко получить, если электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандарт. В качестве такого электрода выбран *стандартный водородный электрод*. Это электрод из платинированной платины, омываемый газообразным водородом при давлении в $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Платинированная платина поглощает газообразный водород и электрод действует так, как будто он состоит из газообразного водорода, находящегося в равновесии с ионами H^+ в растворе:



Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах. Следовательно, если в уравнение выражения ЭДС принять $E_2=0$, то получим ЭДС = E_1

Таким образом, потенциал данного электрода – это ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электродов.

Если в окислительно-восстановительной реакции не участвуют ионы водорода, то в общем случае реальный условный окислительно-восстановительный потенциал E редокс-пары описывается уравнением Нернста:

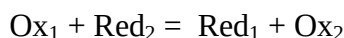
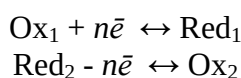
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})} \quad (5)$$

где E^0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары; n - разность зарядов (точнее - зарядовых чисел) окисленной и восстановленной форм, т.е. число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ - универсальная газовая постоянная; F - число Фарадея - также универсальная постоянная, равная $96485 \approx 96500 \text{ Кл/моль}$; T - температура в Кельвинах (К), при которой протекает данный окислительно-восстановительный процесс; $a(\text{окисл})$ и $a(\text{восст})$ - активность окисленной и восстановленной форм соответственно.

При 20°C

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

Представим редокс – реакцию:



Константа равновесия редокс - реакции равна:

$$K = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}},$$

Константа равновесия дает возможность рассчитать концентрации веществ при наступлении равновесия, но не позволяет предвидеть, как скоро оно наступит.

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E^0 редокс-пары называется потенциал системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии (при активности, равной единице), а растворенные вещества – в стандартном растворе.

Чтобы вычислить E для реального раствора, необходимо знать уравнение полуреакции, значение E^0 для этой полуреакции и концентрации окисленной и восстановленной форм. При участии ионов водорода в полуреакции необходимо знать их концентрацию. Кроме того, на величину E могут влиять другие растворенные вещества. Если эти вещества связывают в комплекс или осаждают окисленную форму исследуемой полуреакции, то ее потенциал понижается и, наоборот, при связывании (осаждении) восстановленной формы потенциал системы повышается. На величину потенциала может оказывать также влияние ионная сила раствора (т.е. присутствие посторонних электролитов в значительных концентрациях) и неводные растворители.

Например, для редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ ($n=1$) уравнение (5) переходит в уравнение:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

Если активность окисленной и восстановленной форм равна единице, т. е. обе формы находятся в стандартных состояниях: $a(\text{окисл}) = 1$ и $a(\text{восст}) = 1$, то второе слагаемое в правой части уравнения (5) обращается в ноль ($\ln 1 = 0$) и тогда $E = E^0$.

Во многих случаях, в том числе очень часто и в аналитической химии вместо уравнения (5) используют уравнение (6), в котором активности заменены на концентрации окисленной формы $c(\text{окисл})$ и восстановленной формы $c(\text{восст})$:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})} \quad (6)$$

Уравнение (6) справедливо, во-первых, для сильно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм равны единице, т.е. $f(\text{окисл}) \approx 1$ и $f(\text{восст}) \approx 1$, а потому числовые значения концентраций и активностей совпадают: $a(\text{окисл}) = c(\text{окисл})$, $a(\text{восст}) = c(\text{восст})$. Во-вторых, уравнение (6) можно использовать и тогда, когда растворы не являются сильно разбавленными, но коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм приблизительно одинаковы вследствие близости химической природы обеих форм (например, для хинона и гидрохинона в случае потенциала хингидронного электрода): $f(\text{окисл}) \approx 1$ и $f(\text{восст})$.

Тогда

$$\frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})} = \frac{f(\text{окисл})c(\text{окисл})}{f(\text{восст})c(\text{восст})} = \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})}$$

Если температура - комнатная ($T = 298,15 \text{ K}$), то, переходя к десятичным логарифмам, уравнения (5) и (6) можно представить в форме (12) и (13) соответственно:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})} \quad (7)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})} \quad (8)$$

поскольку в этом случае $2,3RT/F = 0,0592 \approx 0,059 \text{ В}$ (множитель 2,3 появляется при переходе от натуральных логарифмов к десятичным $\ln A = 2,31g A$).

На практике в аналитических расчетах часто используют уравнение Нернста в форме (8).

Если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода, то в выражение для окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары входят также активности ионов водорода $a(\text{H}_3\text{O}^+)$.

Уравнения Нернста описывают *реальные потенциалы*.

Реальный условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал - это потенциал редокс-пары при условии, что участники реакции находятся в реальных условиях, а не в стандартных состояниях. Реальные потенциалы рассчитывают по формулам (5)-(8). Реальные потенциалы редокс-пар могут существенно отличаться от их стандартных потенциалов при той же температуре.

Чем *больше* окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем *более сильным окислителем* является окисленная форма этой редокс-пары. Чем *меньше* окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем *более сильным восстановителем* является восстановленная форма этой редокс-пары.

Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

Учет знака потенциала окислительно-восстановительной реакции $E > 0$, $E < 0$, $E = 0$ позволяет определять направление протекания реакции в заданных условиях.

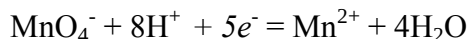
Если потенциал E окислительно-восстановительной реакции больше нуля ($E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}} > 0$), то реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции. Если, наоборот, потенциал реакции меньше нуля ($E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}} < 0$), то реакция протекает в обратном направлении согласно записи уравнения реакции. Если же потенциал реакции равен нулю ($E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}} = 0$) т. е. $E_1 = E_2$ (имеется равенство окислительно-восстановительных потенциалов обеих редокс-пар, участвующих в реакции), то система находится в состоянии

устойчивого химического равновесия.

Итак, действительно, знание знака потенциала реакции позволяет сделать вывод о направлении протекания реакции в данных условиях.

Примеры решения задач

Задача 1. Найти окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$, участвующей в полуреакции



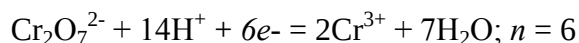
для этой редокс-пары ($n = 5$) уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

или, переходя к концентрациям при комнатной температуре, имеем:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) c(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

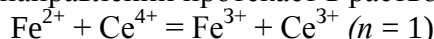
Задача 2. Найти окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}$, участвующей в полуреакции



$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) c(\text{H}_3\text{O}^+)^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})^2}; \quad E^0 = 1,33\text{В}$$

Здесь числовые значения стандартных потенциалов даны для комнатной температуры. Потенциал E этих редокс-пар сильно зависит от концентрации ионов водорода.

Задача 3. Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



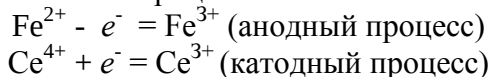
при комнатной температуре, если все реагенты находятся в стандартных состояниях, т. е. их активности равны единице: $a(\text{Ce}^{4+}) = 1$, $a(\text{Ce}^{3+}) = 1$, $a(\text{Fe}^{3+}) = 1$, $a(\text{Fe}^{2+}) = 1$. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при комнатной температуре равны:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+} \quad E^0 &= 1,775 \text{ В} \\ \text{для } \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} \quad E^0 &= 0,77 \text{ В} \end{aligned}$$

В данном случае для определения направления протекания реакции необходимо рассчитать ее стандартный потенциал, поскольку все реагенты находятся в стандартных состояниях. Согласно изложенному выше

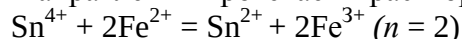
$$E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 1,77 - 0,77 = 1,00 \text{ В} > 0.$$

Если бы мы составили из этих пар гальванический элемент, отрицательным полюсом его (анодом) оказалась бы редокс-пара $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, а положительным полюсом (катодом) редокс-пара $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$. Значит в элементе протекали бы процессы:



Следовательно, в заданных условиях реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции: ионы Fe^{2+} окисляются ионами Ce^{4+} .

Задача 4. Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



при комнатной температуре, если все участники реакции находятся в стандартных состояниях (их активности равны единице), а стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар при комнатной температуре равны:

$$\begin{array}{l} \text{для } \text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+} \quad E^0 = 0,15 \text{ В} \\ \text{для } \text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = 0,77 \text{ В.} \end{array}$$

Для определения направления протекания реакции вычисляем:

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 0,15 - 0,77 = -0,62 \text{ В} < 0$$

Поскольку стандартный потенциал реакции оказался отрицательным, то реакция в заданных условиях протекает в обратном направлении, т.е. ионы железа(III) окисляют олово(II), а не наоборот.

Электрохимическая коррозия. Возникновение гальванопар при металлопротезировании. Коррозионная стойкость конструкционных стоматологических материалов

Коррозией называется процесс разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней средой.

