

студентам
высших
учебных
заведений

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**Е.В. Барковский, Л.И. Паневич, С.В. Ткачев,
Т.В. Латушко, С.В. Барченко, О.П. Болбас,
С.С. Сароко, О.В. Ачинович, А.Р. Козел**

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие



Минск 2001

УДК 577.3 (075.8)
ББК 28.707 я73
Б 63

А в т о р ы: проф. Е.В. Барковский, доц. Л.И. Пансевич, доц. С.В. Ткачев, асс. Т.В. Латушко, асс. С.В. Барченко, асс. О.П. Болбас, асс. С.С. Сароко, асс. О.В. Ачинович, асс. А.Р. Козел

Р е ц е н з е н т зав. каф. биологической химии Белорусского государственного медицинского университета, проф. В.К. Кухта

Утверждено Научно-методическим советом университета
в качестве учебно-методического пособия 21.11.2001 г., протокол № 2

Биофизическая химия: Учеб.-метод. пособие / Е.В. Барковский, Л.И. Пансевич, Б 63 С.В. Ткачев и др. – Мн.: БГМУ. 2001. – 147 с.

ISBN 985–462–071–9.

Издание содержит теоретические представления по основным разделам биофизической химии, экспериментальные работы по каждому из них, а также набор тестовых заданий для самоконтроля знаний и расчетные задачи с эталонами решения.

Предназначено для студентов 1-х курсов медицинских вузов.

УДК 577.3 (075.8)
ББК 28.707 я73

ISBN 985–462–071–9

© Белорусский государственный
медицинский университет, 2001

Введение

Биофизическая химия, развивающаяся на стыке биологии, химии и физики, относится к наиболее молодым направлениям естественных наук и изучает физико-химические основы процессов жизнедеятельности.

Методы биофизической химии широко входят в практику исследовательских лабораторий и являются основой для разработки новых методов диагностики и лечения в клинике. Знание этой дисциплины – необходимый элемент общепрофессионального образования, а ее изучение помогает формированию научного мышления современного врача.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов I курса Белорусского государственного медицинского университета. В медицинских университетах отводится ограниченное время на изучение биофизической химии. Тем не менее в деле подготовки врача, владеющего современной техникой лабораторного исследования, биофизическая химия занимает немаловажное место.

Цель этого учебно-методического пособия – дать студентам-медикам знания по физической химии, необходимые для понимания тех физико-химических аспектов процессов жизнедеятельности, с которыми они столкнутся в своей дальнейшей работе.

При составлении этого учебно-методического пособия, мы стремились дать совокупность таких лабораторных работ, выполнение которых было бы доступно и полезно для современного студента-медика. Описанию лабораторных работ предпосылаются достаточные теоретические представления. Такое построение, как нам думается, служит целям данного пособия лучше, чем такой путь, когда теория и практикум разобщены. В ряде случаев мы шли на сознательное упрощение изложения материала.

Ход каждой лабораторной работы описан так, что студент может самостоятельно разобраться и выполнить ее без посторонней помощи.

Мы считали, что большую помощь в освоении курса могут оказать приводимые по каждой теме задания для самостоятельной работы (задачи, тесты).

Для облегчения понимания студентами излагаемого материала в текст введено решение типовых задач по каждой теме.

Совершенно ясно, что предлагаемое учебно-методическое пособие обладает рядом, неизбежных вообще, недостатков. Поэтому авторы заранее благодарят тех студентов и товарищей по профессии, которые найдут возможным сообщить свои критические замечания.

ГЛАВА I.

Элементы химической термодинамики

Биомедицинская значимость темы

Термодинамика представляет собой раздел физической химии, изучающий любые макроскопические системы, изменения состояния которых связано с передачей энергии в форме теплоты и работы.

Химическая термодинамика – теоретическая основа 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 – источник 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. Источник всех видов энергии в организме – 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 термодинамические 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.

Изолированной системой называют ту, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Систему, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называют **закрытой**.

Открытая система – это система, обменивающаяся с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояние системы, стандартное состояние

Состояние системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств. Каждое состояние характеризуется определенными величинами этих свойств. Если они 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) и данной температуре.

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 298К.

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 – уравнение 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:

– **Круговой или циклический** – процесс, в результате протекания которого, система возвращается в исходное состояние. По завершении кругового процесса изменения любой функции состояния системы равны нулю.

– **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.

Более подробно последние понятия рассмотрены в разделе «Термодинамика химического равновесия».

Энергия. Внутренняя энергия

Основное свойство материи – то, что она находится в постоянном движении. Формы движения материи могут быть различными и определяются уровнем ее организации.

Мера движения и взаимодействия материальных систем – 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, слагающийся 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. Следу-

ет 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.

Формулировка и математическое выражение первого закона

Первый закон термодинамики по своему существу – закон 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».

Необходимо отметить, что ΔU не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, т.е. внутренняя энергия – функция состояния системы. Справедливость этого утверждения доказывается следующим образом.

Предположим, что в состоянии (1) внутренняя энергия системы U_1 . Из этого состояния система переходит в состояние (2), в котором ее внутренняя энергия равна U_2 .

Такой переход можно осуществить различными путями (рис. 1).

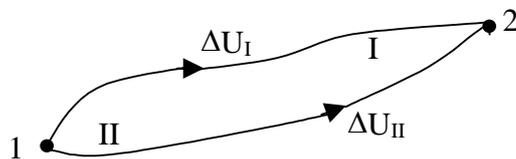


Рис. 1. Изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое

При переходе системы из состояния (1) в состояние (2) по первому пути изменение внутренней энергии системы обозначим через ΔU_I , а по второму пути – через ΔU_{II} . Согласно первому началу термодинамики $\Delta U_I = \Delta U_{II}$, если бы это равенство не соблюдалось, и, например, ΔU_I было бы больше ΔU_{II} , то переводя систему последовательно из (1) в состояние (2) по пути I и обратно по пути II, можно было бы получить энергию из ничего.

В отличие от ΔU величина Q и A в общем случае зависят от пути процесса.

Применение первого закона термодинамики к различным процессам

Если система совершает работу A только против внешнего давления, то

$$A = p\Delta V \quad (1)$$

математическое выражение первого закона термодинамики в этом случае имеет вид:

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (2)$$

Для изохорного процесса ($V = \text{const}$) $p\Delta V = 0$, следовательно

$$Q_V = \Delta U, \quad (3)$$

где Q_V – энергия, сообщаемая системе в изохорном процессе.

Из уравнения (3) следует, что в изохорном процессе энергия, сообщенная системе в форме теплоты, идет только на приращение внутренней энергии системы. В этом частном случае Q_V не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Из сказанного следует, что изменение внутренней энергии системы ΔU в изохорном процессе определяется тепловым эффектом процесса Q_V и может быть измерено калориметрически.

В случае изобарного процесса ($p = \text{const}$)

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V, \quad Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1,$$

где Q_p – энергия, сообщаемая системе в форме теплоты в изобарном процессе. Сгруппируем величины с одинаковыми индексами

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (4)$$

Так как внутренняя энергия, объем системы и давление – функции состояния, то сумма величин $(U + pV)$ также должна быть функцией состояния и ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Эту функцию состояния называют энтальпией и обозначают символом H .

$$H = U + pV. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что

$$Q_p = \Delta H. \quad (6)$$

Таким образом, в изобарном процессе вся энергия, сообщенная системе в форме теплоты идет на приращение ее энтальпии. В этом частном случае Q_p не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Из уравнения (6) также следует, что изменение энтальпии системы ΔH в изобарном процессе определяется тепловым эффектом процесса Q_p и может быть измерено калориметрически.

