

№ МПД-19

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 «ОБЩАЯ ХИМИЯ, БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности
32.05.01 Медико-профилактическое дело

Часть 1

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

Владикавказ

Тематический план практических занятий

№ темы	Наименование темы
1.	Введение. Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории. Растворы и их физико-химические свойства (коллигативные свойства растворов)
2.	Основы химической кинетики. Изучение зависимости скорости химической реакции от температуры и присутствия катализатора
3.	Термодинамика ионных равновесий: кислотно-основные реакции
4.	Термодинамика ионных равновесий: реакции образования осадков
5.	Термодинамика реакций замещения лигандов
6.	Модульное занятие. Определение pH и степени гидролиза солей
7.	Свойства буферных растворов
8.	Термодинамика поверхностных явлений и ВМС
9.	Основы количественного анализа. Метод перманганатометрии. Приготовление рабочего раствора KMnO_4
10.	Определение нормальности и титра KMnO_4 . Определение содержания железа в растворе соли Мора
11.	Модульное занятие. Основные понятия в биорганической химии
12.	Изомерия органических соединений
13.	Кислотность и основность органических соединений
14.	Химические свойства углеводов
15.	Реакции нуклеофильного присоединения
16.	Карбоновые кислоты. Функциональные производные карбоновых кислот
17.	Гетерофункциональные соединения
18.	Биологически активные гетероциклические соединения
19.	Углеводы. Моносахариды. Дисахариды и полисахариды
20.	Модульное занятие. α -аминокислоты. Белки
	Итоговое тестирование

Занятие № 1

РАСТВОРЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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) Характеристику 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. Понятие о химии, как о науке.
- 2. Значение химии для медиков.
- 3. Роль H_2O и растворов в жизнедеятельности.
- 4. Физико-химические свойства воды, обуславливающие ее уникальную роль как единственного биорастворителя.
- 5. Гомогенная и гетерогенная системы.
- 6. Определение и классификация растворов.
- 7. Понятие о концентрации.
- 8. Способы выражения концентрации растворов.

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.*

Изучение свойств растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать в медицинской практике.

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

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

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

$$\text{Э}_{к-ты} = \frac{M}{\text{основность}}; \quad \text{Э}_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49; 1 \text{ г-экв} = 49 \text{ г.}$$

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

$$\text{Э}_{осн.} = \frac{M}{\text{валентность } Me}; \quad \text{Э}_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37.$$

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

$$\text{Э}_{соли} = \frac{M}{\text{вал - ть } Me \times \text{число атомов } Me}; \quad \text{Э}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57.$$

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

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра}}$$

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 микрон 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).

Когда молярная доля растворителя равна 1, коэффициент пропорциональности K_p численно равен давлению пара чистого растворителя p° :

$$p = p^\circ x$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворенного нелетучего неэлектролита. Математически закон Рауля можно представить так:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x_1,$$

где $p^\circ - p$ – абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;

x_1 – молярная доля растворенного вещества.

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

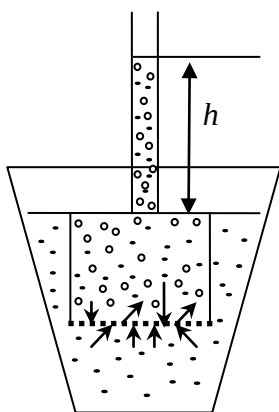
растворенное вещество нелетучее) выше, чем у чистых растворителей, причем повышение температуры кипения ΔT_k и понижение температуры замерзания ΔT_z растворов неэлектролитов прямо пропорциональны их моляльной концентрации растворов

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

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

где $b(X)$ – моляльная концентрация, моль/кг; K_b и K_f – 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:



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

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

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).

Осмоз 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.

Изучение законов осмотического давления выявило их полную аналогию с газовыми законами.

1) При постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества (аналогия с законом Бойля-Мариотта):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{C_1}{C_2}.$$

2) При постоянной молярной концентрации осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей-Люссака):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

3) Вант-Гоффом был предложен объединенный закон для осмотического давления в растворах (аналогично объединенному закону Менделеева-Клайперона):

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации, коэффициенту пропорциональности и абсолютной температуре:

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

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

$$i = \frac{\Delta T_{зэ}}{\Delta T_{зм}} = \frac{\Delta T_{кэ}}{\Delta T_{км}} = \frac{N_э}{N_m}.$$

Итак, для растворов электролитов формулы принимают следующий вид:

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

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

$$M = \frac{iK_зм_{ра}}{\Delta T_зм_{р-ль}}; \quad M = \frac{iK_км_{ра}}{\Delta T_км_{р-ль}}.$$

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 №1

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. Древовидные 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 древовидные 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. Закон Фика. 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 упражнения:

1. Вычислите температуру замерзания раствора, если он содержит $18,06 \times 10^{22}$ молекул неэлектролита и 1000 мл воды. Криоскопическая константа воды равна $1,86 \text{ (кг} \cdot \text{°C)/моль}$.
2. В каких системах можно наблюдать явление осмоса? Приведите примеры природных осмотических явлений.
3. Почему клубника, посыпанная сахаром, даёт сок?
4. Какую цель преследуют, посыпая снег на тротуаре солью? При каких температурах есть смысл посыпать снег на улицах солью?
5. Почему при аллергических реакциях, сопровождающихся отеками тканей, в организм вводят высококонцентрированные растворы хлорида кальция (10%) и глюкозы (20%)?
6. Определите осмотическое давление при 37 °C в растворе с молярной концентрацией NaCl 0,16 моль/л. Будет ли этот раствор изотоничен плазме крови? Изотонический коэффициент NaCl равен 1,95.
7. Где выше давление насыщенного водяного пара – над поверхностью чистой или газированной воды?
8. Как изменяется объем глазного яблока купальщика, плавающего с открытыми глазами в пресной воде?
9. Почему растворы электролитов обладают большим осмотическим давлением и обнаруживают большее понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения, чем растворы неэлектролитов той же концентрации?
10. Раствор, содержащий 0,162 г серы (S_x) в 20 г бензола, кипит при температуре на $0,081 \text{ °C}$ выше, чем чистый бензол. Рассчитайте молярную массу серы (S_x) в растворе. Сколько атомов (x) содержится в одной молекуле серы? Эбуллиоскопическая константа бензола равна $2,57 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$.
11. В 100 мл водного раствора содержится 11,71 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Чему равно осмотического давления раствора при 25 °C ?
12. Давление водяного пара над раствором, содержащем 66,6 г хлорида кальция в 90 г воды, при 90 °C равно 56690 Па. Чему равен изотонический коэффициент хлорида кальция в этом растворе, если давление паров воды при той же температуре равно 70101 Па?

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. Одинаковое ли осмотическое давление будут иметь растворы натрия хлорида, кальция хлорида, фруктозы при одной и той же температуре и одинаковой молярной концентрации?

- а) одинаковое
- б) различное
- в) зависит от атмосферного давления
- г) одинаковое при любой температуре

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

Занятие № 2

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КАТАЛИЗАТОРА

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. 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. Закон Фика. 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.

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:

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

где $v_{\text{гом.}}$ – 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.

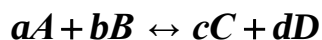
В случаях, когда при реакции выделяется газ, выпадает осадок, образуется малодиссоциируемое вещество, выделяется большое количество энергии, реакции практически необратимы.

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:

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

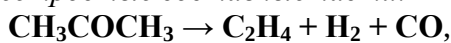
где N – число активных молекул; N_0 – общее число молекул.

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.

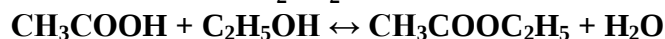
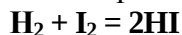
Мономолекулярными называются такие реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует только одна молекула. Мономолекулярные реакции типа $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$ – распад молекул на более простые составные части:



$$v = kC$$

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: $3C_2H_2 \rightarrow$



$v = kC_1C_2C_3$ – 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.



$[H_2O] = \text{const}$, следовательно, $\nu = kC_{\text{эфир}}C_{H_2O} = k'C_{\text{эфир}}$, 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

$\nu = kC_{NOCl_2}C_{NO}$ – 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**.

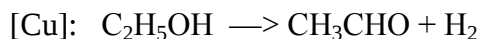
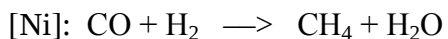
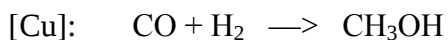
Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

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).

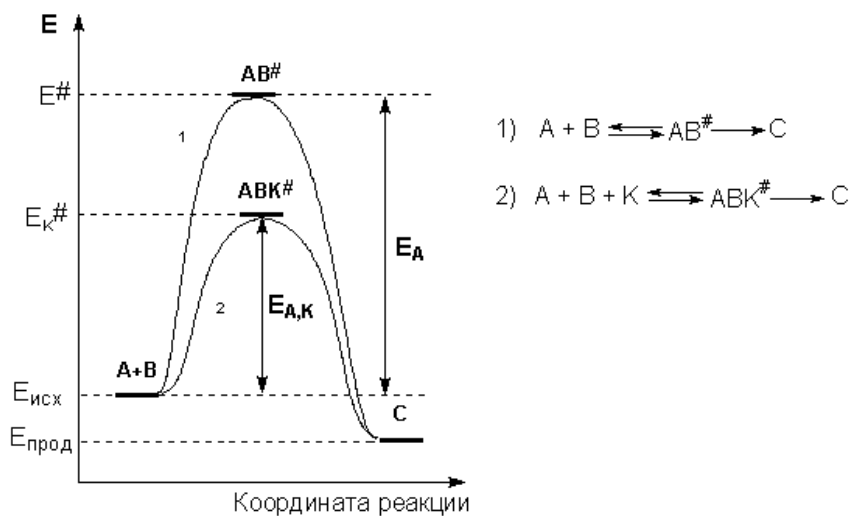
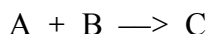


Рис. 1. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

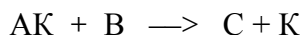
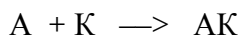
Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, *никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса* (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). 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.

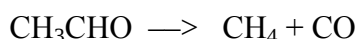
Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию



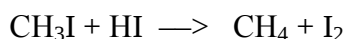
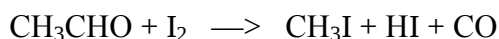
В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс $ABK^\#$) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:



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 H^+ .

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

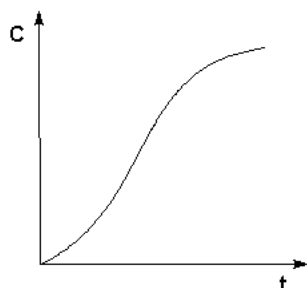


Рис. 2. Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции.