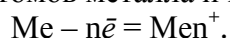
В зависимости от этого различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию. В агрессивных средах, не проводящих электрического тока, например, газах при высоких температурах, обычно развивается химическая коррозия. Так, железо при нагревании соединяется с кислородом воздуха с образованием оксидов (окалины). Химическая коррозия наблюдается в зубопротезировании в основном при изготовлении и починке протезов. В условиях эксплуатации протезов может развиваться электрохимическая коррозия.

Электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металлов и сплавов, протекающий в растворах электролитов и сопровождающийся возникновением электрического тока в результате образования микрогальванических элементов.

Полость рта является электрохимической системой, в которой электролитом является слюна, а электродами – зубы и зубные протезы. Возникновение гальванического тока в полости рта при применении металлических протезов изучалось многими исследователями. Было обнаружено, что электродвижущая сила достигает значительных величин 45-70 мВ. Было установлено также, что ЭДС зависит от природы и структуры металла, состояния его поверхности, состава слюны, величины pH, электропроводности и буферной способности слюны. Для гальванических элементов, возникающих в полости рта, слюна играет роль слабого электролита. Она имеет сложный непостоянный состав и содержит хлориды, фосфаты, карбонаты и другие минеральные соли, белки, муцин, пtiалин и растворенные газы: азот, кислород, диоксид углерода. pH слюны может изменяться в пределах 5,25–7,26. Чем выше кислотность слюны, тем больше ЭДС гальванического элемента.

При электрохимической коррозии реакция взаимодействия металла с раствором электролита разделяется на две стадии:

1. *Анодный процесс* – окисление атомов металла и переход образующихся ионов в раствор:

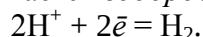


Роль анода выполняет более активный металл.

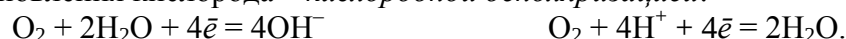
2. *Катодный процесс* – восстановление окислителя.

В водных растворах, не содержащих других окислителей, кроме ионов водорода и молекул растворенного в воде кислорода, на катоде восстанавливаются только эти частицы.

Процесс восстановления водорода называется *водородной деполяризацией*:



Процесс восстановления кислорода – *кислородной деполяризацией*:



Роль катода всегда выполняет менее активный металл или примесные включения.

Коррозия с водородной деполяризацией возможна в условиях, когда потенциал корродирующего металла более отрицателен по сравнению с потенциалом водородного электрода при таких же условиях

$$E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$$

Этому виду коррозии металлы подвергаются в растворах кислот ($\text{pH} < 7$) и некоторые металлы с низкими потенциалами (до кадмия) в нейтральных средах, так как в нейтральной среде потенциал водородного электрода равен: ($2\text{H}^+/\text{H}_2 = -0,414\text{В}$), $\text{pH} = 7,34$.

Металлы, имеющие положительные потенциалы (Си, Ag, Hg, Pd), более устойчивы к коррозии. Если потенциалы металлов $0 < E^0 < +0,82\text{ В}$, то они могут корродировать только с участием кислорода. Потенциалы кислородного электрода имеют следующие значения:

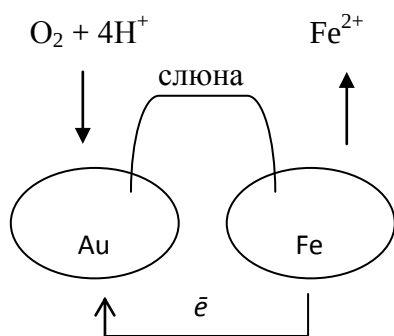
$$\begin{array}{ll} E^0(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-) = +0,401\text{ В} & \text{pH} = 0 \\ E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = +1,23\text{ В} & \text{pH} = 0 \\ E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = +1,23 - 0,059 \cdot 6 = +0,875\text{ В} & \text{pH} = 6 \\ E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = +0,82\text{ В} & \text{pH} = 7 \end{array}$$

Наиболее устойчивы к коррозии благородные металлы (Au, Pt), у которых стандартный потенциал больше $+0,82\text{ В}$. Их коррозия происходит только в кислых растворах, содержащих растворенный кислород.

Рассмотрим механизм возникновения гальванических токов в полости рта на некоторых примерах.

Пример 1. Электрохимическая коррозия в месте контакта стального и золотого протезов в слабокислой слюне, содержащей растворенный кислород.

Представим себе челюсть, имеющую два зубных протеза из стали и золота, контактирующие с влажными деснами. Электролитом служит слюна.



Из значений стандартных потенциалов полуэлементов:

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{В}; E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,498\text{ В};$$

$$E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = +0,875\text{ В}$$

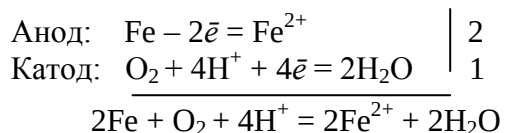
$$\text{pH} = 6$$

следует, что при контакте металлов возникает гальваническая пара:

$$(-)\text{Fe} \mid \text{слюна} (\text{O}_2, \text{H}^+) \mid \text{Au} (+)$$

В этой паре железо имеет более отрицательный потенциал, чем золото, поэтому электроны с железа переходят на золото. Это приводит к нарушению равновесия: $\text{Fe} - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, в сторону выхода ионов железа из металла в раствор. Таким образом, более отрицательный электрод гальванического элемента растворяется, т.е. разрушается, корродирует. Железо в рассматриваемом гальваническом элементе выполняет роль анода, а золото – роль катода. Электроны, пришедшие с железа на золото, принимаются молекулами кислорода слюны.

Рассмотрим процессы, протекающие в гальваническом элементе:



В результате протекания в гальваническом элементе реакций возникает ЭДС, которая может достигать значительной величины: $E = E^0(\text{катода}) - E^0(\text{анода}) = +0,875 - (-0,44) = +1,315\text{ В}$.

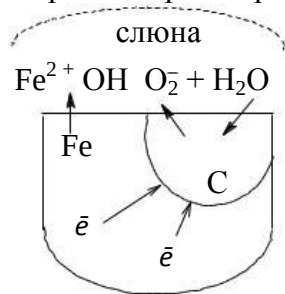
Таким образом, при электрохимической коррозии происходят те же процессы, что и при работе гальванического элемента. Отличие состоит в том, что нет внешней цепи, поэтому электроны не

выходят из металла, движутся внутри него, то есть коррозионный элемент является *короткозамкнутым*.

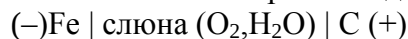
Пример 2. Коррозионные свойства протезов из нержавеющей стали

Сплавы обычно содержат различного рода включения с неодинаковыми физико-химическими свойствами. Эти включения выступают на поверхности металла. При контакте металла с растворами неоднородные участки приобретают различные потенциалы. Поскольку структурные составляющие сплава замкнуты через тело металла, то образуется большое количество микроэлементов, в которых анодные участки растворяются.

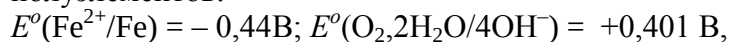
Рассмотрим коррозионные свойства протезов из нержавеющей стали в нейтральной слюне, содержащей растворенный кислород.



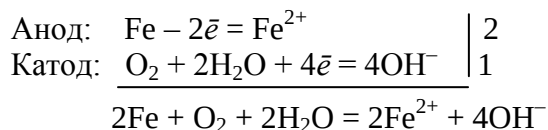
Нержавеющая сталь содержит незначительные включения углерода в виде цементита. Электродные потенциалы включений более положительные, чем железа, поэтому на поверхности стали возникают короткозамкнутые гальванические элементы, в которых железо выполняет роль анода, а включения катода:



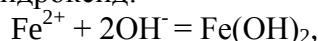
Исходя из значений стандартных электродных потенциалов полуэлементов:



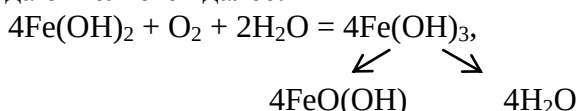
можно записать первичные процессы, протекающие при работе гальванического элемента:



В слюне могут протекать вторичные процессы. Ионы Fe^{2+} при взаимодействии с гидроксид-ионами образуют малорастворимый гидроксид:



который под действием кислорода окисляется далее:

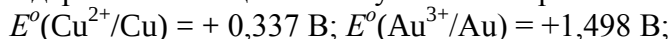


и на анодных участках протеза образуются наросты малорастворимого соединения $\text{FeO}(\text{OH})$.

Пример 3. Коррозионные свойства протеза из сплава золота и меди

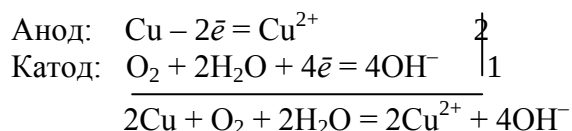
В золотых сплавах медь является важным ингредиентом, так как сообщает прочность и твердость сплаву, углубляет цвет сплава.