Если $\Delta V > 0$, т.е. происходит расширение, то $\Delta H > \Delta U$; если $\Delta V < 0$, то $\Delta H < \Delta U$, т.е. происходит сжатие.

Реакции твердых и жидких веществ протекают без существенных изменений объема, так что ΔH близко к ΔU . Для реакций, в которых изменение объема значительно, т.е. для газовых реакций, ΔH можно рассчитать, используя уравнение состояния идеального газа, так как $p\Delta V = \Delta nRT$, Δn – увеличение числа моль газа, определяющееся уравнением реакции, например,



В адиабатном процессе, т.е. в процессе, где система не обменивается с окружающей средой энергией ($Q = 0$), работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы:

$$A = -\Delta U. \quad (7)$$

Изотермический процесс характеризуется $T = \text{const}$, для такого процесса $\Delta U=0$, тогда $Q=A$, т.е. вся сообщенная системе энергия в форме теплоты превращается в работу.

Из уравнения состояния идеального газа Менделеева-Клайперона для 1 моль газа следует, что $P = \frac{RT}{V}$, тогда :

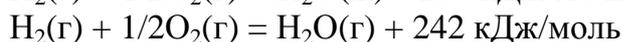
$$A_T = \frac{RT}{V} \Delta V = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (8)$$

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий энергетические эффекты химических и физико-химических процессов. Термохимия также охватывает тепловые эффекты растворения, аллотропных и агрегатных превращений и т.п.

Тепловой эффект реакции – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в результате реакции.

Величина теплового эффекта зависит от агрегатного состояния исходных и конечных веществ.



Стандартный тепловой эффект реакции – тепловой эффект реакции, измеренный при постоянной температуре (298 К), постоянном давлении (1 атм.) и рассчитанный на один моль продукта реакции.

Термохимическое уравнение – это уравнение реакции, включающее её тепловой эффект. Существует две формы записи термохимических уравнений.

Первая форма записи:



где Q – термохимический тепловой эффект реакции, который характеризует энергетические изменения в окружающей среде. Если в окружающую среду выделяется энергия, то $Q>0$ и процесс называется **экзотермическим**. И, наоборот, если энергия поглощается из окружающей среды, то $Q<0$ и процесс называется **эндотермическим**.

Вторая форма записи:



где ΔH – термодинамический тепловой эффект, отражающий энергетические изменения, происходящие в реакционной системе.

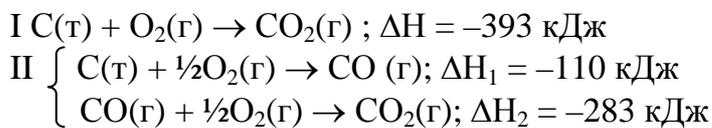
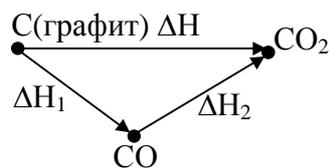
$\Delta H<0$ – экзотермическая реакция, в системе происходит убыль энергии.

$\Delta H>0$ – эндотермическая реакция, в системе происходит прибыль энергии.

Таким образом, $Q = -\Delta H$, т.е. термохимический тепловой эффект реакции равен по абсолютной величине термодинамическому тепловому эффекту, но противоположен по знаку.

Закон Гесса

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



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

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

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^0_{\text{обр}}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм.}$). Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H^0_{\text{сг}}$) – 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. 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.

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

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 молей растворителя).

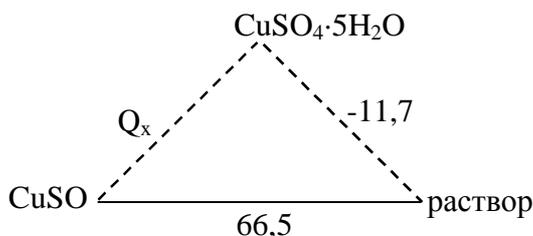
Теплота растворения равна сумме двух слагаемых:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

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 растворитель – вода).

ΔH_2 всегда отрицательна, а ΔH_1 может быть и положительна и отрицательна.

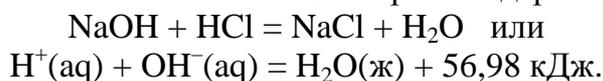
Пример. Вычислить тепловой эффект перехода $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (теплоту гидратации), если теплота растворения CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равны 66,5 и $-11,7$ кДж соответственно. Исходя из закона Гесса:



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

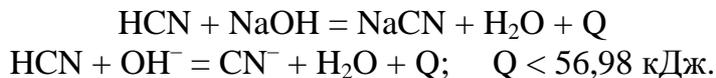
Отсюда: $Q_x = +78,2$ кДж; $\Delta H = -78,2$ кДж.

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



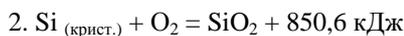
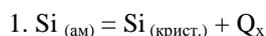
При взаимодействии сильной кислоты и сильного основания, независимо от их природы, теплота нейтрализации будет постоянной и равна 56,98 кДж.

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



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

Пример. 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. Аморфный кремний можно сразу окислить до SiO_2 : $\text{Si}(\text{ам}) + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 867,3$ кДж, а можно сначала превратить его в кристаллическую модификацию, которую затем подвергнуть окислению.



$$867,3 - 850,6 = 16,7 \text{ кДж}$$

$$\Delta H = -16,7 \text{ кДж}$$

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.

Типовая задача. Рассчитать тепловой эффект реакции окисления глюкозы:



$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{г})] = -1260 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0[\text{CO}_2(\text{г})] = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Решение

$$\Delta\text{H}_{\text{реакции}}^0 = (6\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] + 6\Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0[\text{CO}_2(\text{г})]) - \Delta\text{H}_{\text{обр.}}^0[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{г})] = ((6(-285,8) + 6(-393,5)) - (-1260)) = -2815,8 \text{ кДж/моль}.$$

Исходя из закона Гесса, следует, что при окислении 1 моль глюкозы в живых организмах выделится такое же количество энергии.

Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики позволяет составить энергетический баланс протекающего в системе процесса, но не указывает, в каком направлении и до какого предела будет протекать этот процесс. Согласно первому закону термодинамики, возможен, например, самопроизвольный переход энергии как от горячего тела к холодному, так и от холодного к горячему. Однако, опыт показывает, что энергия самопроизвольно переходит от тела более нагретого к телу менее нагретому. Обратный процесс не протекает. Сколько бы мы не ждали, вода в чайнике, стоящем на столе, не закипит за счет энергии окружающей среды.

С точки зрения первого закона термодинамики все процессы, происходящие без нарушения закона сохранения энергии, возможны. Однако, опыт показывает, что самопроизвольные процессы в природе протекают только в определенном направлении и до определенного предела. Первый закон термодинамики необходимо дополнить законом, который позволял бы судить о направлении самопроизвольных процессов и пределах их протекания. Такой закон – эмпирический закон, установленный на основании большого человеческого опыта. Справедливость этого закона подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом.

Второй закон термодинамики тесно связан с существованием необратимых процессов. Прежде, чем рассмотреть содержание и формулировку второго закона, познакомимся с понятием «необратимые» и «обратимые» процессы в термодинамическом смысле.