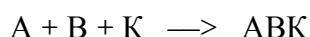
В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров.

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

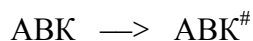
Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая 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:

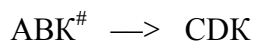
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



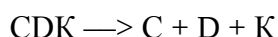
3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



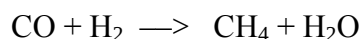
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



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 скоростью определяющей (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.

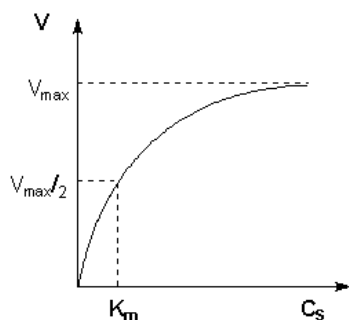


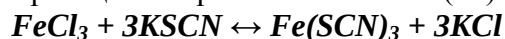
Рис. 2. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

Лабораторная работа № 2

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,4 % KI, 1 моль/л и 2 н H_2SO_4 , 0,05 н и 1 моль/л $Na_2S_2O_3$, 0,05 н H_2O_2 , 2 моль/л HCl, 5 % щавелевой кислоты, 2 М бромид калия, 30 % пероксида водорода, 2 М сульфата марганца, 5 % дихромата калия, 10 % аммиака, перманганата калия, 0,5% раствор крахмала.
2. Мерные колбы, цилиндры 50 мл, бюретки на 25-30 мл, колбы с отводом.
3. Штатив с пробирками.
4. Термостат, термометр, секундомер, технохимические весы.
5. Вода дистиллированная.
6. Кусок мрамора, порошок мела или мрамора.
7. Волюмометр.
8. Диоксид марганца, диоксид свинца.

Опыт 1. Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов
Для опыта воспользуемся реакцией образования железа (III) тиоцианата:



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

Тиоцианат железа (III) интенсивно окрашен в красный цвет. Раствор FeCl_3 – 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	-		

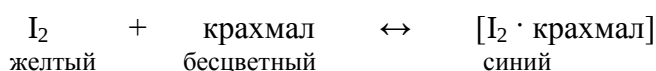
К 20 мл воды в небольшом стакане прибавьте по 1-2 капли насыщенных растворов **FeCl_3** и **KSCN** . Полученный раствор разлейте в 4 пробирки, затем в первую пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора **FeCl_3** . Что наблюдаете? Запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и 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.

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:

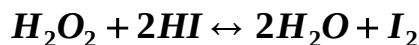


Исходя из принципа Ле Шателье ответьте на вопрос экзо- или эндо термической является реакция образования иодкрахмального комплекса и реакция его диссоциации. Запишите выражение для закона действующих масс (ЗДМ) изученных равновесий.

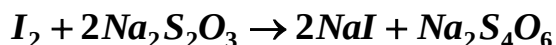
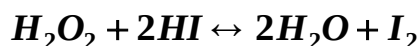
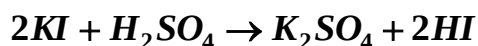
Вывод:

Опыт 3. *Определение константы скорости реакции окисления йодоводородной кислоты перекисью водорода*

Реакция протекает по уравнению:



Иодистоводородную кислоту получают действием серной кислоты на **KI**:



Скорость реакции между H_2O_2 и HI зависит только от концентрации перекиси водорода.

В колбу емкостью 200 мл вливают 100 мл 0,4% раствора KI и 5 мл 2Н раствора H_2SO_4 .

В колбу прибавляют из бюретки 1 мл 0,05 Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затем 5 капель 0,5% раствора крахмала и 10 мл 0,05 Н раствора H_2O_2 .

Тщательно перемешиваем раствор и по секундомеру (или часам) отмечаем в таблице момент первого появления голубого окрашивания (t_0). Быстро прибавляют из бюретки еще 1 мл 0,05 Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (перемешивают, вследствие чего голубое окрашивание исчезает) и вновь отмечают появление голубого окрашивания (t_1) и т.д., повторив эти операции 4-5 раз. Промежутки времени t_1 , t_2 и т.д. отсчитывают от момента первого появления окрашивания (t_0), принимаемого за начало опыта.

Таким образом, в начальный момент опыта (t_0) содержится ($A - 1$) мл 0,05 Н раствора H_2O_2 и, следовательно, $a = A - 1$.

К моменту второго появления окрашивания (t_1) прореагирует еще 1 мл 0,05 Н раствора H_2O_2 , следовательно, $x = 1$, к моменту третьего появления окрашивания $x = 2$ и т.д.

Константу скорости вычисляем по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{или} \quad k = \frac{2,303}{t} [\lg a - \lg(a-x)]$$

где k – константа скорости;

a – исходное количество вещества;

x – количество вещества за промежуток времени t ;

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

Отношение количеств вещества под логарифмом можно заменить пропорциональным ему отношением объемов раствора.

Результаты работы записываем в таблицу:

Появление окрасивания	Время астрономическое	Время от начала опыта $t = t_n - t_0$			$\frac{2,303}{t}$	$a - x$	$\lg(a - x)$	$\lg a - \lg(a - x)$	k
		мин.	сек.	в мин					
1.	$t_0 =$	-	-	-	-		0,9542	-	-
2.	$t_1 =$						0,9031	0,0511	
3.	$t_2 =$						0,8451	0,1091	
4.	$t_3 =$						0,7782	0,1760	
5.	$t_4 =$						0,6990	0,2552	
									$k_{cp} =$

Вывод:

Опыт 4. 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 отмерять разными цилиндрами.

А. В колбу отмерить 10 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 20 мл воды.

К раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавить 10 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 20 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 10 мл дистиллированной воды. Добавить 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 и отметить время начала помутнения — τ_2 .

В. В колбу отмерить 30 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавить 10 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $C = 0,1/(X_1 + X_2 + X_3)$, 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	10	20	10		τ_1
Б	20	10	10		τ_2
В	30	-	10		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 5. *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 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а в другую — 5 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 °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 6. *Влияние поверхности реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе*

Уравновесить на технхимических 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 7. *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.
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.
7. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?

8. Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.
9. Порядок и молекулярность реакции.
10. Какое явление называется катализом? Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного? В чем особенности ферментативного катализа?
11. Обратимые и необратимые реакции.
12. Что понимается под состоянием химического равновесия?
13. Выражение константы равновесия через равновесные концентрации реагирующих веществ. Каков физический смысл константы равновесия?
14. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
15. При увеличении температуры увеличиваются скорости как прямой, так и обратной реакции. Почему наблюдается смещение равновесия? Изменяется ли при этом константа химического равновесия?

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: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ 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 $2\text{A}(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) = \text{C} + \text{D}$ 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 $\text{Mg}(\text{т}) + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$ необходимо:
- а) добавить несколько кусочков магния
 - б) увеличить концентрацию ионов водорода
 - в) уменьшить температуру
 - г) увеличить концентрацию ионов магния

6. Для увеличения скорости реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + Q$ 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°C
- б) на 30°C
- в) на 40°C
- г) на 50°C

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.

Занятие №3

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

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.

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.

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.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Понятие скорости химической реакции. От каких параметров зависит скорость 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.
7. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
8. Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.
9. Порядок и молекулярность реакции.
10. Какое явление называется катализом? Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного? В чем особенности ферментативного катализа?

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. Уравнение, устанавливающее функциональную зависимость между величинами свойств, определяющих состояние системы, называют *уравнением состояния*. Если известно уравнение состояния системы, то для описания ее состояния не обязательно знать численные значения всех свойств системы. Так, например, уравнение Клапейрона–Менделеева является уравнением состояния идеального газа:

$$PV = nRT,$$

где P – давление, V – объем, n – число молей идеального газа, T – его абсолютная температура и R – универсальная газовая постоянная.

Из уравнения следует, что для определения состояния идеального газа достаточно знать численные значения любых трех из четырех величин P, V, n, T .

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.

Обратимый термодинамический процесс – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние.

Необратимый термодинамический процесс – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) не могут возвратиться в начальное состояние.

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.

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:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

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:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (5)$$

Подставляя (4, 5) в выражения для первого начала термодинамики (1, 2) получим совместное аналитическое выражение двух начал термодинамики для обратимых процессов:

$$dU = TdS - \delta A \quad (6)$$

$$\Delta U = T\Delta S - A \quad (7)$$

Для необратимых процессов можно записать неравенства:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (8)$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (9)$$

$$\delta A < TdS - dU \quad (10)$$

Т.о., как следует из (10), работа обратимого процесса всегда больше, чем того же процесса, проводимого необратимо. Если рассматривать изолированную систему ($\delta Q = 0$), то легко показать, что для обратимого процесса $dS = 0$, а для самопроизвольного необратимого процесса $dS > 0$.

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.

Закон Гесса

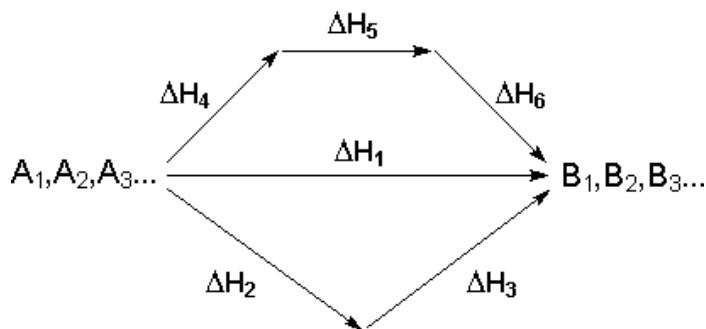
В 1840 г. Г.И. Гесс опытным путём установил один из основных законов термохимии: изохорный и изобарный тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания реакции, т.е. от числа промежуточных стадий, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, а зависит от состояния исходных 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.

Выше было показано, что изменение энтальпии ΔH (тепловой эффект изобарного процесса Q_p) и изменение внутренней энергии ΔU (тепловой эффект изохорного процесса Q_v) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3...$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3...$, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

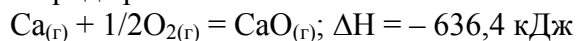
Как видно, тепловой эффект первого процесса равен суммарному тепловому эффекту второго процесса.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H_{\text{обр}}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298\text{K}$, $P = 1\text{атм}$). Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю.

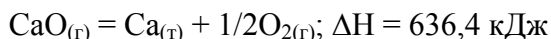
Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H_{\text{сг}}$) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моль сложного вещества с образованием высших оксидов. Стандартная энтальпия сгорания высших оксидов и кислорода равна нулю.

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.