Рассмотрим коррозионные свойства этого сплава в нейтральной слюне, содержащей растворенный кислород. Стандартные потенциалы полуэлементов равны:



$E^\circ(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-) = +0,401\text{В}$, поэтому в слюне возникает гальванический элемент, в котором медь будет анодом, а золото – катодом.

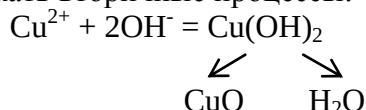
Схема гальванического элемента: $(-)\text{Cu} \mid \text{слюна} (\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) \mid \text{Au} (+)$. Электродные процессы, протекающие в гальваническом элементе:



ЭДС, возникающая при работе гальванического элемента:

$$E = E^{\circ}(\text{катода}) - E^{\circ}(\text{анода}) = +0,401 - 0,337 = 0,064 \text{ В.}$$

В нейтральной слюне могут протекать вторичные процессы:



которые приводят к появлению на поверхности золотых протезов налета оксидных продуктов.

Золотые сплавы с высокой пробой (900 проба) более устойчивы в коррозионном отношении, но уступают другим сплавам по физико-химическим свойствам.

Пример 4. Коррозионные свойства серебряно-палладиевых сплавов

Серебряно-палладиевые сплавы являются перспективными по физико-химическим, коррозионным и биологическим свойствам, так как стандартные потенциалы полуэлементов, входящих в состав сплава близки:

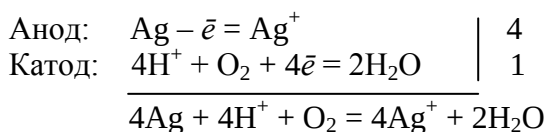
$$E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}; \quad E^{\circ}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0,9878 \text{ В.}$$

Рассмотрим гальванический элемент, возникающий на поверхности этого сплава в слабокислой слюне, содержащей растворенный кислород

$$E^{\circ}(\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) = +0,875 \text{ В}$$

pH = 6 Анодом в данной паре будет являться серебро, а катодом – палладий.

Схема гальванического элемента: (–) Ag | слюна (H⁺, O₂) | Pd (+). Электродные процессы, протекающие в элементе:



Э.д.с., возникающая при работе элемента, мала:

$$E = E^{\circ}(\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,875 - 0,8 = +0,075 \text{ В.}$$

поэтому скорость коррозии незначительна. Небольшое количество ионов серебра (10–6 %), которое выделяется в результате коррозии в слюну, оказывает терапевтическое действие.

Ортопедическое лечение серебряно-палладиевыми сплавами применяется при заболевании полости рта и хронических заболеваниях желудочно-кишечного тракта (гастрит, язвенная болезнь).

На основании рассмотренных примеров возникновения электрохимических коррозионных элементов в полости рта вытекает практический вывод о нецелесообразности сочетания протезов, пломб, вкладок из разнородных металлов с сильно отличающимися потенциалами, так как в полости рта возникают постоянно действующие короткозамкнутые гальванические элементы с большими значениями ЭДС. Поэтому из многочисленных сплавов для изготовления стоматологических протезов оказались пригодными лишь немногие: золотые, серебряно-палладиевые, нержавеющая сталь. Они по механическим и технологическим свойствам, а также коррозионной стойкости пригодны для протезирования.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Штатив с пробирками, спиртовка.
2. Держатель для пробирок, микрошпатель, лучинка.
3. Пипетка капельная, стаканы стеклянные, промывалка с дистиллированной водой.
4. Плитка электрическая.

5. Цинк (порошок), цинк гранулированный, медь в виде проволоки или фольги, фосфор красный.

6. Алюминий гранулированный, хлорид аммония, сульфит натрия Na_2SO_3 , тригидрат нитрата меди (II) - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, перманганат калия KMnO_4 .

Растворы:

1. Перманганат калия KMnO_4 (0,5 н.).
2. Серная кислота H_2SO_4 (конц. и 2 н.).
3. Гидроксид натрия NaOH (2 н.).
4. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.).
5. Сульфит натрия Na_2SO_3 (0,5 н.).
6. Сульфид натрия Na_2S (0,5 н.).
7. Карбонат натрия Na_2CO_3 (0,5 н.).
8. Азотная кислота HNO_3 (конц., разб. 1: 1 и 2 н.).
9. Хлороводородная кислота HCl (2 н.).
10. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,1 н.).
11. Нитрит калия KNO_2 (0,5 н.).
12. Иодид калия KI (0,5 н.).
13. Пероксид водорода H_2O_2 (3 %).
14. Сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 н.).
15. Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.).
16. Хлорид бария BaCl_2 (0,5 н.).

Опыт 1. Типичные окислители. Перманганат калия

а) В сильноокислотной среде. К 1-2 мл раствора перманганата калия прилейте равный объем разбавленной серной кислоты, а затем на кончике микрошпателя внесите немного кристаллического сульфита натрия до обесцвечивания. Чем обусловлено обесцвечивание раствора?

б) В сильнощелочной среде. К 1-2 мл раствора перманганата калия прилейте равный объем 2 н. раствора гидроксида натрия или калия, а затем на кончике микрошпателя внесите немного кристаллического сульфита натрия. Раствор должен приобрести зеленый цвет, обусловленный образованием манганат-ионов.

в) В нейтральной среде. К 1-2 мл раствора перманганата калия прилейте равный объем дистиллированной воды, а затем на кончике микрошпателя внесите немного кристаллического сульфита натрия. Какое вещество выделилось в виде коричневого осадка? В какой среде перманганат калия является наиболее сильным окислителем?

Составьте уравнения ОВР методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) с учетом реакции среды.

Вывод:

Опыт 2. Дихромат калия

а) Раствор дихромата калия (1-2 мл) в пробирке подкислите двумя каплями разбавленной серной кислоты и добавьте раствор сульфита натрия до изменения окраски смеси. Чем обусловлено изменение окраски раствора.

б) К 2-3 мл раствора дихромата калия добавьте равный объем разбавленной серной кислоты и по каплям приливайте раствор сульфата железа (II). Как изменяется окраска раствора? Чем обусловлено это изменение?

Составьте уравнения ОВР методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) с учетом кислой реакции среды.

Вывод:

Опыт 3. Азотная кислота

Внимание! Работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

а) В две пробирки внесите по грануле меди и прилейте по 5 капель азотной кислоты: в первую пробирку концентрированной, во вторую – разбавленной. Смесь осторожно нагрейте. Какова окраска выделившегося газа в каждом случае? До каких продуктов восстанавливается азотная кислота (концентрированная и разбавленная)? Как влияет на ОВР нагревание?

б) Внесите в пробирку микрошпателем немного красного фосфора и добавьте 10 капель концентрированной азотной кислоты. Смесь нагрейте. Какой газообразный оксид азота образуется в этом случае?

Составьте уравнения ОВР методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) с учетом реакции среды.

Вывод:

Опыт 4. Типичные восстановители. Металлы

а) Внесите в пробирку гранулу алюминия и прилейте 2-3 мл разбавленной хлороводородной кислоты. Подогрейте содержимое пробирки (отверстием в сторону от работающих, т. к. возможен выброс реакционной смеси). Какой газ выделяется? Какой продукт образуется при окислении алюминия? Будет ли идти аналогичная реакция, если вместо алюминия взять медь, вместо хлороводородной кислоты — разбавленную серную кислоту?

б) Внесите в пробирку гранулу алюминия и прилейте 2-3 мл раствора гидроксида натрия. Подогрейте содержимое пробирки (отверстием в сторону от работающих, т. к. возможен выброс реакционной смеси). Какой газ выделяется? Какой продукт образуется при окислении алюминия в щелочной среде? В какой среде восстановительные свойства алюминия выражены сильнее? Назовите другие известные вам металлы, реагирующие с водой в щелочной среде.

Составьте уравнения ОВР методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) с учетом реакции среды.

Вывод:

Опыт 5. Вещества, проявляющие и окислительные и восстановительные свойства.

Нитрит калия

а) К 2-3 мл раствора нитрита калия прилейте равный объем разбавленной серной кислоты и 1-2 мл по каплям раствора иодида калия. Как изменяется цвет раствора? Какой газ выделяется?

б) К 1-2 мл раствора перманганата калия прилейте столько же разбавленной серной кислоты и раствор нитрита калия до обесцвечивания смеси. Какой продукт образуется в результате окисления нитрит-иона?

Составьте уравнения ОВР методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) с учетом реакции среды.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Что такое степень окисления и окислительно-восстановительные реакции?
2. Электронная теория окислительно-восстановительных реакций.
3. Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений в зависимости от их положения в Периодической системе элементов и степени окисления элементов в соединениях.
4. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительное равновесие.
5. Полуреакции восстановления и окисления и окислительно-восстановительная пара.
6. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный водородный электрод.
7. Направление окислительно-восстановительной реакции. Константа равновесия.