Обратимые и необратимые процессы

Для выяснения понятия «обратимый» и «необратимый» процесс в термодинамическом смысле рассмотрим изотермическое расширение 1 моль идеального газа. Представим себе, что 1 моль идеального газа находится в цилиндре (рис. 2), снабженном невесомым поршнем, который может перемещаться вдоль стенок без трения. Давление, которое газ оказывает на стенки цилиндра и поршень, уравновешено кучкой мельчайшего песка. Цилиндр помещен в термостат. Его стен-

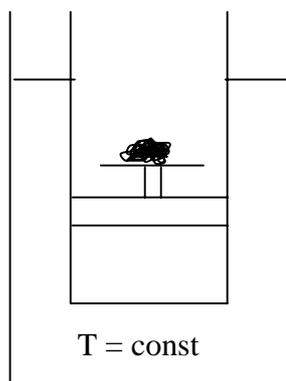


Рис. 2.

ки обладают идеальной теплопроводностью, так, что при расширении газа или при его сжатии температура не меняется. В начальный момент газ занимает объем V_1 и находится под давлением P_1 . Исходное состояние такой системы на графике $P = f(V)$ изображено точкой 1 (рис. 3).

Начнем снимать по одной песчинке с поршня. Давление будет падать, а объем возрастать на бесконечно малую величину. Так как изменение давления бесконечно мало, то можно считать, что давление газа по всему объему одинаково и равно внешнему давлению на поршень.

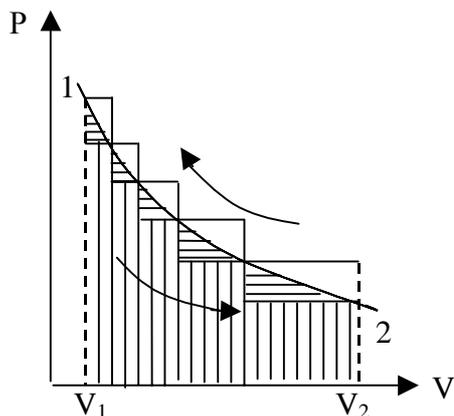


Рис. 3.

Снимая песчинки, можно достичь состояния 2, в котором газ будет иметь давление P_2 и объем V_2 . Графически этот бесконечно медленный процесс изображается плавной кривой 1–2. Работа, которую совершает газ в этом процессе, численно равна площади, ограниченной изотермой расширения, двумя ординатами P_1 и P_2 и отрезком на оси абсцисс $V_2 - V_1$. Обозначим работу через A_{1-2} .

Представим себе обратный процесс. Мы последовательно переносим на поршень по одной песчинке. В каждом случае давление будет возрастать на бесконечно малую величину. В конце концов, мы сможем перевести систему

из конечного состояния 2 в начальное состояние 1. Графически этот процесс будет изображаться той же самой плавной кривой 2–1, но протекать в обратном направлении. Таким образом, система при переходе из конечного состояния в начальное будет проходить через те же промежуточные состояния давления и объема как в прямом, так и в обратном процессах. Изменения происходят на бесконечно малые величины и система в каждый момент времени находилась в равновесном состоянии, а переменные, определяющие состояние системы (P и V), в каждый момент времени отличались от равновесных значений на бесконечно малые величины. Работа, которую совершает окружающая среда над системой в обратном процессе A_{2-1} , будет равна, но обратно по знаку работе прямого процесса:

$$A_{1-2} = -A_{2-1}; \quad A_{1-2} + A_{2-1} = 0.$$

Следовательно, при переходе из состояния 1 в состояние 2 и обратно в окружающей среде и в самой системе никаких изменений не останется. Обратимый процесс – процесс, в результате которого система может возвратиться в исходное состояние без изменений в окружающей среде.

Из сказанного следует, что обратимые процессы протекают с бесконечно малыми скоростями. Только при этих условиях система в каждый данный момент времени будет находиться в состоянии, бесконечно мало отличающемся от равновесного. Такие процессы называют равновесными.

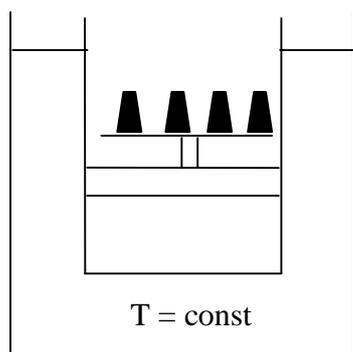


Рис. 4.

Проведем процесс расширения одного моль идеального газа с конечной скоростью. Для этого давление газа в цилиндре уравновесим некоторым количеством гирек равной массы (рис. 4).

Перевод системы из состояния 1 в состояние 2 будем осуществлять последовательным снятием гирек. При снятии одного грузика внешнее давление упадет на ко-

нечную величину (см. нижнюю ломанную кривую, рис. 3), объем газа увеличится с конечной скоростью и через некоторое время достигнет равновесного значения. Проведем эту операцию последовательно, несколько раз, пока газ не достигнет конечного состояния 2. Графически этот процесс изображен на рис. 3 нижней ломаной кривой. Работа расширения, которую при этом совершает газ, численно равна площади, ограниченной нижней ломаной линией, двумя ординатами P_1 и P_2 и отрезком на оси абсцисс V_2-V_1 . Как видно из рис. 3, она будет меньше работы при обратимом расширении газа. Проведем этот процесс в обратном направлении. Для этого на поршень последовательно будем ставить грузики. При этом каждый раз давление увеличивается на конечную величину, а объем газа уменьшается и через некоторое время достигает равновесного значения. После того, как на поршень будет поставлен последний грузик, газ достигнет исходного состояния. Графически этот процесс на рис. 3 изображен верхней ломаной кривой. Работа, которую при этом производит окружающая среда над газом (работа сжатия), численно равна площади, ограниченной верхней ломаной линией, двумя ординатами P_1 и P_2 и отрезком на оси абсцисс V_2-V_1 . Сопоставляя диаграммы сжатия и расширения отметим, что при изменении состояния газа с конечной скоростью работа обратного процесса по абсолютной величине больше работы прямого процесса:

$$A_{1-2} < -A_{2-1}; \quad (9)$$

$$A_{1-2} + A_{2-1} < 0. \quad (10)$$

Это означает, что возвращение системы из конечного состояния в начальное происходит по другому пути и в окружающей среде остаются какие-то изменения.

Необратимый процесс – процесс, после которого система не может возвратиться в исходное состояние без изменений в окружающей среде.

В каждый данный момент времени при протекании необратимого процесса система не находится в состоянии равновесия. Такие процессы называются неравновесными.

Все самопроизвольные процессы протекают с конечными скоростями и поэтому – необратимы (неравновесны).