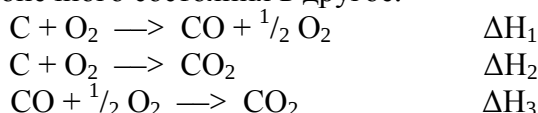
$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр.исх. в-в}}$$

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.

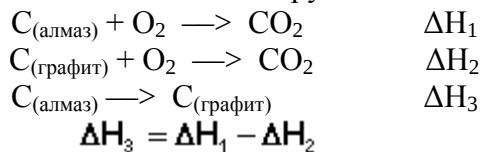
$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр.исх. в-в}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр.прод.}}$$

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.

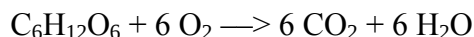


$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

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:

$$A = Q - \Delta U \quad (16)$$

Подставляя значение Q в уравнение (16) находим:

$$\text{для обратимого процесса } A_{\text{обр.}} = T\Delta S - \Delta U \quad (17)$$

$$\text{для необратимого процесса } A_{\text{необр.}} < T\Delta S - \Delta U \quad (18)$$

Уравнение (17) называют объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики для обратимых процессов. Так как внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния, то их изменение не зависит от того, как протекает данный процесс, обратимо или необратимо, следовательно:

$$T\Delta S_{\text{обр.}} - \Delta U_{\text{обр.}} = T\Delta S_{\text{необр.}} - \Delta U_{\text{необр.}} \text{ и } A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}}$$

т.е. работа, совершаемая при обратимом процессе, больше работы, производимой системой при необратимом процессе при условии, что начальное и конечное состояния системы одинаковы в обоих случаях. Имея в виду, что работа, производимая системой, при обратимом процессе является максимальной для данного изменения состояния системы, преобразуем уравнение (17):

$$A_{\text{max}} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

Группируя величины с одинаковыми индексами, получаем:

$$A_{\text{max}} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (19)$$

т.к. U и S – функции состояния, то величина $(U - TS)$ должна быть также функцией состояния.

Если система, кроме полезной работы, совершает работу, против силы внешнего давления ($p = \text{const}$), то для обратимого процесса

$$A_{\text{max}} = A'_{\text{max}} + p\Delta V \text{ или } A'_{\text{max}} = A_{\text{max}} - p\Delta V,$$

где A'_{max} – максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно–изотермическом процессе. Из уравнения (19) получаем для обратимого процесса:

$$A_{\text{max}} = T\Delta S - \Delta U - p\Delta V$$

для необратимого процесса:

$$A_{\text{max}} < T\Delta S - \Delta U - p\Delta V$$

учитывая, что $\Delta V = V_2 - V_1$, получаем:

$$A_{\text{max}} = U_1 - U_2 + TS_2 - TS_1 - pV_2 + pV_1$$

Группируя величины с одинаковыми индексами, находим:

$$A'_{\text{max}} = (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2)$$

Величину $(U - TS + pV)$, которая является функцией состояния, т.к. U , S и V суть функции состояния, называют энергией Гиббса и обозначают через G . Раньше эту функцию состояния называли изобарно–изотермическим потенциалом.

Таким образом,

$$G = U - TS + pV$$

Имея в виду последнее уравнение, можно записать:

$$A'_{\max} = G_1 - G_2, \\ \text{т.к. } \Delta G = G_2 - G_1, \quad A'_{\max} = -\Delta G \quad (20)$$

Из уравнения (20) следует, что максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно–изотермическом процессе, равна уменьшению энергии Гиббса. Для необратимого процесса, путем аналогичного преобразования справедливо:

$$A'_{\text{необр.}} < \Delta G \quad (21),$$

т.е. уменьшение энергии Гиббса в необратимом процессе больше производимой системой полезной работы.

Зная, что $U + pV = H$, уравнение (20) 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

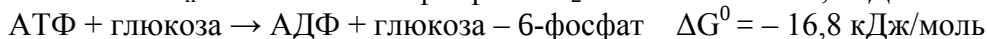
$$\Delta U = \Delta G - p\Delta V + T\Delta S,$$

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».

Из уравнений (20 и 21) следует, что 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 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.

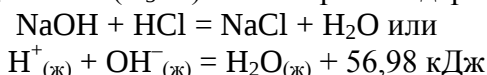
Расчет ΔG^0 в химических реакциях

1. *Стандартная свободная энергия образования* (ΔG^0) вещества – изменение свободной энергии реакции образования этого соединения из элементов при стандартных условиях.

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх.в-в}} \quad (22)$$

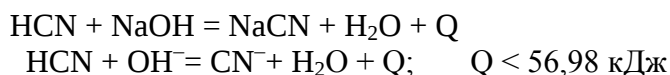
где $\Delta G^0_{\text{продуктов реакции}}$ – стандартная свободная энергия образования продуктов реакции; $\Delta G^0_{\text{исх.в-в}}$ – стандартная свободная энергия образования исходных веществ. Свободная энергия образования любого простого вещества в стандартном состоянии принимается за нуль.

2. *Теплота нейтрализации* – это количество энергии, которое выделяется при образовании одного моля воды из H^+ (H_3O^+) и OH^- при стандартных условиях:



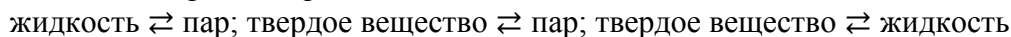
При взаимодействии сильной кислоты и сильного основания, независимо от их природы, теплота нейтрализации будет постоянной и равна 56,98 кДж.

Если в реакцию вступает слабая кислота или слабое основание, то теплота нейтрализации будет меньше, так как ионизация кислоты (основания) потребует затраты энергии.



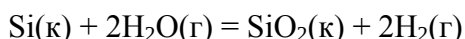
3. *Теплота фазовых превращений* – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в процессе перехода компонентов системы из одной фазы в другую.

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:



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(Γ)	–241,84	188,74	33,56
SiO ₂ (κ)	–859,3	42,09	44,48
H ₂ (Γ)	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:

$$\Delta C_p = (C_p(\text{SiO}_2) + 2C_p(\text{H}_2)) - (C_p(\text{Si}) + 2C_p(\text{H}_2\text{O})) = \dots$$

$$= (44,48 + 2 \cdot 33,56) - (19,8 + 2 \cdot 28,83) = 34,14 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

4. Вычисляем энтальпию химической реакции при заданной температуре (1200 K):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298) = -375620 + 34,14 \cdot (1200 - 298) = -344825,7 \text{ Дж/моль}$$

5. Вычисляем изменение энтропии реакции в стандартных условиях:

$$\Delta S_{298}^0 = (S_{298}^0(\text{SiO}_2) + 2S_{298}^0(\text{H}_2)) - (S_{298}^0(\text{Si}) + 2S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) = \dots$$

$$= (42,09 + 2 \cdot 130,6) - (18,72 + 2 \cdot 188,74) = -92,91 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

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:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -344825,7 - 1200 \cdot (-45,35) = -290405,7 \text{ Дж/моль} = -290,41$$

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:

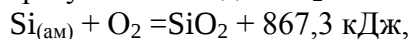
$$66,5 = Q_x - 11,7$$

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.

$$1. \text{Si}_{(\text{ам})} = \text{Si}_{(\text{крист.})} + Q_x$$

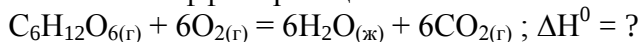
$$2. \text{Si}_{(\text{крист.})} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 850,6 \text{ кДж}$$

$$867,3 - 850,6 = 16,7 \text{ кДж}$$

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:

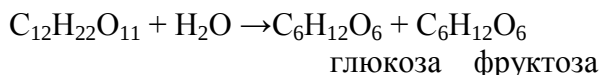
$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = (6\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] + 6\Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{CO}_{2(\text{г})}]) - \Delta H_{\text{обр.}}^0[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{г})}] =$$

$$((6(-285,8) + 6(-393,5)) - (-1260)) = -2815,8 \text{ кДж.}$$

Ответ: Исходя из закона Гесса, следует, что при окислении 1 моль глюкозы в живых организмах выделится 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:

$$\Delta G^0(\text{Д} - \text{глюкоза}) = -916,34 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{фруктоза}) = -914,50 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{H}_2\text{O ж}) = -237,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{сахароза}) = -1550,36 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = (-916,34 + (-914,50)) - (-1550,36 + (-237,3)) = -43,18 \text{ кДж/моль}$$

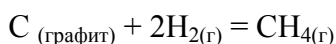
Реакция гидролиза сахарозы при стандартных условиях будет протекать самопроизвольно.

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:

	С (графит)	Н _{2(г)}	СН _{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.

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{обр.}} \text{CH}_{4(\text{г})} - \Delta H^0_{\text{обр.}} \text{C}_{(\text{графит})} - \Delta H^0_{\text{обр.}} \text{H}_{2(\text{г})} = 74,81 - (0 + 0) = 74,81 \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = S^0 \text{CH}_{4(\text{г})} - [S^0 \text{C}_{(\text{графит})} + 2S^0 \text{H}_{2(\text{г})}] = 186,3 - (5,74 + 2 \times 130,7) = -80,84 \text{ (Дж/моль К)}$$

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: $\Delta G^0_{\text{реакции}} = -50,72 \text{ (кДж/моль)}$.

Ионное равновесие

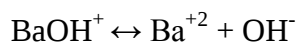
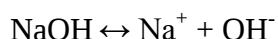
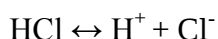
Учение о растворах представляет для медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости – кровь, лимфа, моча, слюна, пот – являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Биологические жидкости и ткани содержат много различных электролитов: NaCl, KCl, HCl, CaCl₂, NaH₂PO₄, 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: Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , H_2CO_3 , NaHCO_3 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 ($\sim 10^6$ 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.

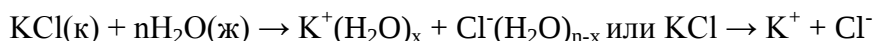
***Электролитами** называются соединения, которые существуют в растворе в виде ионов независимо от прохождения или не прохождения через раствор электрического тока.*

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 растворяемого вещества.

Вторую стадию диссоциации называют поляризацией молекулы растворяемого 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:



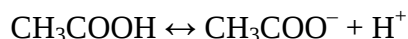
Так как слабые электролиты подчиняются закону действующих масс, это равновесие может количественно характеризоваться константой равновесия, называемой в данном случае **константой диссоциации K_ϕ** .