Выполнить упражнения:

1. Можно ли ион Cr^{3+} окислить в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, действуя ионом NO_3^- , чтобы последний перешел в NO ?
2. Определить направление реакции между сульфидом свинца PbS и разбавленной азотной кислотой, пользуясь величинами нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.
3. При анализе смеси, содержащей ионы Br^- , I^- и S^{2-} , прибавляется хлорная вода. В какой последовательности будет протекать процесс их окисления?
4. Напишите уравнение реакции взаимодействия пероксида водорода и ионов хрома(III) в щелочной среде.
5. Покажите, в каком направлении будет протекать реакция в системе
$$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$
при комнатной температуре в стандартных состояниях веществ. В каком направлении протекает эта реакция, если $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{I}_2) = c(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = c(\text{I}^-) = 0,01$ моль/л (коэффициенты активности ионов принять равными единице)? При расчете используйте справочник.

Тестовые задания:

1. Химические реакции, протекающих с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называют:
 - а) реакциями ионного обмена;
 - б) окислительно-восстановительными реакциями;
 - в) стехиометрическими реакциями;
 - г) экзотермическими реакциями.
2. Окислитель - это атом, молекула или ион, который:
 - а) увеличивает свою степень окисления;
 - б) принимает электроны;
 - в) окисляется;
 - г) отдает свои электроны.
3. Степень окисления - это:
 - а) число, показывающее, с каким количеством одновалентных атомов может соединиться атом данного элемента;
 - б) отрицательный логарифм концентрации ионов окислителя в растворе;
 - в) условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что все связи в молекуле - ионные;

г) условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что все связи в молекуле - ковалентные.

4. Перманганат калия в нейтральной среде восстанавливается до:

- а) манганат-иона;
- б) оксида марганца (II);
- в) оксида марганца (IV);
- г) катиона Mn^{2+} .

5. Чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал:

- а) тем сильнее окисленная форма как окислитель, и тем слабее восстановленная форма как восстановитель;
- б) тем слабее окисленная форма как окислитель, и тем сильнее восстановленная форма как восстановитель;
- в) тем меньшее количество продукта восстановления окислителя образуется в ОВР;
- г) тем меньше степень окисления элемента-окислителя.

6. Указать вещество, которое может быть и окислителем, и восстановителем:

- а) H_2O ;
- б) H_2O_2 ;
- в) CO_2 ;
- г) CH_4 .

7. Отметить окислительно-восстановительную реакцию:

- а) $Al + NaOH \rightarrow$
- б) $Al_2O_3 + NaOH \rightarrow$
- в) $AlCl_3 + NaOH \rightarrow$
- г) $Al(OH)_3 + HCl \rightarrow$

8. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится следующая реакция:
 $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$?

- а) внутримолекулярная;
- б) межмолекулярная,
- в) обмена,
- г) диспропорционирования.

9. Отметить реакцию диспропорционирования:

- а) $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$;
- б) $2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$;
- в) $Na_2SO_3 + 4NaI + H_2SO_4 = S + 2I_2 + Na_2SO_4 + H_2O$;
- г) $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$.

10. Процесс окисления протекает в следующих схемах: 1) $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$; 2) $Cl_2 \rightarrow ClO_3^-$;
3) $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$; 4) $H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2$:

- а) 2, 4
- б) 1, 2
- в) 2, 3
- г) 1, 4.

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007-559с.

2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 8. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ (ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА). РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Цель занятия: рассмотреть основные закономерности протекания химических реакций с точки зрения термодинамики. Изучить понятия и определения термодинамических процессов.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Основные понятия и функции термодинамики.
- б) Первый и второй законы термодинамики.
- в) Закон Гесса.
- г) Энергию Гиббса.

Студент должен уметь:

- а) Формулировать основные законы термодинамики.
- б) Использовать формулы для расчетов термодинамических величин.
- в) Решать задачи на термодинамику.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Основные понятия термодинамики.
2. Химические процессы и их классификация.
3. Гомогенная и гетерогенная системы.
4. Энергетические процессы живых организмов.

Теоретическая часть

Термодинамика представляет собой раздел физической химии, изучающий любые макроскопические системы, изменения состояния которых связано с передачей энергии в форме теплоты и работы. Химическая термодинамика является теоретической основой биоэнергетики науки о превращениях энергии в живых организмах и специфических особенностях превращения одних видов энергии в другие в процессе жизнедеятельности. В живом организме существует тесная взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии. Обмен веществ является источником энергии всех жизненных процессов.

Осуществление любых физиологических функций (движение, поддержание постоянства температуры тела, выделение пищеварительных соков, синтез в организме различных сложных веществ из более простых и т.п.) требует затраты энергии. Источником всех видов энергии в организме являются питательные вещества (белки, жиры, углеводы), потенциальная химическая энергия которых в процессе обмена веществ превращается в другие виды энергии. Основным путем освобождения химической энергии, необходимой для поддержания жизнедеятельности организма и осуществления физиологических функций, являются окислительные процессы. Химическая термодинамика позволяет установить связь между энергетическими затратами при выполнении человеком определенной работы и калорийностью питательных веществ, дает возможность понять энергетическую сущность биосинтетических процессов, протекающих за счет энергии, высвобождаемой при окислении питательных веществ. Знание стандартных термодинамических величин относительно небольшого числа соединений позволяет производить термохимические расчеты для энергетической характеристики различных биохимических процессов. Применение термодинамических методов дает возможность количественно оценить энергетику структурных превращений белков, нуклеиновых кислот, липидов и биологических

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

Задачи химической термодинамики

1. Определение энергетических эффектов химических и физико–химических процессов.
2. Установление критериев самопроизвольного протекания химических и физико–химических процессов.
3. Установление критериев равновесного состояния термодинамических систем.

Основные понятия и определения

Термодинамическая система - тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела, называют термодинамической системой. В зависимости от способности системы обмениваться с окружающей средой энергией и веществом различают изолированные, закрытые и открытые системы.

Гомогенная система – система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы (фазы).

Гетерогенная система – система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы.

Фаза – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделённая от других частей системы видимыми поверхностями раздела при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Изолированной системой называют систему, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Систему, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называют *закрытой*. *Открытой* системой называют систему, обменивающуюся с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояние системы, стандартное состояние. Состояние системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств. Каждое состояние системы характеризуется определенными величинами этих свойств. Если эти свойства изменяются, то изменяется и состояние системы, если же свойства системы не изменяются со временем, то система находится в состоянии равновесия. Для сравнения свойств термодинамических систем необходимо точно указать их состояние. С этой целью введено понятие – стандартное состояние, за которое для индивидуальной жидкости или твердого тела принимается такое физическое состояние, в котором они существуют при давлении в 1 атм (101315 Па) 298 К. Для газов и паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении в 1 атм подчиняется законам идеальных газов, при данной температуре. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, пишутся с индексом «о» и нижним индексом указывается температура, чаще всего это 298 К. Уравнение состояния.

Функции состояния. Свойства, величины которых при переходе системы из одного состояния в другое зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути перехода, получили название функций состояния. К ним относятся, например, давление, объем, температура системы.

Процессы. Переход системы из одного состояния в другое называют процессом. В зависимости от условий протекания различают следующие виды процессов:

Изотермический – процесс, протекающий при постоянной температуре.

Изобарный – процесс, протекающий при постоянном давлении.

Изохорный – процесс, при котором объем системы остается постоянным.

Адиабатический – процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

Равновесный – процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Неравновесный – процесс, при котором система проходит через неравновесные состояния.

Энергия. Внутренняя энергия. Основным свойством материи является то, что она находится в постоянном движении. Формы движения материи могут быть различными и определяются уровнем ее организации.

Мерой движения и взаимодействия материальных систем является *энергия*. *Полная энергия системы* представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии системы как целого, так и ее внутренней энергии.

Внутренняя энергия U – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Пока не имеется методов измерения абсолютной величины U какой-либо системы, но изменение внутренней энергии ΔU в каком-либо процессе можно измерить или рассчитать, что оказывается достаточным для решения многих физико-химических проблем.

Работа и теплота. Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой или от одной части системы к другой ее части. Упорядоченную форму передачи энергии называют работой, неупорядоченную форму передачи энергии называют теплотой.

При передаче энергии в форме работы одно тело (система) развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим телом (системой), к которому эта сила приложена. При этом тело, производящее работу, передает часть своей энергии телу, над которым производится работа. Следует иметь в виду, что словом *«работа»* обозначают как сам процесс передачи энергии, так и количество энергии, обозначаемое символом A . *Работу, производимую системой над окружающей средой, условились считать положительной, работу, производимую над системой – отрицательной.*

Теплота – это неупорядоченная форма передачи энергии от одной системы к другой, производимая посредством совокупности микрофизических процессов, например, в результате движения и взаимодействия молекул. Термином «теплота» называют не только сам процесс передачи энергии, но и количество энергии, переданной в форме тепла. Количество теплоты обозначают символом Q . Если система получает некоторое количество энергии, передаваемое в форме тепла, то Q условно считают положительной величиной, если же система отдает энергию окружающей среде в форме тепла, то Q считают отрицательной величиной.