Из сопоставления диаграмм расширения следует, что работа, совершаемая системой в обратимом процессе, больше, чем необратимом:

$$A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}} \quad (11)$$

Все реальные процессы в той или иной мере могут приближаться к обратимым. Работа, производимая системой, достигает максимального значения, если система совершает обратимый процесс:

$$A_{\text{обр.}} = A_{\text{max.}} \quad (12)$$

В общем случае, работу, производимую системой при переходе из одного состояния в другое, можно представить как сумму работы расширения и других видов работы (работы против электрических, поверхностных, гравитационных и т.п. сил). Сумму всех видов работы, производимой системой за вычетом работы расширения, называют полезной. Если переход системы из состояния 1 в состояние 2 был осуществлен обратимо, то работа этого процесса будет максимальной (A_{max}), а работа за вычетом работы расширения – максимальной полезной работой (A'_{max}):

$$A_{\text{max}} = A'_{\text{max}} + p\Delta V; \quad (13)$$

$$A'_{\text{max}} = A_{\text{max}} - p\Delta V. \quad (14)$$

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

В любой системе два произвольно выбранные состояния (1 и 2) различаются тем, что процесс перехода из состояния 1 в состояние 2 протекает самопроизвольно, а обратный процесс перехода из состояния 2 в состояние 1 самопроизвольно не идет.

Отсюда можно заключить, что существует какой-то объективный критерий, позволяющий установить принципиальное различие между рассматриваемыми двумя состояниями системы.

Очевидно, что невозможно искать критерий направления отдельно, для любого мыслимого конкретного процесса в любой системе, логично рассмотреть какой-нибудь один, по возможности, простой процесс, для которого многовековой практический опыт позволяет четко указать, какое направление самопроизвольно, а какое несамопроизвольно. Опираясь на этот пример, можно доказать, что в природе существует некоторая функция состояния, изменение которой в любом мыслимом процессе, а не только в том, который был выбран для формулировки исходного постулата, позволяет однозначно определять, какие процессы самопроизвольны, а какие – нет.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из теплового резервуара, 1 моль идеального газа, заключенного в цилиндре с подвижным поршнем и устройства, позволяющего за счет перемещения поршня совершать работу.

Предположим, что газ изотермически обратимо расширяется от объема V_1 до V_2 (рис. 5) и совершает работу A_1 . Энергия на совершение работы передается в форме тепла из резервуара. Совершаемая газом работа эквивалента полученной от резервуара энергии (Q_1):

$$Q_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = A_1. \quad (15)$$

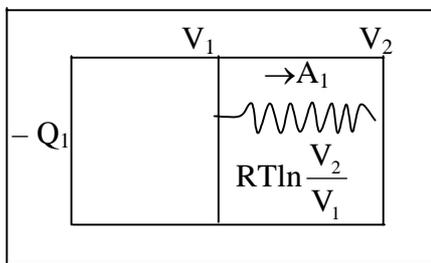


Рис. 5.

Функция $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ определяется не только изменением объема, но и температурой. Разделим обе части уравнения на T :

$$\frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (16)$$

Из полученного равенства видно, что изменения, происходящие в изолированной системе при протекании обратимого процесса, могут быть охарактеризованы величиной $R \ln \frac{V_2}{V_1}$, которая определяется только исходным (V_1) и конечным (V_2) состоянием системы. Увеличение параметра $R \ln \frac{V_2}{V_1}$ цилиндра с газом эквивалентно уменьшению параметра $\frac{Q}{T}$ для теплового резервуара, то есть

$\frac{Q}{T} - RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$.

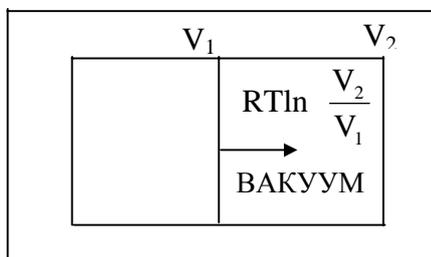


Рис. 6.

В предельном случае необратимого (самопроизвольного) расширения идеального газа от V_1 до V_2 , (при расширении в вакууме) процесс происходит без совершения газом работы, т.к. $P = 0$, следовательно $P \Delta V = 0$, и соответственно передачи энергии от ре-

зервуара в форме тепла не происходит ($Q = 0$). Таким образом, изменение внутренней энергии (ΔU) для газа равно нулю (рис. б).

Однако состояние его в резервуаре изменилось на величину $R \ln \frac{V_2}{V_1}$, а состояние резервуара – нет. Поэтому в целом состояние системы изменилось (увеличилось) на величину $R \ln \frac{V_2}{V_1}$; $R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$.

Таким образом, протекание самопроизвольного процесса в изолированной системе в общем случае связано с возрастанием характеристики (параметра) состояния системы, которая получила название энтропии.

Из рассмотренного выше примера следует, что самопроизвольно в изолированной системе протекают те процессы, которые приводят к возрастанию энтропии системы. Таким образом, второй закон термодинамики гласит: **«Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то ее энтропия возрастает»** (закон возрастания энтропии).

Если энтропия системы в исходном состоянии может быть выражена как: $S_1 = R \ln V_1$, а в конечном состоянии $S_2 = R \ln V_2$, то изменение энтропии в результате протекания обратимого процесса $\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ или

$$\Delta S / \text{обратимого процесса} = \frac{Q_{\text{обр.}}}{T}.$$

Соответственно для необратимого процесса

$$\Delta S / \text{необратимого процесса} > \frac{Q_{\text{необр.}}}{T}.$$

Справедливость последнего выражения легко показать, исходя из первого закона термодинамики. В соответствии с первым законом термодинамики

$$\Delta U = Q - A. \quad (17)$$

Переведем систему из состояния 1 в состояние 2 обратимым и необратимым путем:

$$\Delta U_{\text{обр.}} = Q_{\text{обр.}} - A_{\text{обр.}}; \quad (18)$$

$$\Delta U_{\text{необр.}} = Q_{\text{необр.}} - A_{\text{необр.}} \quad (19)$$

Так как внутренняя энергия – функция состояния, то $\Delta U_{\text{обр.}} = \Delta U_{\text{необр.}}$. Известно также, что $A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}}$. Следовательно, $Q_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}}$.

ΔS не зависит от пути процесса, т.к. является функцией состояния, т.е.

$$\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}},$$

тогда

$$\Delta S / \text{необр.} > \frac{Q_{\text{необр.}}}{T} \quad (20)$$

или в общем случае

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}. \quad (21)$$

Знак равенства относится к обратимым, знак неравенства – к необратимым процессам. Уравнение (21) – математическое выражение второго закона термодинамики.

Изменение энтропии изолированной системы

Для изолированной системы $Q = 0$, т.к. система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией и соответственно:

$$\Delta S \geq 0. \quad (22)$$

При протекании в изолированной системе необратимых (самопроизвольных) процессов энтропия изолированной системы увеличивается:

$$\Delta S > 0. \quad (23)$$

Это неравенство – критерий, определяющий направление протекания самопроизвольных процессов. Из уравнения (23) также следует, что какие бы процессы в изолированной системе не протекали, ее энтропия не может уменьшаться. Так как самопроизвольные процессы в изолированных системах идут с увеличением энтропии, то при достижении равновесия энтропия изолированной системы будет максимальной, а ее изменение равно нулю.

$$S_{\text{равн.}} = S_{\text{max}}; \quad (24)$$

$$\Delta S_{\text{равн.}} = 0. \quad (25)$$

Уравнения (24, 25) – критерии равновесия изолированных систем.

Статистическая природа второго закона термодинамики

В то время как первое начало термодинамики – всеобщий закон природы, не знающий ограничений и применимый к любым системам, второй закон термодинамики представляет собой статистический закон, справедливый для макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), для которых применимы физические понятия, имеющие статистическую природу, такие, например, как температура и давление.