Константа диссоциации для рассматриваемого электролита:

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

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

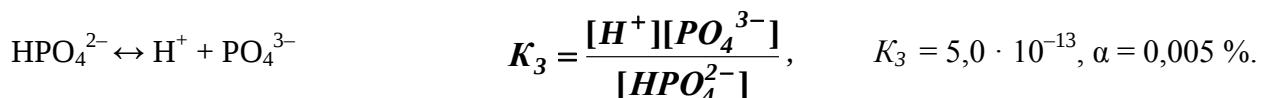
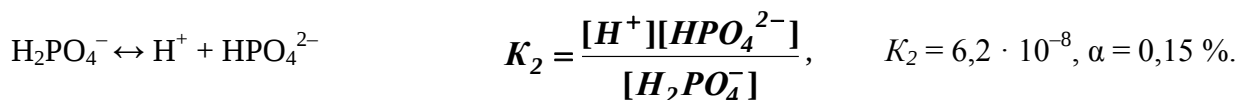
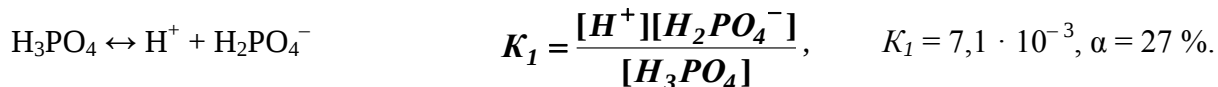
Для диссоциации уксусной кислоты:



константа диссоциации

$$K_0 = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Многоосновные кислоты и многоосновные основания диссоциируют ступенчато:

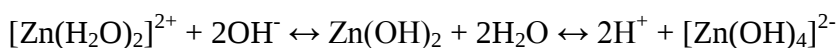


$$K_{\text{сум.}} = \frac{[H^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

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

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: $K_0 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2,2 \cdot 10^{-22}$.

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 .

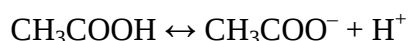
Полнота распада характеризуется *степенью диссоциации*. **Степенью диссоциации** (α) называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n_i) к общему числу молекул растворенного вещества (N_i) в растворе

$$\alpha = n_i / N_i$$

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

Для растворов слабых электролитов Оствальд установил взаимосвязь между константой диссоциации K_0 , 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

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

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

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

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

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

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

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

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 межйонных 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 межйонные 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:

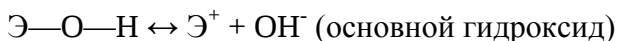
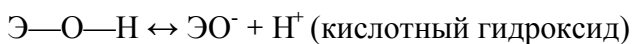
В разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны независимо от их химической природы.

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 O — H значительно больше энергии разрыва связи Э — O, то диссоциация протекает по основному типу.

При сравнимой прочности связей O—H и Э—O 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 OH^- , *амфолитом* (амфотерным гидроксидом) называют электролит, диссоциирующий в растворе с образованием как водород-ионов, так и гидроксид-ионов.

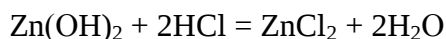
К амфолитам относят гидроксиды цинка, алюминия, хрома и других амфотерных элементов, а также аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

Применение принципа Ле Шателье к цепочке кислотно-основных равновесий



показывает, что с увеличением в системе концентрации гидроксид-ионов OH^- *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):



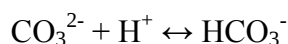
Таким образом, согласно теории Аррениуса свойства кислот обусловлены наличием в их растворах водород-ионов, а свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Однако такой взгляд на кислоты и основания применим только для водных растворов.

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:

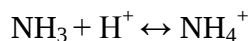


Согласно протонной теории кислоты подразделяют на три типа:

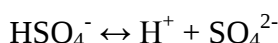
1) нейтральные кислоты, например HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.:



2) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например NH_3 , H_3O^+ :



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

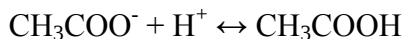


Подобного типа классификация имеется и для оснований:

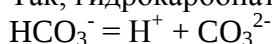
1) нейтральные основания, например NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.:



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



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



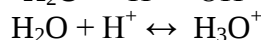
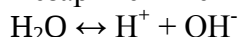
или принимать их:



Аналогично в случае гидросульфид-иона:

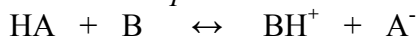
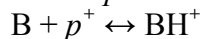
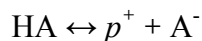


Амфолитом также является вода, поскольку она может и принимать протон и отдавать его, а также многие продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот, как, например, HPO_4^{2-} , которые могут и присоединять, и отдавать протон. Кислотами, основаниями и амфолитами могут быть незаряженные и заряженные 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 HA к основанию B называют кислотно-основными полуреакциями:



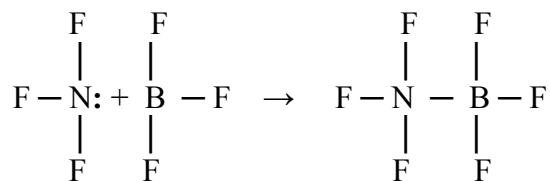
Одновременно с теорией Бренстеда и Лоури появилась теория Льюиса. По Льюису кислоты – вещества, принимающие пару электронов, основания – вещества, отдающие ее.

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.

основание



кислота

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.

Диссоциация воды

Чистая вода почти не проводит электрический ток и является очень слабым электролитом.

Равновесие в воде: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

характеризуется константой диссоциации при 298 К: $K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

При столь малой константе диссоциации концентрация воды остается практически неизменной и равной

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Отсюда произведение постоянных величин $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const.}$

$$K_{\text{w}} = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- называется *ионным произведением воды*, обозначается K_{w} .

В чистой воде или в любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций (активностей) водород- и гидроксид ионов есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды.

Константа K_{w} зависит от температуры, при повышении температуры K_{w} увеличивается, т.к. процесс ионизации воды – эндотермический: $\Delta H_{\text{дис}}^0 = +56,5 \text{ кДж/моль}$

(принцип Ле Шателье). Так при температуре тела человека (310 K) $K_w = 3,13 \cdot 10^{-14}$, а при температуре 373 K возрастает до $5,9 \cdot 10^{-13}$.

В чистой воде при 298 K концентрации или активности $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 10^{-7}$ моль/л, это следует из равенства:

$$a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = \sqrt{K_o \cdot (\text{H}_2\text{O})} = \sqrt{10^{-14}}$$

Прологарифмировав последнее выражение и принимая за водородный показатель

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

и гидроксильный показатель

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

получим следующее выражение:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \approx 14, \text{ где } \text{p}K_w = -\lg K_w.$$

На основании величины K_w определяется шкала pH:

Нейтральный раствор $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, pH = 7, pOH = 7,

Кислый раствор $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, pH < 7, pOH > 7.

Щелочной раствор $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, pH > 7, pOH < 7.

Определение pH раствора может быть произведено с помощью специального прибора – pH-метра или специальных веществ, называемых кислотно-основными индикаторами называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора.

Лабораторная работа №3

Реактивы и оборудование:

1. 0,5 М растворы: CH_3COOH , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH .
2. 0,5 М растворы хлоридов или нитратов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} .
3. Твердые соли CH_3COONa , NH_4Cl .
4. Метиловый оранжевый, фенолфталеин.
5. Штатив с пробирками.

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 метилового оранжевого. 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:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Основные положения теории Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Процесс электролитической диссоциации в воде веществ с ионным и ковалентным типом связи.
4. Степень диссоциации. Факторы, влияющие на степень диссоциации.
5. Константа диссоциации и факторы, от которых она зависит. Приведите примеры электролитов, подвергающихся в растворах ступенчатой диссоциации.
6. Взаимосвязь между степенью и константой диссоциации слабых электролитов.
7. Сформулируйте закон разведения Оствальда.
8. Что понимается под коэффициентом активности? Что понимается под активностью электролита?

9. Что называют ионной силой раствора? Закон Дебая-Хюккеля. Вычислите ионную силу 0,01 молярного раствора соли Na_3PO_4 .

10. Роль электролитов в процессах жизнедеятельности.

11. Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики. Системы: изолированные, закрытые, открытые. По каким признакам классифицируются системы?

12. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Что определяет значение энтальпии химической реакции?

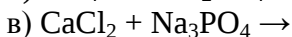
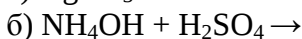
13. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания.

9. Энтропия. Статистическое и термодинамическое толкование энтропии. Стандартная энтропия.

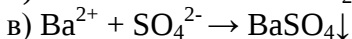
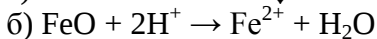
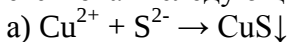
10. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Энтальпийный и энтропийный фактор. Экзо- и эндэргонические процессы в организме.

Выполнить упражнения:

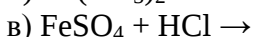
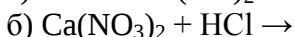
1. Напишите в полной и сокращенной ионно-молекулярных формах уравнения реакций, представленных следующими схемами:



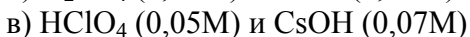
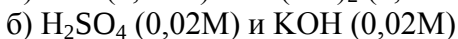
2. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме, которые будут соответствовать следующим уравнениям в сокращенной ионно-молекулярной форме:



3. Какие из приведенных ниже реакций протекают практически до конца? Запишите уравнения в полной и сокращенной ионно-молекулярной формах. Укажите причину, определяющую практическую необратимость каждой реакции.



4. Смешивают равные объемы водных растворов следующих веществ:



Определите значение pH (> 7 , < 7 , $= 7$) каждого конечного раствора.

5. Составьте уравнения реакций автопротолиза протонных растворителей:



Запишите выражения для ионного произведения каждого из растворителей и найдите в справочнике соответствующие значения этой величины. Не проводя вычислений, определите, в каком из растворителей каждого набора (при $T = \text{const}$) равновесная концентрация катионов будет больше?

Задачи и уравнения реакции:

1. Написать уравнения электролитической диссоциации следующих веществ и показать, в каких случаях диссоциация идет ступенчато: AlCl_3 , Ca(OH)_2 , H_2SO_3 .
2. При взаимодействии раствора сульфата цинка и гидроксида натрия образуется осадок белого цвета. Напишите молекулярно-ионное уравнение реакции и укажите состав получаемого осадка. Объясните растворение гидроксида цинка в кислоте и щелочи. Напишите молекулярно-ионные уравнения реакций происходящих процессов.
3. Составьте выражения диссоциации веществ в водном растворе: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CrOHCl_2 , $\text{Ba(HSO}_4)_2$.
4. Вычислите концентрацию ионов водорода H^+ в водном растворе, если концентрация гидроксид-ионов OH^- равна 10^{-9} моль/л.
5. Укажите цвет лакмуса в растворе концентрация $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ моль/л, определите pH раствора.