Первый закон термодинамики

Первый закон установлен Р.Майером (1842 г.), Д.Джоулем (1842 г.) и Л. Гельмгольцем (1847 г.) и представляет собой обобщение огромного человеческого опыта.

Первый закон термодинамики по своему существу является законом сохранения и превращения энергии. Он гласит:

«Если к системе подводится определенное количество энергии в форме теплоты Q , то часть этой энергии расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU , а часть – на совершение работы A . Энергия может превращаться из одного вида в другой, но не может возникать или исчезать». ΔU не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, т.е. внутренняя энергия является функцией состояния системы.

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии):

Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

Полная энергия изолированной системы постоянна;

Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU :

Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.

$$\Delta U = Q - A \quad (1)$$

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2)$$

Уравнение (1.1) является математической записью 1-го начала термодинамики для конечного, уравнение (1.2) – для бесконечно малого изменения состояния системы.

Внутренняя энергия является функцией состояния; это означает, что изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3)$$

Следует отметить, что определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно; термодинамику интересует лишь изменение внутренней энергии в ходе какого-либо процесса.

Второе начало термодинамики. Энтропия

Первое начало термодинамики утверждает, что при превращении одной формы энергии в другую полная энергия системы не изменяется, однако не указывает никаких ограничений относительно возможности этого процесса. Поэтому первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопросы о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно, о направлении и глубине протекания процесса.

Самопроизвольный процесс – процесс, который может протекать без затраты работы извне, причем в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать или *обратимо*, или *необратимо*. Хотя определение обратимого процесса уже приводилось, следует подробнее рассмотреть это понятие. Чтобы самопроизвольный процесс протекал обратимо, необходимо приложить извне такое сопротивление, чтобы переход был очень медленным и при бесконечно малом изменении противодействующей силы процесс мог пойти в обратном направлении. В случае обратимо происходящего изменения состояния системы производится максимальное количество работы. Всякий реальный процесс в какой-то степени является необратимым, и получаемая работа меньше максимально возможного теоретического количества.

Вынужденный процесс – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

Второе начало термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса. А также дает возможность определить, какими должны быть условия, чтобы нужный процесс протекал в необходимом направлении и в требуемой степени, что особенно важно для решения различных задач прикладного характера. Подобно первому, второе начало термодинамики выведено непосредственно из опыта. В то же

время второе начало термодинамики имеет ограниченную область применения: оно применимо лишь к макроскопическим системам.

Второе начало термодинамики звучит:

Любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.

Внутренняя энергии системы состоит из двух составляющих: "свободной" X и "связанной" Y энергий, причем "свободная" энергия может быть переведена в работу, а "связанная" энергия может перейти только в теплоту.

$$U = X + Y$$

Величина связанной энергии тем больше, чем меньше разность температур, и при $T = \text{const}$ тепловая машина не может производить работу. Мерой связанной энергии является новая термодинамическая функция состояния, называемая *энтропией*.

Энтропия S есть функция состояния:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (6)$$

Выражение (6) является определением новой функции состояния – энтропии и математической записью второго начала термодинамики для обратимых процессов. Если система обратимо переходит из состояния 1 в состояние 2, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (7)$$

Подставляя (6, 7) в выражения для первого начала термодинамики (1, 2) получим совместное аналитическое выражение двух начал термодинамики для обратимых процессов:

$$dU = TdS - \delta A \quad (8)$$

$$\Delta U = T\Delta S - A \quad (9)$$

Для необратимых процессов можно записать неравенства:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (10)$$

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

Энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать.

Оба этих вывода также являются формулировками второго начала термодинамики.

Термохимия

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий энергетические эффекты химических и физико-химических процессов. Термохимия также охватывает тепловые эффекты растворения, аллотропных и агрегатных превращений и т.п.

Тепловой эффект реакции – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в результате реакции.

Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

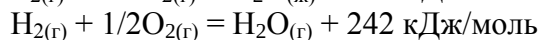
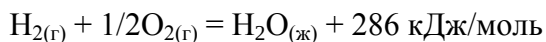
Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Поскольку $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ всегда положительно (на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию), а $\Delta H_{\text{сольв}}$ всегда отрицательно, знак $\Delta H_{\text{раств}}$ определяется соотношением абсолютных величин $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}$:

$$\Delta H_{\text{раств}} = |\Delta H_{\text{кр.реш.}}| - |\Delta H_{\text{сольв}}|$$

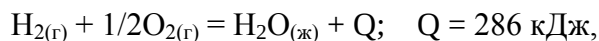
Величина теплового эффекта зависит от агрегатного состояния исходных и конечных веществ.



Стандартный тепловой эффект реакции – тепловой эффект реакции, измеренный при постоянной температуре (298 К), постоянном давлении (1 атм) и рассчитанный на один моль продукта реакции.

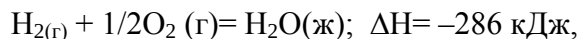
Термохимическое уравнение – это уравнение реакции, включающее её тепловой эффект. Существует две формы записи термохимических уравнений.

Первая форма записи:



где Q – термохимический тепловой эффект реакции, который характеризует энергетические изменения в окружающей среде. Если в окружающую среду выделяется энергия, то $Q > 0$ и процесс называется *экзотермическим*; и, наоборот, если энергия поглощается из окружающей среды, то $Q < 0$ и процесс называется *эндотермическим*.

Вторая форма записи:



где ΔH – термодинамический тепловой эффект – отражает энергетические изменения, происходящие в реакционной системе.

$\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция, в системе происходит убыль энергии.

$\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция, в системе происходит прибыль энергии.

Таким образом, $Q = -\Delta H$, т.е. термохимический тепловой эффект реакции равен по абсолютной величине термодинамическому тепловому эффекту, но противоположен по знаку.

Закон Гесса

В 1840 г. Г.И. Гесс опытным путём установил один из основных законов термохимии: изохорный и изобарный тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания реакции, т.е. от числа промежуточных стадий, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, а зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Основным законом термохимии является закон Гесса, являющийся частным случаем первого начала термодинамики:

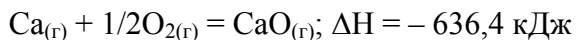
Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H_{\text{обр}}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298\text{К}$, $P = 1\text{атм}$). Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю.

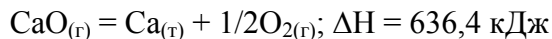
Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H_{\text{сг}}^0$) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моль сложного вещества с образованием высших оксидов. Стандартная энтальпия сгорания высших оксидов и кислорода равна нулю.

Следствия из закона Гесса.

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции, т.е. энтальпия образования вещества равна энтальпии разложения вещества, но противоположна по знаку (закон Лавуазье–Лапласа): $\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$. Например, энтальпия образования оксида кальция из металлического кальция и газообразного кислорода равна:



Для разложения 1 моль оксида кальция на кальций и кислород необходимо затратить 636,4 кДж:



2. Тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

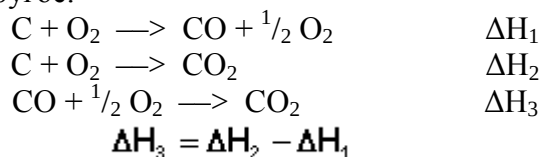
$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр. прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр. исх. в-в}}$$

Данное уравнение даёт возможность рассчитать тепловой эффект любой реакции, когда известны стандартные теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ.

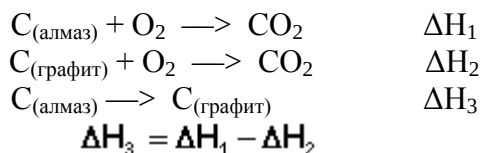
3. Тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр. исх. в-в}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр. прод.}}$$

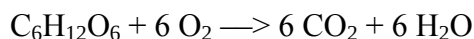
2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.



В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплота образования кислорода по определению равна нулю):



$$\Delta H = [6\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]$$

Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому табличные значения теплот различных процессов принято относить к стандартному состоянию – температуре 298 К и давлению 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают ΔH°_{298} и ΔU°_{298} соответственно.

Тепловые эффекты различных процессов.

Теплота растворения – это количество энергии, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моля вещества в количестве растворителя, достаточном для полной сольватации (на 1 моль вещества 300 – 400 моль растворителя).

Теплота растворения равна сумме двух слагаемых:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

где ΔH_1 – теплота перехода твердого или газообразного вещества в то состояние, в котором оно существует в растворе.

ΔH_2 – теплота взаимодействия растворяемого вещества с растворителем (теплота сольватации или теплота гидратации, если растворителем является вода).

ΔH_2 всегда отрицательна, а ΔH_1 может быть и положительна и отрицательна.

Калорийность пищи

В организме пища перерабатывается с выделением энергии в форме теплоты. Основная часть энергии пищи расходуется на мускульную деятельность, обмен веществ в организме и для поддержания температуры тела.