Из курса физики известно, что состояние и свойства любой макроскопической системы, состоящей из совокупности большого числа частиц, могут быть описаны с помощью статистической механики. Сущность статистического описания макросистем состоит в применении к совокупности большого числа частиц основной теории вероятности, а к отдельным частицам законов классической механики. Такой подход дает возможность объяснить многие свойства макроскопических систем, а также установить закономерности процессов, протекающих в этих системах.

С точки зрения статистической механики второе начало термодинамики, как это впервые показал Л. Больцман, сводится к утверждению, что все самопроизвольные процессы в макроскопических системах протекают в направлении от менее вероятного к более вероятному состоянию системы.

Таким образом, процессы, запрещенные вторым началом, например, самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому, оказывается невозможным, а крайне маловероятным, вследствие чего они не наблюдаются.

Любое данное состояние системы характеризуется определенной термодинамической вероятностью и, чем больше последняя, тем ближе система приближается к состоянию равновесия. В состоянии равновесия система обладает максимальной термодинамической вероятностью. Таким образом, вероятность состояния системы, так

же как и энтропия, могут быть использованы в качестве критерия направления самопроизвольных процессов и условий, при которых система достигает равновесного состояния Л. Больцман предложил следующее уравнение, устанавливающее связь между энтропией (S) и термодинамической вероятностью (W):

$$S = k \ln W, \quad (26)$$

где k – постоянная Больцмана, численная равная отношению газовой постоянной R к числу Авогадро N_A , т.е. $k = \frac{R}{N_A}$, W – термодинамическая вероятность системы, т.е. число микросостояний, которыми можно осуществить данное макросостояние системы.

Абсолютные и стандартные энтропии

При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла чистого вещества равна нулю (постулат Планка).

Справедливость постулата Планка, называемого третьим законом термодинамики, следует из экспериментальных данных о зависимости теплоемкости кристаллических веществ от температуры, а также из статистического характера второго закона термодинамики. При абсолютном нуле данное макросостояние кристалла чистого вещества, кристаллическая решетка которого не имеет каких-либо дефектов, предельно упорядочено и может быть реализовано единственным способом. Следовательно, термодинамическая вероятность при абсолютном нуле равна 1.

$$\begin{aligned} S &= k \ln 1 \\ S &= 0. \end{aligned} \quad (27)$$

На основании постулата Планка можно вычислить абсолютное значение энтропии. Зная, что $dS = \frac{dQ}{T}$, а $dQ = CdT$, $dS = \frac{CdT}{T}$, где C – молярная теплоемкость данного вещества. Интегрируя последнее уравнение в пределах от абсолютного нуля до T , получим:

$$S_T = \int_0^T \frac{CdT}{T}. \quad (28)$$

Энтропию S_T называют абсолютной энтропией, она численно равна изменению энтропии при равновесном переходе 1 моль кристаллического вещества от абсолютного нуля до данной температуры.

Вычисление абсолютной энтропии по уравнению (28) возможно лишь в том случае, если известна зависимость теплоемкости данного вещества от температуры.

Абсолютную энтропию тела в стандартном состоянии при данной « T » называют стандартной энтропией и обозначают через S_T^0 , чаще всего ее табулируют при 298,15 К и обозначают через S_{298}^0 .

Важно подчеркнуть, что постулат Планка дает возможность вычислить абсолютное значение энтропий различного рода веществ при данном их состоянии, тогда как для других термодинамических функций, например, внутренней энергии и энтальпии могут быть определены только их изменения при переходе данной системы из одного состояния в другое.

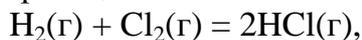
Расчет изменения энтропии для протекания химического процесса

Изменение энтропии химического процесса равно алгебраической сумме стандартных энтропий участников реакции, с учетом их стехиометрических коэффициентов, причем энтропии продуктов реакции берутся со знаком плюс, а энтропии исходных веществ – со знаком минус.

Для реакции, протекающей по следующему уравнению: $aA + bB \rightarrow mM + nN$

$$\Delta S = (mS_M^0 + nS_N^0) - (aS_A^0 + bS_B^0). \quad (29)$$

Например, изменение энтропии реакции



если $S_{H_2}^0(\text{г}) = 130,6 \text{ Дж.моль}^{-1}\text{К}^{-1}$; $S_{Cl_2}^0(\text{г}) = 36,69 \text{ Дж.моль}^{-1}\text{К}^{-1}$;

$$S_{HCl}^0(\text{г}) = 186,70 \text{ Дж.моль}^{-1}\text{К}^{-1}$$

в соответствии с уравнением (29) равно:

$$\Delta S = 2 \cdot 186,70 - 130,6 - 36,69 = 206,11 \text{ Дж.моль}^{-1}\text{К}^{-1}.$$

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:

$$A = Q - \Delta U. \quad (30)$$

Из второго закона термодинамики для обратимого процесса получаем:

$$Q = T\Delta S, \quad (31)$$

для необратимого процесса: $Q < T\Delta S. \quad (32)$

Подставляя значение Q из уравнения (31) и уравнения (32) в уравнение (30) находим:

$$\text{для обратимого процесса } A_{\text{обр.}} = T\Delta S - \Delta U; \quad (33)$$

$$\text{для необратимого процесса } A_{\text{необр.}} < T\Delta S - \Delta U. \quad (34)$$

Уравнение (33) называют объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики для обратимых процессов. Так как внутренняя энергия и энтропия – функции состояния, то их изменение не зависит от того, как протекает данный процесс, обратимо или необратимо, следовательно:

$T\Delta S_{\text{обр.}} - \Delta U_{\text{обр.}} = T\Delta S_{\text{необр.}} - \Delta U_{\text{необр.}}$ 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 обра-

тимом процессе – максимальная для данного изменения состояния системы, преобразуем уравнение (33):

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

Группируя величины с одинаковыми индексами, получаем:

$$A_{\max} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2), \quad (35)$$

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 $A_{\max} = A'_{\max} + p\Delta V$ или $A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta V$, где A'_{\max} – максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно-изотермическом процессе. Из уравнения (35) получаем для обратимого процесса:

$$A_{\max} = T\Delta S - \Delta U - p\Delta V, \quad (36)$$

для необратимого процесса: $A_{\max} < T\Delta S - \Delta U - p\Delta V$. (37)

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

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

Группируя величины с одинаковыми индексами, находим:

$$A'_{\max} = (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2). \quad (38)$$

Величину $(U - TS + pV)$, которая – функция 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,

$$G = U - TS + pV. \quad (39)$$

Имея в виду последнее уравнение, можно записать:

$$A'_{\max} = G_1 - G_2, \text{ т.к.}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1, A'_{\max} = -\Delta G. \quad (40)$$

Из уравнения (40) следует, что максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно-изотермическом процессе, равна уменьшению энергии Гиббса. Для необратимого процесса, путем аналогичного преобразования справедливо:

$$A'_{\text{необр.}} < -\Delta G, \quad (41)$$

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

Зная, что $U + pV = H$, уравнение (40) можно переписать следующим образом:

$$G = H - TS \quad (42)$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (43)$$

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 (40 и 41) следует, что величина ΔG служит мерой способности системы производить работу и поэтому 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. Условием такого сопряжения будет наличие интермедиата, т.е. общего для обеих реакций вещества.