Тестовые задания:

1. Водородный показатель (pH) равен, если концентрация ионов $\text{H}^+ = 10^{-5}$ моль/л
 - а) 2
 - б) 4
 - в) 9
 - г) 5
2. Водородный показатель (pH) равен, если концентрация ионов $\text{OH}^- = 10^{-4}$ моль/л
 - а) 5
 - б) 4
 - в) 10
 - г) 9
3. Концентрация (моль/л) ионов H^+ равна..., если $\text{pH} = 2$
 - а) 10^{-2}
 - б) 10^{-3}
 - в) 10^{-4}
 - г) 10^{-5}
4. Концентрация (моль/л) ионов OH^- равна, если $\text{pH} = 4$
 - а) 10^{-2}
 - б) 10^{-10}
 - в) 10^{-5}
 - г) 10^{-9}
5. Водородный показатель (pH) водного раствора гидроксида калия концентрацией 0,0001 моль/л (диссоциацию считать полной) равен ...
 - а) 10
 - б) 1
 - в) 12
 - г) 14

6. Обратимая реакция описывается уравнением: $A + B \leftrightarrow C$. Смешали по одному молю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества C. Константа равновесия равна

- а) 6
- б) 9
- в) 12
- г) 32

7. $K_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Значение pH 0,01M раствора CH_3COOH равно

- а) 6,1
- б) 4,3
- в) 3,4
- г) 2,7

8. $K_0(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Степень диссоциации (%) и величина pH 0,001M раствора HCOOH составляют:

- а) 8,5; 2,6
- б) 42,4; 3,4
- в) 4,6; 5,2
- г) 34,7; 6,3

9. $K_0(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$. pH 0,001M раствора HCOOK равен

- а) 7,4
- б) 8,9
- в) 10,2
- г) 8,9

10. В системе $2\text{NO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ равновесные концентрации веществ составляют $C(\text{NO}_2) = 0,06$ моль/л; $C(\text{NO}) = 0,24$ моль/л и $C(\text{O}_2) = 0,12$ моль/л. Константа равновесия и исходная концентрация NO_2 равны

- а) 0,07; 1,00
- б) 0,3; 1,92
- в) 0,18; 10,25
- г) 0,42; 31,8

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

Занятие № 4

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ: РЕАКЦИИ 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. Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Основные положения теории Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Процесс электролитической диссоциации в воде веществ с ионным и ковалентным типом связи.
4. Степень диссоциации. Факторы, влияющие на степень диссоциации.
5. Константа диссоциации и факторы, от которых она зависит. Приведите примеры электролитов, подвергающихся в растворах ступенчатой диссоциации.
6. Взаимосвязь между степенью и константой диссоциации слабых электролитов.
7. Сформулируйте закон разведения Оствальда.
8. Что понимается под коэффициентом активности? Что понимается под активностью электролита?
9. Что называют ионной силой раствора? Закон Дебая-Хюккеля. Вычислите ионную силу 0,01 молярного раствора соли Na_3PO_4 .
10. Роль электролитов в процессах жизнедеятельности.
11. Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики. Системы: изолированные, закрытые, открытые. По каким признакам классифицируются системы?
12. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Что определяет значение энтальпии химической реакции?
13. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания.
14. Энтропия. Статистическое и термодинамическое толкование энтропии. Стандартная энтропия.
15. Свободная энергия Гиббса (изобарно–изотермический потенциал). Энтальпийный и энтропийный фактор. Экзо– и эндоэргонические процессы в организме.

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 печечно-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.

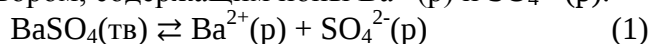
В химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов: осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза), и две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг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

Термодинамическая K_s^0 и концентрационная K_s константы растворимости малорастворимого электролита

Гетерогенные равновесия возникают в гетерогенных системах, т.е. системах, состоящих из нескольких фаз, разделенных реальными физическими границами раздела фаз.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из малорастворимого осадка сильного электролита и насыщенного раствора над ним, между которыми устанавливается динамическое химическое равновесие. При контакте осадка (например, BaSO_4) с водой в системе протекают процессы: 1) растворения — полярные молекулы H_2O часть ионов из кристаллической решетки BaSO_4 переводят в жидкую фазу; 2) осаждения — под влиянием электростатического поля кристаллической решетки BaSO_4 часть ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} переходят из жидкой фазы в твердую, достраивая кристаллическую решетку соли.

С течением времени скорость растворения станет равной скорости осаждения и установится динамическое равновесие между кристаллическим осадком малорастворимой соли BaSO_4 и его водным раствором, содержащим ионы $\text{Ba}^{2+}(\text{p})$ и $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$:



Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, состоящей из BaSO_4 , называют насыщенным относительно осадка. Такой раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему.

Охарактеризуем этот равновесный процесс количественно константой равновесия, применив к данной системе закон действующих масс. Так как BaSO_4 является малорастворимым сильным электролитом (над осадком BaSO_4 молекул нет, а только ионы) в законе действующих масс используем кажущуюся концентрацию (активность) $a = f_a \cdot C$.

$$K_{\text{хим.рав.}} = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}(\text{p})} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{p})}}{a_{\text{BaSO}_4(\text{тв})}} \quad (2)$$

Знаменатель этой дроби — активность кристаллического BaSO_4 — является постоянной величиной, равной по определению единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют термодинамической константой растворимости и обозначают K_s^0 :

$$K_s^0 = a_{(\text{Ba}^{2+})} \cdot a_{(\text{SO}_4^{2-})} \quad (3)$$

Эту величину часто называют произведением растворимости и обозначают ПР; это устаревшее обозначение.

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение равновесных активностей его ионов есть величина постоянная при данной температуре. *Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита — это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.*

Раствор, находящийся в равновесии с осадком BaSO_4 является насыщенным, но сильно разбавленным. В разбавленных растворах сильных электролитов коэффициент активности $f_a \rightarrow 1$, и $a \rightarrow C$. В таком случае активности ионов можно заменить их молярными концентрациями и термодинамическая константа растворимости K_s^0 перейдет в концентрационную константу растворимости K_s .

Уравнение (3) будет иметь вид:

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}), \quad (4)$$

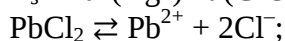
где C — равновесные концентрации катионов и анионов (моль/л) в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита.

Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражения K_s^0 и K_s входят активности (концентрации) ионов в соответствующих степенях.

Примеры:



$$K_s^0 = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-}); \quad K_s = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) \quad (5)$$



$$K_s^0 = a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-); \quad K_s = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{Cl}^-) \quad (6)$$

Для упрощенных расчетов пользуются концентрационными константами растворимости K_s , принимая $f_a = 1$.

Различные соотношения между величиной K_s^0 и произведением активностей ионов малорастворимого сильного электролита в растворе характеризуют насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Для электролита A_mB_n можно записать следующие соотношения:

Раствор	Соотношения
насыщенный	$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) = K_s^0$
ненасыщенный	$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) < K_s^0$
пересыщенный	$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) > K_s^0$

Пользуясь уравнениями (3 – 6), можно рассчитать равновесную концентрацию ионов в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита.

Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает $\sim 10^{-2}$ моль/л, обычно считают малорастворимыми. Примером могут служить такие соли, как сульфат бария BaSO_4 , карбонат кальция CaCO_3 , хлорид серебра AgCl , растворимость которых в воде очень низкая. Растворившаяся часть малорастворимого сильного электролита в растворе полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы сильного электролита в растворе отсутствуют.

Под *растворимостью* обычно подразумевают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Используют различные способы выражения растворимости, например, *массовую растворимость вещества* S_m , *молярную растворимость вещества* S и др.

Массовая растворимость вещества s_m - это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$s_m = m/V,$$

где m - масса растворенного вещества, г; V - объем насыщенного раствора, л. Массовая растворимость вещества выражается в г/л.

Молярная растворимость вещества S - это количество растворенного вещества (т. е. число молей этого вещества), содержащееся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$S = m/(MV),$$

где m - масса растворенного вещества, г; M - молярная масса растворенного вещества в г/моль; V - объем насыщенного раствора, л. Молярная растворимость вещества выражается в моль/л.

Применяются и другие способы выражения растворимости и иные обозначения.

Растворимость малорастворимого сильного электролита зависит от его природы и природы растворителя, температуры, давления (обычно зависимость от давления мала, если не поглощаются и не выделяются газообразные вещества), присутствия других электролитов в растворе (как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с

рассматриваемым малорастворимым электролитом), а также различных веществ (в том числе нейтральных молекул), способных образовывать комплексные соединения с данным малорастворимым электролитом или вступающих с ним в другие химические реакции.

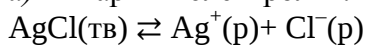
Взаимосвязь между растворимостью и K_s^0

Количественно растворимость различных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества): S моль/л. Растворимость часто также выражают в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя или в граммах растворенного вещества на 1 л раствора.

Растворимость твердых веществ зависит от природы растворенного вещества, растворителя, температуры и т.д.

Связь между величиной K_s^0 и растворимостью зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый сильный электролит в растворе. Рассмотрим несколько примеров расчета молярной растворимости малорастворимого сильного электролита по величине его K_s^0 , при условии $K_s^0 = K_s$

а) Бинарный электролит:



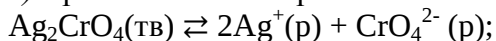
$$K_s(\text{AgCl}) = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

В состоянии равновесия в соответствии с условием реакции: $C(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-) = S(\text{AgCl})$

Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости: $K_s(\text{AgCl}) = S^2(\text{AgCl})$, следовательно:

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

б) Трехионный электролит:



$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции:

$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4); C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

Выразим величину K_s соли через значения ее растворимости

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2S)^2 \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4),$$

следовательно:

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

В общем виде зависимость между K_s и S малорастворимого сильного электролита типа A_mB_n выражается следующим уравнением:

$$S(A_mB_n) = \sqrt[m+n]{\frac{K_s(A_mB_n)}{m^m \cdot n^n}} \quad (7)$$

Сравнивая величину K_s^0 однотипных (1 моль разных малорастворимых сильных электролитов образует при растворении одинаковое число моль ионов) электролитов можно качественно оценить растворимость осадков.

Осадок K_s^0
(25°C)

AgCl $1,8 \cdot 10^{-10}$

Из приведенных галогенидов серебра
наименее растворим AgI, наиболее – AgCl

AgBr $5,3 \cdot 10^{-13}$

AgI $8,3 \cdot 10^{-17}$

Условия образования и растворения осадков

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если произведение концентраций ионов, образующих малорастворимый сильный электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше K_s^0 , то произойдет образование твердой фазы, т.е. осадка.