Главными компонентами пищи являются углеводы, жиры и белки. Удельная теплота сгорания пищи получила название калорийность. Калорийность углеводов и белков обычно приравнивают к теплотам их полного сгорания до CO_2 , H_2O и N_2 (дополнительно для белков) и считают их примерно одинаковой: 16,5-17,2 кДж/г (4,0-4,1 ккал/г). В случае жиров окисление идет более глубоко и их калорийность почти в 2 раза больше калорийности углеводов и белков, т.е. 37,7 – 39,8 кДж/г (9,0 – 9,5 ккал/г). Средний расход энергии человека составляет (кДж/мин.): 6 при сидении, 10 при стоянии, 16 при ходьбе и 40 при беге. В среднем расход энергии в сутки у человека составляет 9000 – 13000 кДж.

Ниже приводится калорийность некоторых пищевых продуктов (первые цифры в кДж/г, вторые - в ккал/г): пиво – 1,3-1,8 и 0,31-0,43; яблоки – 2,0-2,5 и 0,48-0,60; молоко – 3,0 и 0,72; картофель – 3,7 и 0,88; яйца – 6,0-6,1 и 1,43-1,46; белый хлеб – 10-12 и 2,39-2,87; мясо говяжье (сырое) – 11,1 и 2,63; рис – 15,4 и 3,68; сахар – 16,8 и 4,0; орехи – 23-24 и 5,5-5,74; масло сливочное – 30,4 и 7,26.

Энергия Гиббса

По изменению энтропии можно судить о направлении и пределах протекания процессов только в изолированных системах. В случае закрытых и открытых систем необходимо также учитывать изменение энтропии окружающей среды. Решение последней задачи или крайне сложно, или невозможно. Поэтому в термодинамике для изучения открытых или закрытых систем используют другие термодинамические функции – так называемые термодинамические потенциалы, изменение которых позволяет определять направление процессов и пределы их протекания без учета изменений их в окружающей среде. В частности, к термодинамическим потенциалам относится функция состояния, называемая энергией Гиббса, которую обозначают через G . Понятие об энергии Гиббса было введено на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики. Объединенное уравнение может быть выведено следующим образом.

Из *первого закона термодинамики* следует:

$$A = Q - \Delta U \quad (11)$$

Подставляя значение Q в уравнение (16) находим:

$$\text{для обратимого процесса } A_{\text{обр.}} = T\Delta S - \Delta U \quad (12)$$

$$\text{для необратимого процесса } A_{\text{необр.}} = < T\Delta S - \Delta U \quad (13)$$

Уравнение (13) называют объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики для обратимых процессов.

Таким образом,

$$G = U - TS + pV$$

Имея в виду последнее уравнение, можно записать:

$$\begin{aligned} A'_{\max} &= G_1 - G_2, \\ \text{т.к. } \Delta G &= G_2 - G_1, \quad A'_{\max} = -\Delta G \end{aligned} \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно-изотермическом процессе, равна уменьшению энергии Гиббса. Для необратимого процесса, путем аналогичного преобразования справедливо:

$$A'_{\text{необр.}} < \Delta G \quad (15),$$

т.е. уменьшение энергии Гиббса в необратимом процессе больше производимой системой полезной работы.

Зная, что $U + pV = H$, уравнение (14) можно переписать следующим образом:

$$G = H - TS$$

или

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

Последнее уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

или

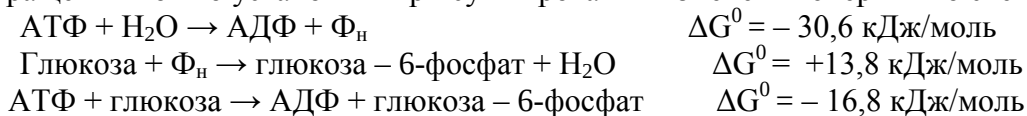
$$\Delta U = \Delta G - p\Delta V + T\Delta S,$$

из чего следует, что изменение внутренней энергии системы можно представить как сумму трех слагаемых: ΔG – часть внутренней энергии системы, способная при изобарно-изотермических условиях превратиться в работу, $p\Delta V$ – часть внутренней энергии, затрачиваемая системой на совершение работы против сил внешнего давления, и $T\Delta S$ – «связанная энергия», представляющая собой часть внутренней энергии, которая в указанных условиях не может быть превращена в работу. «Связанная энергия» тем больше, чем больше энтропия данной системы. Таким образом, энтропию можно рассматривать как меру «связанной энергии».

Величина ΔG служит мерой способности системы производить работу и позволяет решить вопрос, может ли реакция протекать самопроизвольно. Реакция протекает самопроизвольно только в том случае, если происходит уменьшение энергии Гиббса системы. Такие реакции называют экзергоническими. Если же энергия Гиббса системы возрастает, то для осуществления реакции необходимо затратить работу. Такие реакции называют эндергоническими.

Реакцию, которая в данных условиях не является самопроизвольной, поскольку протекание ее связано с увеличением «свободной энергии», можно осуществить путем сопряжения ее с другой реакцией, характеризующейся достаточно большой отрицательной величиной изменения энергии Гиббса.

Рассмотрим типичный пример сопряженных биохимических реакций. В процессе гликолитического превращения глюкозы первой стадией является реакция её фосфорилирования. Величина ΔG^0 для реакции фосфорилирования глюкозы положительная. Тем не менее в присутствии аденозинтрифосфата (АТФ) эта реакция имеет место. Энергитический баланс общего превращения можно установить при суммировании изменения энергии по схеме:



Условные обозначения: $\text{Ф}_\text{н}$ – неорганический фосфат, АДФ – аденозиндифосфат.

Таким образом, суммарное изменение свободной энергии равно $-16,8 \text{ кДж/моль}$. Это указывает на то, что данная реакция является сопряженной реакции гидролиза АТФ, т.е. реакция фосфорилирования глюкозы протекает самопроизвольно и в присутствии реакции гидролиза АТФ.

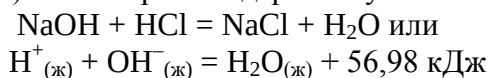
Расчет ΔG^0 в химических реакциях

1. *Стандартная свободная энергия образования* (ΔG^0) вещества – изменение свободной энергии реакции образования этого соединения из элементов при стандартных условиях.

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх. в-в}} \quad (22)$$

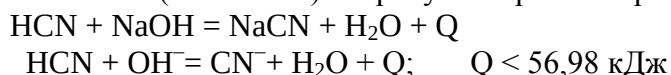
где $\Delta G^0_{\text{продуктов реакции}}$ – стандартная свободная энергия образования продуктов реакции; $\Delta G^0_{\text{исх.в-в}}$ – стандартная свободная энергия образования исходных веществ. Свободная энергия образования любого простого вещества в стандартном состоянии принимается за нуль.

2. *Теплота нейтрализации* – это количество энергии, которое выделяется при образовании одного моля воды из H^+ (H_3O^+) и OH^- при стандартных условиях:



При взаимодействии сильной кислоты и сильного основания, независимо от их природы, теплота нейтрализации будет постоянной и равна 56,98 кДж.

Если в реакцию вступает слабая кислота или слабое основание, то теплота нейтрализации будет меньше, так как ионизация кислоты (основания) потребует затраты энергии.



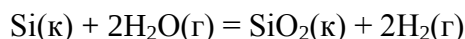
3. *Теплота фазовых превращений* – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в процессе перехода компонентов системы из одной фазы в другую.

Фаза – совокупность однородных и одинаковых по составу, структуры и свойствам частей системы, отделенных друг от друга поверхностью раздела, на которой свойства меняются скачкообразно. Фаза – это гомогенная система. Между различными фазами одной системы возникают фазовые равновесия:

жидкость $\rightleftharpoons$ пар; твердое вещество $\rightleftharpoons$ пар; твердое вещество $\rightleftharpoons$ жидкость

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить изменение энергии Гиббса химической реакции окисления кремния парами воды:



при температуре 1200 К. Сделать вывод о возможности или невозможности протекания реакции в данных условиях. (При расчетах не учитывать температурную зависимость теплоемкости).