1. $A + B \rightleftharpoons C + D \quad \Delta G_1^0 > 0;$
2. $D + K \rightleftharpoons M + G \quad \Delta G_2^0 < 0;$
3. $A + B + K \rightleftharpoons C + M + G \quad \Delta G_3^0 < 0.$

Для живых организмов можно привести много примеров сопряженных реакций. Особенно большое значение имеют реакции гидролиза таких соединений, как аденозинтрифосфат (АТФ), аденозиндифосфат (АДФ), аргининфосфат, креатинфосфат, характеризующиеся величинами изменения энергии Гиббса от -29,99 до -50,21 кДж/моль.

Расчет ΔG^0 в химических реакциях

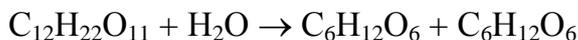
1. Стандартная свободная энергия образования (ΔG^0) вещества – изменение свободной энергии реакции образования этого соединения из элементов при стандартных условиях.

$$\Delta G^0 \text{ реакции} = \sum \Delta G^0 \text{ продукты реакции} - \sum \Delta G^0 \text{ исх. в-ва}, \quad (44)$$

где ΔG^0 продукты реакции – стандартная свободная энергия образования продуктов реакции; ΔG^0 исходные вещества – стандартная свободная энергия образования исходных веществ. Свободная энергия образования любого элемента в стандартном состоянии принимается за нуль.

Пример. Рассчитать изменение свободной энергии реакции гидролиза сахарозы при стандартных условиях и сделать вывод о том, в каком направлении процесс гидролиза будет протекать самопроизвольно.

Решение



Из справочной таблицы найдем, что:

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

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

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

$$\Delta G^0 \text{ реакции} = -916,34 + (-914,50) - (-1550,36) = -280,48 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция гидролиза сахарозы при стандартных условиях будет протекать самопроизвольно.

2. Если известны значения ΔH^0 и ΔS^0 , можно рассчитать ΔG^0 реакции по формуле:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Пример. Рассчитать изменение свободной энергии реакции образования метана из элементов при 298 К.

Решение



Из найденных в справочной литературе данных $\Delta H^0_{\text{обр}}$ и S^0 составляем таблицу:

	С (графит)	H ₂ (г)	CH ₄ (г)
$\Delta H^0_{\text{обр}}$ (кДж/моль)	0	0	-74,81
S^0 (Дж/моль К)	5,74	130,7	186,30

Из приведенных в таблице значений мы можем найти ΔH^0 и ΔS^0 для реакции.
 $\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{обр. CH}_4(\text{г})} - \Delta H^0_{\text{обр. C(графит)}} - 2\Delta H^0_{\text{обр. H}_2(\text{г})} = -74,81 \text{ кДж} - (0+0) = -74,81 \text{ кДж};$

$\Delta S^0_{\text{реакции}} = S^0_{\text{CH}_4(\text{г})} - [S^0_{\text{C(графит)}} + 2S^0_{\text{H}_2(\text{г})}] = 186,3 \text{ Дж/К моль} - 5,74 \text{ Дж/К моль} - 2 \cdot 130,7 \text{ Дж/К моль} = -80,84 \text{ Дж/К моль}.$

Значение ΔH^0 и ΔS^0 подставляем в формулу $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$:

$\Delta G^0_{\text{реакции}} = -74,81 \text{ кДж} - (298 \text{ К})(-80,84 \text{ Дж/К})(1 \text{ кДж}/1000 \text{ Дж}) = -74,81 \text{ кДж} - (-24,09 \text{ кДж}) = -50,72 \text{ кДж}.$

Термодинамика химического равновесия

Учение о химическом равновесии – один из важнейших разделов физической химии. Начало учению о химическом равновесии было положено работами французского ученого Бертолле (1799 г.) и в наиболее общем виде развито норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867 г.), установившими закон действующих масс.

Химическое равновесие устанавливается в системах, в которых протекают обратимые химические реакции.

Обратимой химической реакцией называют такую реакцию, продукты которой, взаимодействуя между собой в тех же условиях, при которых они получены, образуют некоторые количества исходных веществ.

С эмпирической точки зрения химическим равновесием называют состояние обратимой химической реакции, при котором концентрации реагирующих веществ в данных условиях не меняются со временем.

Примеры обратимых химических реакций следующие: реакция получения иодоводорода из водорода и иода: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$, реакция этерификации: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, так как образующиеся продукты реакции – иодоводород и уксусно-этиловый эфир способны в тех же условиях, при которых они получены, образовывать исходные вещества.

Необратимой химической реакцией называют такую реакцию, продукты которой не взаимодействуют друг с другом при тех же условиях, в которых они получены, с образованием исходных веществ.

Примерами необратимых химических реакций могут служить: реакция разложения бертолетовой соли на кислород и хлорид калия:



Образующиеся в этих случаях продукты реакции не способны взаимодействовать друг с другом с образованием исходных веществ.

Как известно, химическое равновесие – динамическое и устанавливается, когда скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми, вследствие чего и не меняются со временем концентрации реагирующих веществ.

Понятия об обратимых и необратимых химических реакциях не следует путать с понятиями об обратимых и необратимых процессах в термодинамическом смысле.

Концентрации исходных веществ и продуктов реакции, установившиеся в системе, достигшей состояния равновесия, называются равновесными.

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, для данной обратимой реакции, есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина получила название константы химического равновесия. Например, для реакции: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ – константа химического равновесия (К х.р.) равна:

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}. \quad (45)$$

Выражение (46) – математическое выражение закона действующих масс, установленного в 1867 г. норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге.

Уравнение изотермы химической реакции

Для обратимой реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, протекающей в реальных условиях, изменение свободной энергии Гиббса рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}, \quad (46)$$

где G^0 – изменение стандартной свободной энергии Гиббса, R – универсальная газовая постоянная, T – реальная температура, при которой протекает процесс, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$ и $[\text{D}]$ – реальные молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Соотношение (46) позволяет рассчитать ΔG , сопровождающее реакцию, если при одной и той же температуре известны концентрации исходных веществ и продуктов реакции, а также ΔG^0 , которое можно вычислить при использовании таблиц термодинамических данных.

Важно знать отличие ΔG от ΔG^0 . ΔG^0 – это специфическая термодинамическая константа, характеризующая данную химическую реакцию. Эта величина постоянна для каждой реакции. ΔG – может принимать различные значения в зависимости от концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Именно величина ΔG определяет направление химической реакции. Химическая реакция может протекать самопроизвольно только в том случае, когда $\Delta G < 0$, а не $\Delta G^0 < 0$. В то же время реакция, для которой $\Delta G^0 > 0$, может все-таки идти самопроизвольно, если только член $RT \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$ будет иметь такое значение, что величина ΔG окажется отрицательной.

При установлении химического равновесия $\Delta G = 0$. В соответствии с этим уравнение (46) примет вид:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_p, \quad (47)$$

где индекс «р» относится к равновесным концентрациям исходных веществ и продуктов реакции.

Учитывая уравнение (45), можно записать:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{x.p.} \quad (48)$$

Подставляя значение ΔG^0 в уравнение (46), получим

$$\Delta G^0 = RT \left(\ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} - \ln K_{x.p.} \right). \quad (49)$$

Приведенное уравнение носит название уравнения изотермы химической реакции или уравнения изотермы Вант-Гоффа. Оно позволяет производить расчет изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции. Критерий самопроизвольного протекания химического процесса – уменьшение свободной энергии (энергия Гиббса) системы, т.е. $\Delta G < 0$.