Таким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов малорастворимого сильного электролита над величиной K_s^0 .

Последовательность осаждения двух и более малорастворимых сильных электролитов определяется не величиной K_s , а равновесными концентрациями ионов над осадком, которые вычисляют из K_s . В первую очередь образуется осадок того малорастворимого сильного электролита, для которого концентрация одноименного иона будет меньше.

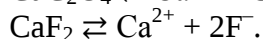
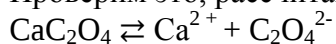
В качестве примера рассмотрим последовательность осаждения фторида и оксалата кальция.

$$K_s^0(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$$

$$K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9}$$

Если брать за основу K_s^0 , то в первую очередь должен образоваться осадок CaF_2 , т.к.
 $K_s^0(\text{CaF}_2) < K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)$.

Проверим это, рассчитав концентрацию ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе:



При растворении каждого моля CaC_2O_4 в раствор переходит 1 моль ионов Ca^{2+} и 1 моль ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = S^2,$$

где S – растворимость соли в моль/л: $a\text{Ca}^{2+} = S = \sqrt{K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

При растворении моля CaF_2 в раствор переходит 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моль ионов F^- :

$$K_s^0(\text{CaF}_2) = a\text{Ca}^{2+} \cdot a^2\text{F}^- = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$a\text{Ca}^{2+} = S = \sqrt[3]{\frac{K_s^0(\text{CaF}_2)}{4}} = 0,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Для CaC_2O_4 в его насыщенном растворе активность ионов Ca^{2+} меньше, чем для CaF_2 .

Поэтому в первую очередь образуется осадок CaC_2O_4 .

Процесс образования осадка можно расчленить на три основные стадии:

- 1) возникновение зародышей кристаллизации;
- 2) рост кристаллов из зародышей;
- 3) агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка.

Эти стадии протекают с разной скоростью. Это обстоятельство объясняет тот факт, почему при достижении условия: $a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) > K_s^0$, не всегда сразу же образуется осадок A_mB_n : последняя стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток.

Условием растворения осадка является неравенство: $a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) < K_s^0$, т.е. растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение активностей его ионов меньше K_s^0 .

Растворение осадка или сдвиг равновесия вправо может быть осуществлен с помощью любого метода уменьшения концентрации свободных ионов A^{n+} или B^{m-} :

- 1) связыванием этих ионов в другой менее растворимый осадок,
- 2) связыванием ионов металла в комплекс,
- 3) связыванием аниона в малодиссоциированную кислоту,
- 4) окислением или восстановлением катиона или аниона.

Однотипные конкурирующие равновесия

В реальных системах редко приходится сталкиваться со случаями, когда имеет место только одно гетерогенное равновесие. Присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. В общем случае катион M^+ может образовывать два малорастворимых электролита с анионами A^- и B^- : MA и MB . При $K_s^0(MA) = K_s^0(MB)$ и равных исходных концентрациях A^- и B^- будет происходить одновременное образование MA и MB в равных количествах.

При $K_s^0(MA) > K_s^0(MB)$ и сопоставимых концентрациях анионов происходит преимущественное образование MB . Отсюда следует, что чем меньше K_s^0 , тем раньше (т.е. при меньшей концентрации) начнет выпадать осадок. Например, $K_s^0(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_s^0(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$. Концентрация ионов кальция, при которой начнется образование твердой фазы из раствора с $C(SO_4^{2-}) = 0,01$ моль/л будет равна:

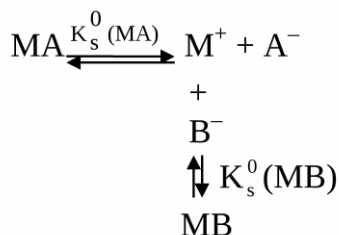
$$C(Ca^{2+}) = \frac{K_s^0(CaSO_4)}{C(SO_4^{2-})} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Аналогично, } C(Sr^{2+}) = \frac{K_s^0(SrSO_4)}{C(SO_4^{2-})} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{10^{-2}} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При концентрациях $C(SO_4^{2-}) = 0,01$ моль/л и $C(Ca^{2+}) = C(Sr^{2+}) = 10^{-4}$ моль/л будет образовываться $SrSO_4$, а не $CaSO_4$:

$$C(SO_4^{2-}) \cdot C(Sr^{2+}) > K_s(SrSO_4), \text{ а } C(SO_4^{2-}) \cdot C(Ca^{2+}) < K_s(CaSO_4)$$

(Сделано допущение, что $K_s^0 = K_s$) Благодаря этому самопроизвольно протекает процесс перевода малорастворимого соединения ($CaSO_4$) в еще более малорастворимое



При добавлении в систему, содержащей осадок MA(CaSO₄) в равновесии с насыщенным раствором, иона, образующего еще более малорастворимый электролит MB(SrSO₄), происходит переход MA → MB. Таким образом, конкуренцию за общий ион «выигрывает» тот малорастворимый электролит, который имеет меньшее значение K_s^0 .

Сравнение значений K_s^0 имеет смысл только в том случае, если рассматриваемые электролиты дают при диссоциации одинаковое число ионов.

Например:

- а) AgI, AgCl, CaSO₄, BaSO₄
- б) Ag₂CrO₄, PbCl₂, PbI₂, Ag₂CO₃
- в) Ca₃(PO₄)₂, Ba₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂.

При рассмотрении однотипных конкурирующих гетерогенных равновесий с участием разнотипных электролитов (например, Ca₃(PO₄)₂ и CaSO₄, математический аппарат значительно усложняется.

Конкурирующие равновесия разных типов

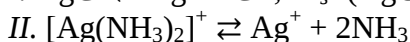
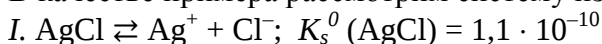
Параллельно с гетерогенными равновесиями в реальных системах могут иметь место:

- равновесие с образованием комплексных соединений (связывание ионов металла малорастворимого сильного электролита в комплекс);
- кислотно-основное равновесие (связывание аниона малорастворимого сильного электролита в малодиссоциированную кислоту);
- окислительно-восстановительное равновесие (окисление или восстановление ионов малорастворимого сильного электролита).

а) Влияние равновесия с образованием комплексного соединения на гетерогенное равновесие

Присутствие веществ, способных образовывать с ионами, входящими в состав осадка, прочные комплексные соединения, значительно изменяет условия образования осадка. Чем прочнее образуется комплексное соединение (чем меньше константа нестойкости), тем больше будет сдвинуто равновесие в сторону образования комплекса, т.е. растворения осадка.

В качестве примера рассмотрим систему из двух разнотипных равновесий:



$$K_{\text{нест.}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Расчеты, выходящие за рамки настоящего пособия, указывают на то, что $a\text{Ag}^+$ над осадком в гетерогенной системе 1 гораздо больше, чем $a\text{Ag}^+$ в растворе, обусловленная диссоциацией комплексного иона. Из этого следует, что если через насыщенный раствор

Для осадка со свойствами восстановителя нужно подобрать достаточно сильный окислитель, а для осадка со свойствами окислителя – сильный восстановитель. Например, для растворения CaC_2O_4 лучше взять KMnO_4 , чем I_2 , так как $E^0_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/2\text{CO}_2} = -0,49\text{В}$;

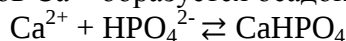
$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{В}; E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,5\text{В}.$$

В первом случае $\Delta E^0 = 1,51 - (-0,49) = 2,0\text{В}$, а во втором всего $\Delta E^0 = 0,5 - (-0,49) = 0,99\text{В}$, т.е. в 2 раза меньше.

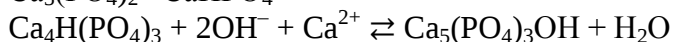
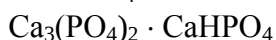
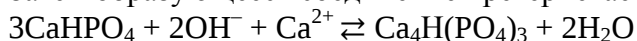
Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов

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 в опытах “in vitro” 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 $K_s^0(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ и $K_s^0 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 1 \cdot 10^{-3}$, указывает на то, что в первую очередь в присутствии ионов Ca^{2+} образуется осадок CaHPO_4 :



Затем образующееся соединение претерпевает следующие изменения:



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:

$$K_s^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-29}, K_s^0 \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 1,6 \cdot 10^{-58}$$

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 $K_s^0(\text{CaHPO}_4)$. 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 комплексобразующих 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).

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.

Лабораторная работа № 1

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 , CuCl_2 , 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? Сравните $K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2)$ 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.

$$\begin{aligned}K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2) &= 1,6 \cdot 10^{-5} \\K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4) &= 1,6 \cdot 10^{-8} \\K_{\text{ПР}}(\text{PbI}_2) &= 1,1 \cdot 10^{-9}\end{aligned}$$

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.

$$\begin{aligned}K_{\text{ПР}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= 2,3 \cdot 10^{-10}; \\K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 1,8 \cdot 10^{-5}; \\K_{\text{a},1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 0,059; \quad K_{\text{a},2}(\text{HC}_2\text{O}_4) = 6,4 \cdot 10^{-5}.\end{aligned}$$

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.

$$\begin{aligned}K_{\text{ПР}}(\text{FeS}) &= 5,0 \cdot 10^{-18}; \\K_{\text{ПР}}(\text{CuS}) &= 6,3 \cdot 10^{-36}.\end{aligned}$$

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Что такое гомогенная и гетерогенная системы?
2. Какое равновесие является гетерогенным?
3. Какие факторы влияют на смещение гетерогенного равновесия?
4. Термодинамическая (K_{SO}) и концентрационная (K_S) константы равновесия гетерогенного процесса.
5. Условия образования и растворения осадков в гетерогенных системах.
6. Конкурирующие гетерогенные равновесия одного типа.
7. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов. Условия образования фосфатов кальция в слабощелочных растворах.
8. Патология костной ткани (влияние Be^{2+} , Sr^{2+}) и физико-химия патологического образования камней в организме.

Тестовые задания:

1. В каких единицах может выражаться растворимость малорастворимого сильного электролита:

- а) моль/дм³
- б) моль/л
- в) дм³/л
- г) г/л ?

2. Для насыщенных водных растворов каких солей можно использовать K_S^0 :

- а) хлорид серебра
- б) нитрат серебра
- в) сульфат серебра
- г) бромид натрия ?

3. Дано уравнения: $K = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)}{a(\text{AgI})_{\text{тв}}}$. Какие выражения верны при расчете K_S^0 по этому уравнению:

- а) $a(\text{AgI})_{\text{тв}} = 1$
- б) $K_S^0 = K \cdot a(\text{AgI})_{\text{тв}}$
- в) $a(\text{AgI})_{\text{тв}} = K$
- г) $K_S^0 = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)$?