Решение:

1. Из справочника определяем термодинамические константы исходных веществ и продуктов реакции:

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	C_p , Дж/(моль·К)
Si(κ)	0	18,72	19,8
H ₂ O(r)	–241,84	188,74	33,56
SiO ₂ (κ)	–859,3	42,09	44,48
H ₂ (r)	0	130,6	28,83

2. Вычисляем энтальпию химической реакции при стандартной температуре (298 К):

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_{298}(\text{SiO}_2) + 2\Delta H^0_{298}(\text{H}_2)) - (\Delta H^0_{298}(\text{Si}) + 2\Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O})) = \dots$$

$$= (-859,3 + 0) - (0 + 2(-241,84)) = -375,62 \text{ кДж/моль}$$

3. Вычисляем изменение теплоемкости:

$$\Delta C_p = (C_p(\text{SiO}_2) + 2C_p(\text{H}_2)) - (C_p(\text{Si}) + 2C_p(\text{H}_2\text{O})) = \dots$$

$$= (44,48 + 2 \cdot 33,56) - (19,8 + 2 \cdot 28,83) = 34,14 \text{ Дж/(моль·К)}$$

4. Вычисляем энтальпию химической реакции при заданной температуре (1200 К):

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p(T - 298) = -375620 + 34,14 \cdot (1200 - 298) = -344825,7 \text{ Дж/моль}$$

5. Вычисляем изменение энтропии реакции в стандартных условиях:

$$\Delta S^0_{298} = (S^0_{298}(\text{SiO}_2) + 2S^0_{298}(\text{H}_2)) - (S^0_{298}(\text{Si}) + 2S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})) = \dots$$

$$= (42,09 + 2 \cdot 130,6) - (18,72 + 2 \cdot 188,74) = -92,91 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

6. Вычисляем изменение энтропии реакции при заданной температуре:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \left(\frac{T}{298} \right) = -92,91 + 34,14 \cdot \ln(1200/298) = -45,35 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

7. Вычисляем изменение энергии Гиббса химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = -344825,7 - 1200 \cdot (-45,35) = -290405,7 \text{ Дж/моль} = -290,41 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: Значение ΔG отрицательно – протекание реакции в прямом направлении при данной температуре возможно.

Задача 2. Вычислить тепловой эффект перехода $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (теплоту гидратации), если теплота растворения CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равны 66,5 и -11,7 кДж соответственно.

Решение:

1. Исходя из закона Гесса:

$$66,5 = Q_x - 11,7$$

Ответ: $Q_x = + 78,2 \text{ кДж}$; $\Delta H = -78,2 \text{ кДж}$.

Задача 3. Вычислить тепловой эффект перехода $\text{Si}_{(\text{аморфный})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{кристаллический})}$, если теплоты сгорания этих модификаций составляют 867,3 и 850,6 кДж соответственно.

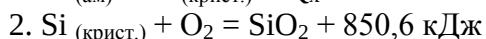
Решение:

Аморфный кремний можно сразу окислить до SiO_2 :



а можно сначала превратить его в кристаллическую модификацию, которую затем подвергнуть окислению.

$$1. \text{Si}_{(\text{ам})} = \text{Si}_{(\text{крист.})} + Q_x$$

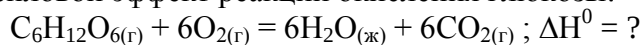


$$867,3 - 850,6 = 16,7 \text{ кДж}$$

Ответ: $\Delta H = - 16,7 \text{ кДж}$

Термохимические расчеты и их использование для характеристики биохимических процессов. Значения стандартных энтальпий образования и сгорания различных веществ имеются в справочниках. Эти значения используются для расчета тепловых эффектов различных процессов, в том числе и биохимических реакций.

Задача 4. Рассчитать тепловой эффект реакции окисления глюкозы:



$$\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{г})}] = -1260 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{CO}_{2(\text{г})}] = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

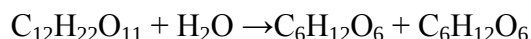
Решение:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = (6\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] + 6\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{CO}_{2(\text{г})}]) - \Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{г})}] = ((6(-285,8) + 6(-393,5)) - (-1260)) = -2815,8 \text{ кДж}.$$

Ответ: Исходя из закона Гесса, следует, что при окислении 1 моль глюкозы в живых организмах выделяется такое же количество энергии.

Задача 5. Рассчитать изменение свободной энергии реакции гидролиза сахарозы при стандартных условиях и сделать вывод о том, будет ли протекать процесс гидролиза сахарозы самопроизвольно.

Решение:



Из справочной таблицы найдем, что:

$$\Delta G^0(\text{Д} - \text{глюкоза}) = -916,34 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{фруктоза}) = -914,50 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{H}_2\text{O ж}) = -237,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{сахароза}) = -1550,36 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = (-916,34 + (-914,50)) - (-1550,36 + (-237,3)) = -43,18 \text{ кДж/моль}$$

Реакция гидролиза сахарозы при стандартных условиях будет протекать самопроизвольно.

Если известны значения ΔH^0 и ΔS^0 , можно рассчитать ΔG^0 реакции по формуле:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Задача 6. Рассчитать изменение свободной энергии реакции $\Delta G^0_{\text{реакции}}$ образования метана из простых веществ при 298 К.

Решение:



Из найденных в справочной литературе данных $\Delta H^0_{\text{обр}}$ и S^0 составляем таблицу:

	C (графит)	H _{2(г)}	CH _{4(г)}
$\Delta H^0_{\text{обр}}$ (кДж/моль)	0	0	-74,81
S^0 (Дж/моль К)	5,74	130,7	186,30

Из приведенных в таблице значений мы можем найти ΔH^0 и ΔS^0 для реакции.

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{обр. CH}_{4(\text{г})}} - \Delta H^0_{\text{обр. C}_{(\text{графит})}} - \Delta H^0_{\text{обр. H}_{2(\text{г})}} = 74,81 - (0 + 0) = 74,81 \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = S^0_{\text{CH}_{4(\text{г})}} - [S^0_{\text{C}_{(\text{графит})}} + 2S^0_{\text{H}_{2(\text{г})}}] = 186,3 - (5,74 + 2 \times 130,7) = -80,84 \text{ (Дж/моль К)}$$

Значение ΔH^0 и ΔS^0 подставляем в формулу $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = -74,81 - (298\text{К})(-80,84) = -74,81 + 24,09 = -50,72 \text{ (кДж/моль)}$$

Ответ: $\Delta G^0_{\text{реакции}} = -50,72 \text{ (кДж/моль)}$.

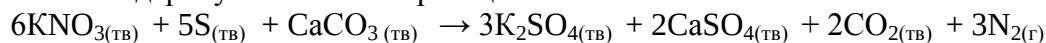
Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

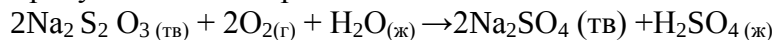
1. Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики. Системы: изолированные, закрытые, открытые. По каким признакам классифицируются системы?
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа. Изобарный и изохорный тепловые эффекты.
3. Энтальпия. Что определяет значение энтальпии химической реакции?
4. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания.
5. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии. Калорийность основных составных частей пищи и некоторых пищевых продуктов. Расход энергии при различных режимах двигательной активности.
6. Перечислите параметры стандартного состояния системы.
7. Термодинамически обратимые и необратимые процессы.
8. Энтропия. Статистическое и термодинамическое толкование энтропии. Стандартная энтропия.
9. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Энтальпийный и энтропийный фактор. Экзо- и эндоэргонические процессы в организме.

Выполнить упражнения и решить задачи:

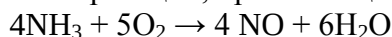
1. Вычислите стандартную энтальпию реакции:



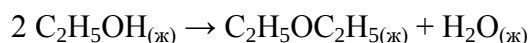
2. Вычислите стандартную энтальпию реакции:



3. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:

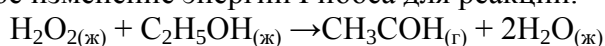


4. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:



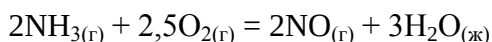
5. Для прямой реакции $\Delta G^\circ < 0$. Константа скорости какой реакции – прямой или обратной – будет больше?

6. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакции:



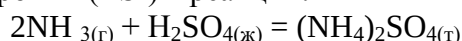
7. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакции гидратации сывороточного альбумина, при 25 °С, если $\Delta H^\circ = -6,08$ кДж/моль, и $\Delta S^\circ = -5,85$ кДж/моль К

8. Вычислить $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ и определить возможность ее осуществления в стандартных условиях:



Ответ: -505,56 кДж/моль

9. Рассчитайте изменение энтропии (ΔS°) в реакции:



Ответ: -321,6 Дж/моль К

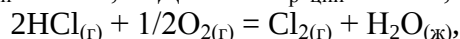
10. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} + \text{CO}_{(\text{Г})} = \text{CO}_{2(\text{Г})} + \text{H}_2_{(\text{Г})}$

Ответ: -41,2 кДж

11. Исходя из уравнения реакции: $\text{H}_2\text{S}_{(\text{Г})} + 1,5\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} + \text{SO}_{2(\text{Г})}$ рассчитайте энтальпию образования H_2S , если $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -563$ кДж

Ответ: -19,7 кДж/моль

12. Используя данные $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -101,2$ кДж и $\Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = -182,82$ Дж/моль К, для реакции:



рассчитайте $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ и определите возможность ее осуществления в стандартных условиях

Ответ: -46,9 кДж/моль.

Тестовые задания:

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается четыре ответа, из которых могут быть правильными один, два или три.