Анализ уравнения (49) показывает, что это возможно в том случае, если:

$$K_{x.p.} > \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{или} \quad \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_p > \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

В этом случае система, находящаяся в неравновесном состоянии, будет стремиться к состоянию равновесия, и при этом концентрация исходных веществ будет уменьшаться, а продукты реакции – увеличиваться, т.е. реакция будет протекать в прямом направлении. Рассмотрим условие, при котором $K_{x.p.} > \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$; т.е. $\Delta G > 0$,

если $\Delta G > 0$, следовательно самопроизвольное протекание прямой реакции невозможно. Однако при этом протекание обратной реакции должно сопровождаться уменьшением энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$, и, следовательно, при условии, что:

$$K_{x.p.} < \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{или} \quad \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_p < \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Самопроизвольно будет протекать обратная реакция, при этом концентрация исходных веществ будет увеличиваться, а продукты реакции – уменьшаться, пока они не достигнут равновесных значений.

Уравнение изобары химической реакции

Уравнение изобары химической реакции устанавливает характер зависимости константы химического равновесия от температуры для эндо- и экзотермических процессов.

Для установления зависимости константы химического равновесия от температуры рассмотрим состояние равновесия химической реакции при произвольных T_1 и T_2 . Предположим, что ΔH^0 и ΔS^0 в интервале температур от T_1 до T_2 остаются постоянными, тогда константа химического равновесия при T_1 до T_2 могут быть выражены:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 &= -RT_1 \ln K_1 & \Delta G_1^0 &= \Delta H^0 - T_1 \Delta S^0 \\ \Delta G_2^0 &= -RT_2 \ln K_2 \quad \text{и соответственно} & \Delta G_2^0 &= \Delta H^0 - T_2 \Delta S^0. \end{aligned}$$

Решим систему приведенных уравнений относительно константы равновесия химической реакции:

$$\ln K_1 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1};$$

$$\ln K_2 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_2}.$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta H^0}{RT_2};$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (50)$$

Полученная зависимость позволяет определить смещение состояния равновесия при изменении температуры.

Предположим, что $\Delta H^0 > 0$ (эндотермическая реакция), тогда при увеличении температуры ($T_2 > T_1$) величина $\ln \frac{K_1}{K_2} < 0$, что выполняется при условии $K_1 < K_2$ ($K_1/K_2 < 1$), т.е. равновесие химической реакции смещается в сторону образования продуктов реакции, уменьшение температуры ($T_2 < T_1$) приведет соответственно к смещению равновесия в сторону образования исходных веществ.

При условии, что реакция экзотермическая ($\Delta H^0 < 0$), повышение температуры $T_2 > T_1$ определяет $\ln \frac{K_1}{K_2} > 0$ из чего следует, что $K_1 > K_2$ ($K_1/K_2 > 1$) т.е. равновесие экзотермической реакции при повышении температуры смещается в сторону образования исходных участников реакции, и соответственно при понижении температуры в сторону продуктов реакции.

Принцип смещения равновесия химической реакции, сформулированный Ле-Шателье, а затем Брауном, можно выразить следующим образом:

«Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, подействовать извне, изменив какое-нибудь из условий, определяющих равновесие, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и равновесие сместится в том же направлении».

Основные вопросы темы

1. Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики. Системы: изолированные, закрытые, открытые.
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа. Изобарный и изохорный тепловые эффекты. Энтальпия.
3. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики био химических процессов.
4. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии. Калорийность основных частей пищи и некоторых пищевых продуктов. Расход энергии при различных режимах двигательной активности.
5. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия. Статистическое и термодинамическое толкование энтропии. Стандартная энтропия.
6. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Энтальпийный и энтропийный фактор. Экзо- и эндоэргонические процессы в организме.

7. Термодинамика химического равновесия. Обратимые и необратимые реакции. Понятие о химическом равновесии. Константа химического равновесия. Взаимосвязь между константой химического равновесия и свободной энергией Гиббса. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.

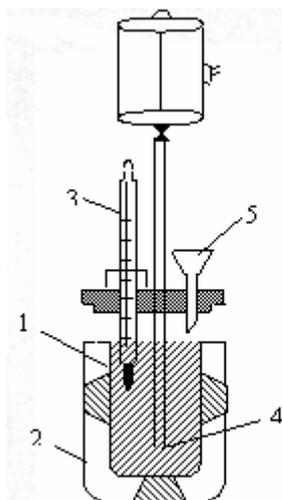
Экспериментальные работы

Работа № 1 . Определение теплового эффекта реакции нейтрализации.

Приборы и реактивы:

1. Калориметр;
2. 1н раствор NaOH;
3. 1н раствор HCl.

Выполнение работы. Во взвешенный калориметрический стакан налить 125 мл 1н раствора NaOH ($\rho=1,037$). В другой стакан налить 125 мл 1н раствора HCl ($\rho = 1,014$). Измерить температуру обоих растворов. Затем при работающей мешалке через воронку влить раствор кислоты в калориметр и следить за изменением температуры. Отметить максимальную температуру раствора. Результаты опыта записать в таблицу.



Масса калориметрического стакана – m_1 ;
 Концентрация раствора NaOH;
 Концентрация раствора HCl;
 Объем раствора NaOH, V , мл;
 Объем раствора HCl, V , мл;
 Температура раствора NaOH – $t_{щ}$;
 Температура раствора HCl – $t_к$;
 Начальная температура $t_1 = 0,5(t_{щ} + t_к)$;
 Температура после нейтрализации – t_2 .

Рис. 7. Схема калориметра

1. Сосуд с раствором (реакционная камера);
2. Внешний сосуд;
3. Термометр;
4. Мешалка;
5. Воронка.

Общая масса растворов $m_2 = (\rho_{щ} V_{щ} + \rho_к V_к)$.

Рассчитать теплоту нейтрализации, используя формулу: $Q = \Delta t \cdot C / N \cdot V$, где

$\Delta t = t_2 - t_1$, C – общая теплоемкость калориметра;

$C = m_1 C_1 + m_2 C_2$;

$C = 0,752$ дж/г. град – удельная теплоемкость стекла;

$C = 4,184$ дж/г. град – удельная теплоемкость раствора;

N – конечная концентрация раствора;

V – общий объем раствора, л.

Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации:



Вычислить абсолютную и относительную ошибки опыта, если

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,0$ кДж/моль H_2O ;

Абсолютная ошибка = $\Delta H_{\text{теор.}} - \Delta H$;

Относительная ошибка, % = $(\Delta H_{\text{теор.}} - \Delta H) / \Delta H_{\text{теор.}} \cdot 100\%$.