4. Для малорастворимого сильного электролита Ag_2CrO_4 величина термодинамической константы растворимости выражается:

- а) $K_S^0 = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-})$
- б) $K_S^0 = 2a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$
- в) $K_S^0 = a^2(\text{Ag}^+) + a(\text{CrO}_4^{2-})$
- г) $K_S^0 = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$?

5. Соотношение между K_s^0 и произведением активностей ионов в ненасыщенном растворе малорастворимого электролита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ определяется:

- а) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) = K_S^0$
- б) $3a(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2a(\text{PO}_4^{3-}) < K_S^0$
- в) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) > K_S^0$
- г) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) < K_S^0$?

6. В гетерогенной системе $\text{AgCl(тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$, $K_S^0(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Осадок образуется при следующих концентрациях ионов (моль/л):

- а) $C(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-7}$ и $C(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 10^{-5}$
- б) $C(\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-7}$ и $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-3}$
- в) $C(\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-7}$ и $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-3}$
- г) $C(\text{Ag}^+) = 3 \cdot 10^{-5}$ и $C(\text{Cl}^-) = 3 \cdot 10^{-5}$?

7. Для каких рядов солей по значению K_S^0 (без дополнительных расчетов) можно определить последовательность выпадения осадков из их насыщенных водных растворов:

- а) BaSO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_2CO_3
- б) AgCl , CaCO_3 , SrSO_4
- в) MgCl_2 , Na_2SO_4 , FeCl_2
- г) PbS , PbSO_3 , PbSO_4

8. К раствору, содержащему по 0,01 моль Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, постепенно прибавляли раствор CaCl_2 . Укажите последовательность осаждения анионов из раствора, если $K_S^0(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $K_S^0(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $K_S^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$:

- а) CaCO_3 , CaC_2O_4 , CaSO_4
- б) CaC_2O_4 , CaCO_3 , CaSO_4
- в) CaC_2O_4 , CaSO_4 , CaCO_3
- г) CaSO_4 , CaC_2O_4 , CaCO_3

9. Общий вид зависимости между S и K_S малорастворимого сильного электролита типа AmBn выражается уравнением:

а)
$$S = \sqrt[m \cdot n]{\frac{K_S}{m^m + n^n}}$$

б)
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}}$$

в)
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m + n^n}}$$

г)
$$S = \sqrt[m \cdot n]{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}} ?$$

10. Укажите формулу соли с наименьшей растворимостью в воде при 25°C:

- а) $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (K_S^0 = 7,7 \cdot 10^{-5})$
- б) $\text{PbCl}_2 (K_S^0 = 1,7 \cdot 10^{-5})$
- в) $\text{PbI}_2 (K_S^0 = 8,7 \cdot 10^{-9})$
- г) $\text{PbF}_2 (K_S^0 = 3,7 \cdot 10^{-8})$

11. Чтобы растворить осадок Mg(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

12. 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

13. Растворимость AgI в 1 л воды при 25°C составляет $2,35 \cdot 10^{-6}$ граммов. Чему равна концентрационная константа растворимости AgI :

- а) $1 \cdot 10^{-8}$
- б) $1 \cdot 10^{-16}$
- в) $1 \cdot 10^{-4}$
- г) $1 \cdot 10^{-12}$

14. $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$. Какова молярная концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в насыщенном водном растворе этой соли:

- а) $5,1 \cdot 10^{-4}$
- б) $1,6 \cdot 10^{-4}$
- в) $5,1 \cdot 10^{-5}$
- г) $1,6 \cdot 10^{-5}$

15. 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.

Занятие № 5

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ

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:

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

Студент должен уметь:

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

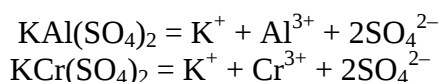
Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Что такое гомогенная и гетерогенная системы?
2. Какое равновесие является гетерогенным?
3. Какие факторы влияют на смещение гетерогенного равновесия?
4. Термодинамическая (K_S^0) и концентрационная (K_S) константы равновесия гетерогенного процесса.
5. Взаимосвязь между растворимостью малорастворимого сильного электролита и его K_S^0 .
6. Условия образования и растворения осадков в гетерогенных системах.
7. Конкурирующие гетерогенные равновесия одного типа.
8. Конкурирующие гетерогенные равновесия разных типов (образование комплексных соединений, малодиссоциированной кислоты, окисление или восстановление одного из ионов малорастворимого соединения).
9. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов. Условия образования фосфатов кальция в слабощелочных растворах.
10. Патология костной ткани (влияние Be^{2+} , Sr^{2+}) и физико-химия патологического образования камней в организме.

Теоретическая часть

Иногда при кристаллизации растворов, содержащих смесь солей, образуются так называемые двойные соли. Например, при кристаллизации смеси сульфатов калия и алюминия образуются кристаллы алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Аналогично, из раствора, содержащего сульфаты калия и хрома(III) кристаллизуются хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При упаривании раствора смеси сульфатов аммония и железа(II) образуется соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Двойные соли диссоциируют в водных растворах с образованием катионов двух видов:





Однако существуют соединения, похожие по составу на двойные соли, которые имеют ряд важных особенностей. Например, вещество с историческим названием «красная кровяная соль». Ее состав можно выразить формулой $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Можно было бы записать формулу этого вещества как формулу двойной соли $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ – цианид железа(III) – калия. В растворе красной кровяной соли мы должны были бы обнаружить ионы K^+ , Fe^{3+} и CN^- . Но самом деле в растворе этого вещества можно идентифицировать ион K^+ , но ни ион Fe^{3+} , ни ион CN^- с помощью качественных реакций *обнаружить не удастся!* Почему?

Можно предположить, что все ионы CN^- прочно связаны с ионами Fe^{3+} . Тогда в растворе должен существовать ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Действительно, наличие такого иона в растворе доказано химическими и физико-химическими методами. Его строение объясняется с позиций **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)**.

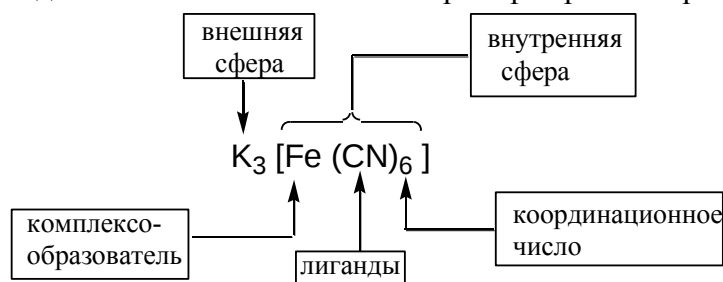
2. Вокруг центрального атома группируются остальные молекулярные или атомные частицы. Ионы или молекулы непосредственно связанные с ЦА, называются **лигандами**. Центральный атом и лиганды в совокупности образуют внутреннюю координационную сферу соединения. Внутреннюю координационную сферу принято выделять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

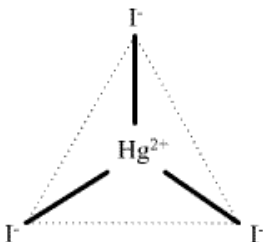
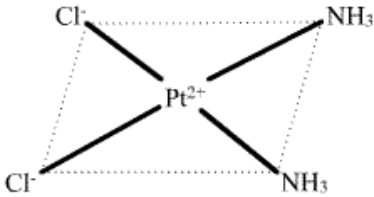
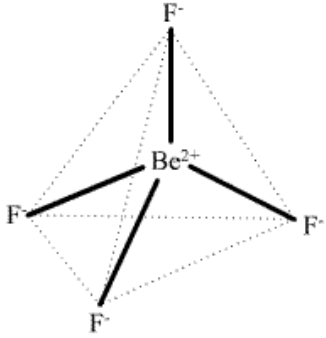
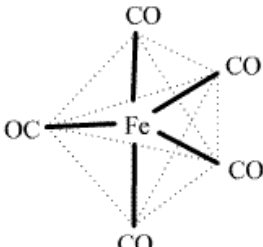
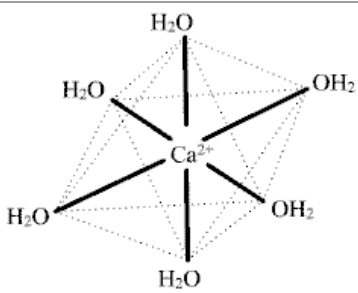
4. Совокупность ионов и молекул, не связанных с ЦА, образует внешнюю сферу. Связь между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет сил невалентного взаимодействия (электростатическое притяжение, водородные связи, силы межмолекулярного взаимодействия).

Рассмотрим приведенные выше положения на примере красной кровяной соли:



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.

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 *at*. В случае катионных и нейтральных комплексов металл называют в русской транскрипции в родительном и именительном падежах соответственно:

Катионные:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	диамминсеребра (I) нитрат
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	тетраамминцинка (II) гидроксид

Анионные:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат (III) калия
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	гексахлороплатинат (IV) калия

Нейтральные:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	дихлородиамминплатина (II)
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	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 ПА группы.

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

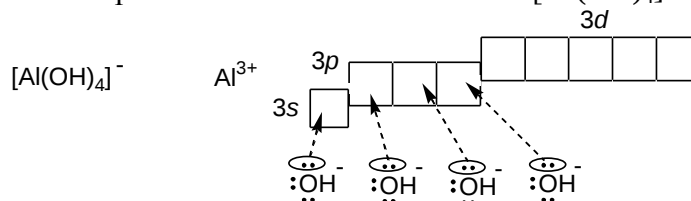
Лиганды – молекулы и ионы, являющиеся донорами электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем.

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

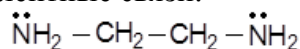
Анионы - лиганды: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_2^- , CN^- , CNS^- и т.д.

Молекулы – лиганды: H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 , $CH_2=CH_2$ и т.д.

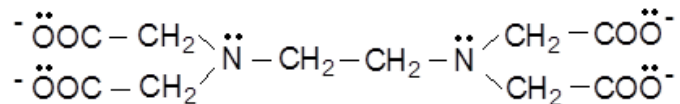
Рассмотрим механизм образования комплексного иона $[Al(OH)_4]^-$:



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



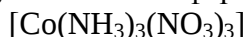
Примером шестидентатного лиганда является тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



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 $M \leftarrow NCS$, или через атом серы $M \leftarrow SCN$.