1. Закрытая система – эта система, которая:

- а) обменивается с окружающей средой только веществом
- б) обменивается с окружающей средой только энергией
- в) обменивается с окружающей средой веществом и энергией
- г) не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом

2. Гомогенная система – это

- а) раствор сахара в воде
- б) осадок сульфата бария в контакте с водой
- в) смесь азота и кислорода при 0°С
- г) смесь воды и льда при 0°С

3. Экспериментально можно определить значение следующих термодинамических параметров состояния системы:

- а) масса
- б) внутренняя энергия
- в) энтальпия
- г) абсолютная энтропия

4. В системе протекает термодинамический процесс, если:

- а) объем системы уменьшается
- б) температура в системе повышается на 1°C
- в) изменяется химический состав вещества системы
- г) система перемещается в окружающей среде

5. Функциями состояния системы являются:

- а) энтальпия
- б) теплота
- в) работа
- г) свободная энергия Гиббса

6. Укажите математическое выражение первого закона термодинамики для изохорных процессов:

- а) $Q = A$
- б) $Q = \Delta H$
- в) $Q = \Delta U$
- г) $A = - \Delta U$

7. Укажите вид процесса, при котором энергия, сообщенная системе в форме теплоты, равна изменению энтальпии системы:

- а) изотермический
- б) изохорный
- в) изобарный
- г) адиабатный

8. Какие из следующих утверждений верны:

- а) абсолютное значение энтальпии системы можно экспериментально определить с помощью калориметра
- б) ΔH является положительной величиной для эндотермической реакции
- в) энтальпия образования сложного вещества равна величине, но противоположна по знаку энтальпии разложения этого вещества
- г) тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий сгорания продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий сгорания исходных продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

9. Укажите неравенство, которое однозначно характеризует эндотермическую реакцию:

- а) $\Delta H > 0$
- б) $\Delta S > 0$
- в) $\Delta H < 0$
- г) $\Delta G > 0$

10. Тепловой эффект ΔH химической реакции, протекающей в изохорных или изобарных условиях, зависит от:

- а) природы реагирующих веществ
- б) количества реагирующих веществ
- в) агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции
- г) способа превращения исходных веществ в продукты реакции.

11. Укажите формулу, которая соответствует математическому выражению второго закона термодинамики для обратимых процессов:

- а) $Q = \Delta U + p \Delta V$
- б) $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$
- в) $\Delta S = Q/T$
- г) $\Delta S > Q/T$

12. Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то энтропия системы:

- а) уменьшается
- б) сначала увеличивается, а затем уменьшается
- в) увеличивается
- г) не изменяется

13. Не производя вычислений, укажите процессы, при протекании которых энтропия системы возрастает:

- а) $H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2O_{(г)}$
- б) $H_{2(г)} + 0,5O_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(г)}$
- в) $C_{(т)} + CO_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)}$
- г) $2KClO_{3(т)} \rightarrow 2KCl_{(т)} + 3O_{2(г)}$

14. Укажите химические реакции, для которых превращение исходных веществ в продукты сопровождается одновременным уменьшением энтальпии и возрастанием энтропии:

- а) $KClO_{3(т)} \rightarrow KCl_{(т)} + 1,5O_{2(г)}$ $\Delta H < 0$
- б) $H_{2(г)} + 0,5O_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(г)}$ $\Delta H < 0$
- в) $H_2O_{(ж)} \rightarrow H^+_{(водн.)} + OH^-_{(водн.)}$ $\Delta H > 0$
- г) $0,5C_{(т)} + 0,5O_{2(г)} \rightarrow CO_{(г)}$ $\Delta H < 0$

15. Критерием принципиальной невозможности самопроизвольного протекания изобарно–изотермического процесса является неравенство:

- а) $\Delta H > 0$
- б) $\Delta S < 0$
- в) $\Delta G < 0$
- г) $\Delta G > 0$

16. В каком из следующих случаев химическая реакция может протекать самопроизвольно при любой температуре:

- а) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$
- б) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$
- в) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$
- г) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$

17. Укажите неравенство, которое однозначно характеризует эндоэргоническую реакцию:

- а) $\Delta H < 0$
- б) $\Delta H > 0$
- в) $\Delta G < 0$
- г) $\Delta G > 0$

18. Какое из следующих утверждений однозначно характеризует экзоэргоническую реакцию:

- а) энтальпия системы в ходе реакции уменьшается
- б) энтальпия системы возрастает
- в) свободная энергия Гиббса продуктов реакции меньше, чем исходных веществ

г) свободная энергия Гиббса продуктов реакции больше, чем исходных веществ

19. Химическое равновесие в реакционной системе достигается при условии, когда:

а) $\Delta G = 0$

б) $\Delta G < 0$

в) скорости и прямой и обратной реакции одинаковы

г) $\Delta G > 0$

20. 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

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.

2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.

3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.

4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.

5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007

6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.

7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.

8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

ВОПРОСЫ К МОДУЛЮ 1

«Ионные равновесия в растворах электролитов»

1. Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Основные положения теории Аррениуса.

2. Сильные и слабые электролиты. Диссоциацию электролита $K_t A_n B_m$ можно представить в виде.....

3. Процесс электролитической диссоциации в воде веществ с ионным и ковалентным типом связи.

4. Степень и константа диссоциации. Факторы, влияющие на эти характеристики.

5. Закон разведения Оствальда (взаимосвязь между степенью и константой диссоциации слабых электролитов).

6. Активность и концентрация растворов. Что называют ионной силой раствора?

7. Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Почему константа диссоциации теряет смысл в растворах сильных электролитов?

8. Объясните понятия «кислота» и «основание» с точки зрения теории Аррениуса. Приведите примеры.

9. Объясните понятия «кислота» и «основание» с точки зрения теории Бренстеда–Лоури. Приведите примеры.

10. Ионное произведение воды, его значение, от чего оно зависит? Что такое водородный показатель? Какие значения принимает pH в различных средах?

Гидролиз солей

1. Процессы сольватации и гидратации.
2. Гидролиз солей. Гидролиз с точки зрения протолитической теории.
3. Роль H_2O и растворов в жизнедеятельности. Физико-химические свойства воды, обуславливающие ее уникальную роль как единственного биорастворителя.
4. Какие типы солей подвергаются гидролизу? Типы гидролиза.
5. Роль гидролиза биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности? Напишите уравнение гидролиза АТФ. Какова роль этого процесса в организме человека?
6. Как выражается константа гидролиза для различных случаев гидролиза? Как определяется степень гидролиза, факторы, влияющие на степень гидролиза.

«Коллигативные свойства растворов»

1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
3. Концентрация растворов и способы ее выражения.
4. Диффузия в растворах. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского. Факторы, влияющие на скорость диффузии. Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах.
5. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов.
6. Закон Рауля и следствия из него: понижение температуры замерзания растворителя, повышение температуры кипения, осмос.
7. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Зависит ли осмотическое давление от природы растворенного вещества?
8. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Изотонический коэффициент.
9. Роль осмоса в биологических системах. Плазмолиз и лизис.

«Буферные системы»

1. Что называют буферными растворами?
2. Чем обусловлено буферное действие с точки зрения протонной теории?
3. Классификация кислотно-основных буферных систем. Какие типы буферных систем известны?
4. Расчет pH буферных систем. От чего зависит pH буферной системы? Уравнение Гендерсона-Гассельбаха.
5. Что называется буферной емкостью системы? От чего зависит буферная емкость системы?
6. Патологические явления: ацидоз и алкалоз.
7. Какое химическое равновесие поддерживают в организме буферные системы? Буферные системы живого организма.

«Химическое равновесие»

1. Предмет химической кинетики.
2. Что понимают под скоростью химической реакции?
3. В чем различие гомогенных и гетерогенных химических процессов?
4. Как выражается средняя и истинная скорость химических реакций?

5. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
6. Закон действия масс. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит? Обратимые и необратимые реакции.
7. Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.
8. Какое явление называется катализом? Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного? В чем особенности ферментативного катализа?
9. Что понимается под состоянием химического равновесия? Выражение константы равновесия через равновесные концентрации реагирующих веществ. Каков физический смысл константы равновесия? Сформулируйте принцип Ле Шателье.

«Комплексные соединения»

1. Какие соединения называются координационными? Приведите примеры.
2. Классификация координационных соединений.
3. Природа химической связи в комплексных соединениях.
4. Как рассчитывается общая и ступенчатая константы нестойкости (устойчивости)?
5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Дайте определение понятий- комплексообразователь и лиганд.
7. Что означает понятие дентатности лигандов?
8. Какие комплексные соединения являются хелатными?
9. Какие биологически важные комплексы вы знаете?
10. Конформационные состояния комплексных ионов.

Ответы на тесты по теме:

3. Коллигативные свойства растворов:

1 – в; 2 – б; 3 – б; 4 – б; 5 – в; 6 – б; 7 – а; 8 – а; 9 – б; 10 – а.

4. Потенциометрическое определение рН раствора. Определение буферной ёмкости раствора:

1 – в, г; 2 – б; 3 – в; 4 – б; 5 – ...; 6 – в, г, д; 7 – а, в, д; 8 – б; 9 – а, в, д, е; 10 – а, в, г, е.

5. Получение и свойства комплексных соединений:

1 – в; 2 – г; 3 – б; 4 – в; 5 – а; 6 – г; 7 – в; 8 – г; 9 – а; 10 – в.