Диссоциация комплексов в водных растворах

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



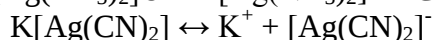
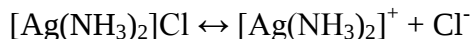
дихлородиаминоцинк

тринитротриаминокобальт

дихлородиаминоплатина

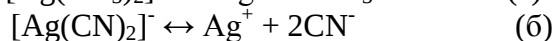
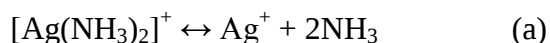
В водной среде такие молекулы гидратируются как единое соединение.

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



Такая диссоциация протекает полностью, ионы гидратируются.

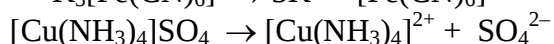
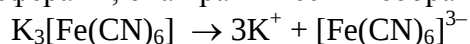
Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются вторичной диссоциации:



Однако эта диссоциация обычно протекает в незначительной степени.

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

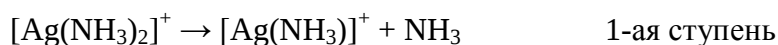
Первичная диссоциация комплексного соединения - это его распад на комплексный ион, образованный внутренней сферой и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений обусловлена разрывом ионной связи между внутренней и внешней сферами, она практически необратима:



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:



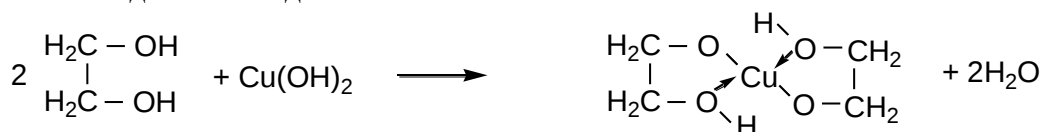
Вторичная диссоциация характеризуется константой равновесия, причем для каждой из стадий можно вычислить свою константу. Для количественной оценки устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную ее диссоциацию. Эту константу называют **константой 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)**.

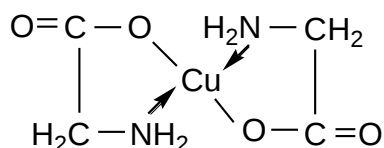
Хелатирующие реагенты содержат два типа электронодонорных центров:

А – группы, содержащие подвижный атом водорода, например, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и т.д., при их координации к иону-комплексообразователю возможно замещение протона;

Б – нейтральные электронодонорные группы, например, $-\text{NH}_2$ и т.д.

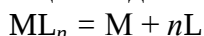
Внутрикомплексные соединения (ВКС) – координационные соединения металлов с бидентатными лигандами, связанными с одним и тем же атомом металла-комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних хелатных циклов.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

ВКС является, например, глицинат меди(II):



Устойчивость комплексных соединений

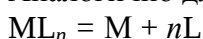
Реакция диссоциации комплекса в общем виде



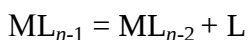
характеризуется полной *истинной термодинамической константой равновесия – константой нестойкости, константой неустойчивости или константой диссоциации комплекса* K_n :

$$K_n = \frac{a(\text{M}) a(\text{L})^n}{a(\text{ML}_n)}$$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости:

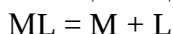


$$K_{n,n} = \frac{1}{\beta_n} = \frac{a(\text{ML}_{n-1}) a(\text{L})^n}{a(\text{ML}_n)}$$



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

В общем виде:



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

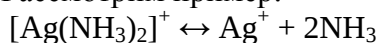
Константа устойчивости есть величина обратная константе нестойкости:

$$\beta = 1/K_n$$

Произведение всех ступенчатых констант нестойкости равно полной константе нестойкости комплекса:

$$K_{n,1} K_{n,2} \cdots K_{n,n} = K_n$$

Рассмотрим пример:



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

$$K_p(a) = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = K_H[Ag(NH_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Для характеристики устойчивости (прочности) комплексного-иона константа устойчивости (или константа образования комплекса) $K_{уст} = 1/K_H$.

Тогда для $[Ag(NH_3)_2]^+$

$$K_{уст} = \frac{1}{K_H} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{1}{6,8 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^7,$$

Чем больше $K_{уст}$, тем прочнее комплексный ион и тем больше его концентрация при равновесии.

Следует подчеркнуть, что как диссоциация комплексного иона, так и его образование является процессами обратимыми, и протекают ступенчато, как у слабых электролитов.

Каждой ступени будет соответствовать определенная величина $K_{уст}$ - $K_1, K_2, \dots, K_n$.

Ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ имеет K_1 и K_2 ;
 $Ag^+ + NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)]^+$

$$K_1 = \frac{[[Ag(NH_3)]^+]}{[Ag^+][NH_3]},$$

$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$

$$K_2 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag(NH_3)]^+[NH_3]}$$

$$K_{уст} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,5 \cdot 10^7$$

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 pH 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 №6

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, растворы калия гексацианоферратов (III) и (II).
3. Штатив с микропробирками.
4. Часовые или предметные стекла.
5. Стеклянные палочки, железные канцелярские скрепки.
6. Газовая горелка, тигель.
7. Микроскоп.

Опыт 1. Образование аммиачных комплексов d-элементов

Отберите в пробирки по 2-3 капли солей указанных катионов. Затем прибавьте в каждую пробирку по 1-2 капли разбавленного водного раствора аммиака. В соответствующей графе наблюдений отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида. Затем в те же пробирки прибавьте по 5-8 капель концентрированного водного раствора аммиака. Отметьте, в каких случаях произошло растворение осадка (с образованием комплексного аммиаката), и цвет полученного раствора. В последней графе отметьте, для каких элементов характерно образование комплексов, где роль лиганда выполняет NH_3 . По окончании опыта вымойте пробирки.

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив		Примечания и выводы
		NH_3 (разб.)	NH_3 (конц.)	
1	Cr^{3+}			
2	Mn^{2+}			
3	Fe^{2+}			
4	Fe^{3+}			
5	Co^{2+}			
6	Ni^{2+}			
7	Cu^{2+}			
8	Zn^{2+}			

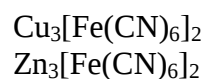
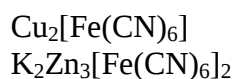
Вывод:

Опыт 2. Образование нерастворимых в воде гексацианоферратов

Данный опыт можно провести капельным методом или на стекле. На часовое или предметное стекло поместите 1 каплю реактива и 1 каплю раствора соответствующего катиона. Соедините капли с помощью стеклянной палочки.

Запишите наблюдения (цвет осадков). Ниже приведены формулы выпадающих осадков:

Катион	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Mn^{2+}	$\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Fe^{2+}	$\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Fe^{3+}	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-
Co^{2+}	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Ni^{2+}	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$



Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив	
		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
1	Cr^{3+}		
2	Mn^{2+}		
3	Fe^{2+}		
4	Fe^{3+}		
5	Co^{2+}		
6	Ni^{2+}		
7	Cu^{2+}		
8	Zn^{2+}		

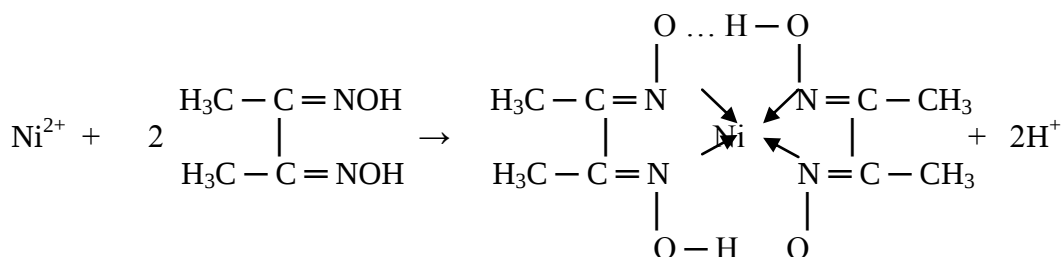
Вывод:

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) железа (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):

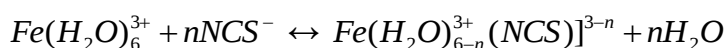


Если присутствует мешающий проведению реакции Fe^{2+} , его предварительно окисляют H_2O_2 до Fe^{3+} .

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) Поместите 1 каплю раствора соли кобальта (II) на часовое стекло и добавьте 2–3 капли раствора NH_4NCS в ацетоне. Наблюдайте эффект, поставив часовое стекло на лист белой бумаги. Запишите наблюдения.

г) 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.

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 упражнения:

1. Оценить в каком из растворов одной и той же концентрации. Содержащей комплексы серебра: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, равновесная концентрация Ag^+ окажется большей.
2. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

3. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

4. Какая гибридизация проявляется при образовании комплексных ионов $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$? Каково пространственное строение этих комплексных ионов? Как метод валентных связей объясняет магнитные свойства и реакционную способность этих ионов?

5. Орбитали каких энергетических уровней в ионе Cr^{3+} принимают участие в образовании химической связи в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$? Какое пространственное строение имеет этот ион?

Задачи и уравнения реакции:

1. Рассмотрите данные комплексные соединения. Назовите их. Определите степень окисления комплексного иона, степень окисления комплексообразователя, его координационное число, дентатность лигандов. Запишите процессы диссоциации и выражения констант нестойкости. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$.

2. 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 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3. Составьте формулы следующих комплексных соединений:

- а) сульфат тетраамминдиаквахрома (III)
- б) тетракарбонил никеля (0)
- в) тетрахлородигидроксоплатинат (IV) калия

4. Составьте формулы следующих комплексных соединений:

- а) хлорид тетраамминцинка (II)
- б) дисульфатобериллиат калия (III)
- в) 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?

Естовые 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) $K[Cr(OH)_4(H_2O)_2]$
г) $[Cr(H_2O)_5(OH)_2]Cl$

4. Укажите внутреннюю сферу комплекса $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:

- а) Cu^{2+}
б) Na^+
в) $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$
г) NO_2^-

5. Какова электронная формула d – подуровня атома Fe^{III} :

- а) $3d^5$
б) $3d^6$
в) $3d^8$
г) $3d^3$

6. Определите заряд комплекса цианотетрамминмеди(II):

- а) 2^-
б) 1^-
в) 0
г) 2^+

7. Определите комплексное соединение среди соединений хрома (III)

- а) $CrCl_3$
б) $KCr(SO_4)_2$
в) $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$
г) $Cr_2(SO_4)_3$

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

- а) PdI_2
б) $Pd(NO_3)_2$
в) NaI
г) $Na_2[PdI_4]$

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

- а) $K_2[Hgl_4]$
б) Hgl_2
в) $Hg(NH_3)_4]SO_4$
г) $HgSO_4$

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

- 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., 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.