Тестовый самоконтроль

- 1. Закрытая система – эта система, которая:**
 - а) обменивается с окружающей средой только веществом;
 - б) обменивается с окружающей средой только энергией;
 - в) обменивается с окружающей средой веществом и энергией;
 - г) не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.
- 2. Гомогенная система – это**
 - а) раствор сахара в воде;
 - б) осадок сульфата бария в контакте с водой;
 - в) смесь азота и кислорода при 0°C ;
 - г) смесь воды и льда при 0°C .
- 3. Экспериментально можно определить значение следующих термодинамических параметров состояния системы:**
 - а) масса;
 - б) внутренняя энергия;
 - в) энтальпия;
 - г) абсолютная энтропия.
- 4. В системе протекает термодинамический процесс, если:**
 - а) объем системы уменьшается;
 - б) температура в системе повышается на 1°C ;
 - в) изменяется химический состав вещества системы;
 - г) система перемещается в окружающей среде.
- 5. Функции состояния системы следующие:**
 - а) энтальпия;
 - б) теплота;
 - в) работа;
 - г) свободная энергия Гиббса.
- 6. Укажите математическое выражение первого закона термодинамики для изохорных процессов:**
 - а) $Q = A$;
 - б) $Q = \Delta H$;
 - в) $Q = \Delta U$;
 - г) $A = -\Delta U$.
- 7. Укажите вид процесса, при котором энергия, сообщенная системе в форме теплоты, равна изменению энтальпии системы:**
 - а) изотермический;
 - б) изохорный;
 - в) изобарный;
 - г) адиабатный.
- 8. Какие из следующих утверждений верны:**
 - а) абсолютное значение энтальпии системы можно экспериментально определить с помощью калориметра;
 - б) ΔH является положительной величиной для эндотермической реакции;
 - в) энтальпия образования сложного вещества равна величине, но противоположна по знаку энтальпии разложения этого вещества;
 - г) тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий сгорания продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий сгорания исходных продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.
- 9. Укажите неравенство, которое характеризует эндотермическую реакцию:**
 - а) $\Delta H > 0$;
 - б) $\Delta S > 0$;
 - в) $\Delta G > 0$;
 - г) $\Delta G < 0$.

- 10. Тепловой эффект ΔH химической реакции, протекающей в изохорных или изобарных условиях, зависит от:**
- природы реагирующих веществ;
 - количества реагирующих веществ;
 - агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции;
 - способа превращения исходных веществ в продукты реакции.
- 11. Укажите формулу, которая соответствует математическому выражению второго закона термодинамики для обратимых процессов:**
- $Q = \Delta U + p \Delta V$;
 - $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$;
 - $\Delta S = Q/T$;
 - $\Delta S > Q/T$.
- 12. Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то энтропия системы:**
- уменьшается;
 - сначала увеличивается, а затем уменьшается;
 - увеличивается;
 - не изменяется.
- 13. Не производя вычислений, укажите процессы, при протекании которых энтропия системы возрастает:**
- $H_2O(ж) \rightarrow H_2O(г)$;
 - $H_2(г) + 0,5O_2(г) \rightarrow H_2O(г)$;
 - $C(т) + CO_2(г) \rightarrow 2CO(г)$;
 - $2KClO_3(т) \rightarrow 2KCl(т) + 3O_2(г)$.
- 14. Укажите химические реакции, для которых превращением исходных веществ в продукты сопровождается одновременным уменьшением энтальпии и возрастанием энтропии:**
- $KClO_3(т) \rightarrow KCl(т) + 1,5O_2(г)$ $\Delta H < 0$;
 - $H_2(г) + 0,5O_2(г) \rightarrow H_2O(г)$ $\Delta H < 0$;
 - $H_2O(ж) \rightarrow H^+(водн.) + OH^-(водн.)$ $\Delta H > 0$;
 - $0,5C(т) + 0,5O_2(г) \rightarrow CO(г)$ $\Delta H < 0$.
- 15. Критерий принципиальной невозможности самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса – неравенство:**
- $\Delta H > 0$;
 - $\Delta S < 0$;
 - $\Delta G < 0$;
 - $\Delta G > 0$.
- 16. В каком из следующих случаев химическая реакция может протекать самопроизвольно при любой температуре:**
- $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$;
 - $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$;
 - $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$;
 - $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$.
- 17. Укажите неравенство, которое однозначно характеризует эндоэргоническую реакцию:**
- $\Delta H < 0$;
 - $\Delta H > 0$;
 - $\Delta G < 0$;
 - $\Delta G > 0$.

18. Какое из следующих утверждений однозначно характеризует экзоэргоническую реакцию:

- а) энтальпия системы в ходе реакции уменьшается;
- б) энтальпия системы возрастает;
- в) свободная энергия Гиббса продуктов реакции меньше, чем исходных веществ;
- г) свободная энергия Гиббса продуктов реакции больше, чем исходных веществ.

19. Химическое равновесие в реакционной системе достигается при условии, когда:

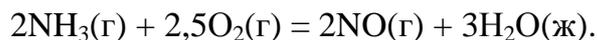
- а) $\Delta G = 0$; б) $\Delta G < 0$;
- в) скорости и прямой и обратной реакции одинаковы; г) $\Delta G > 0$.

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

- а) возрастает; б) уменьшается; в) не изменяется.

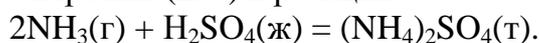
ЗАДАЧИ

1. Вычислить ΔG^0 реакции и определить возможность ее осуществления в стандартных условиях:



Ответ: $-505,56$ кДж/моль.

2. Вычислить изменение энтропии (ΔS^0) в реакции:



Ответ: $-321,6$ Дж/мольК.

3. Вычислить ΔH^0 реакции: $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}).$

Ответ: $-41,2$ кДж/моль.

4. Исходя из уравнения реакции: $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 1,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{г})$ вычислить энтальпию образования H_2S , если $\Delta H^0_{\text{р-ции}} = -563$ кДж/моль.

Ответ: $-19,7$ кДж/моль.

5. Используя данные $\Delta H^0_{\text{р-ции}} = -101,2$ кДж/моль и $\Delta S^0_{\text{р-ции}} = -182,82$ Дж/мольК, для реакции: $2\text{HCl}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, вычислить ΔG^0 реакции и определить возможность ее осуществления в стандартных условиях

Ответ: $-46,9$ кДж/моль.

ГЛАВА II

Химическая кинетика и катализ

Биомедицинская значимость темы

Химическая кинетика – раздел физической химии, представляющий собой учение о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

От скорости химической реакции зависит течение тех или иных биологических процессов, эффективность действия на организм различных лекарственных препаратов. Законы химической кинетики используют для объяснения нормального и злокачественного роста тканей, развития лучевого поражения, кинетических критериев оценки эффективности лечения.

На базе кинетических представлений возникла новая самостоятельная область фармакологии – фармакинетика, изучающая процессы, которые характеризуют распределение введенных в организм лекарственных препаратов в период полувыведения их из организма. Применение данных кинетических исследований позволяет будущему врачу решить задачу оптимального назначения лекарства, т.е. выбор дозы, пути и периодичности введения. Изменение концентрации лекарственных веществ в организме описывается обычными для химической кинетики уравнениями. Эти же кинетические закономерности находят широкое применение в токсикологии.

В живых организмах химические процессы осуществляются при помощи биологических катализаторов – ферментов (энзимов). Уникальные свойства ферментных катализаторов – поразительная специфичность и огромная удельная активность, которая обуславливается сочетанием сравнительно несложных закономерностей физической и физико-органической химии. Поэтому ясно, что путь к свободному овладению фундаментальными представлениями науки о ферментах как научным инструментом практической энзимологии лежит через постижение основ классического катализа.

Данная тема – теоретическая база для отдельных разделов биохимии, биофизики, фармакологии, фармакинетики, токсикологии и некоторых клинических дисциплин: терапии, физиотерапии и др.

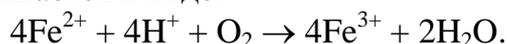
Основные понятия химической кинетики

Химическая реакция. Химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются химические связи между атомами.

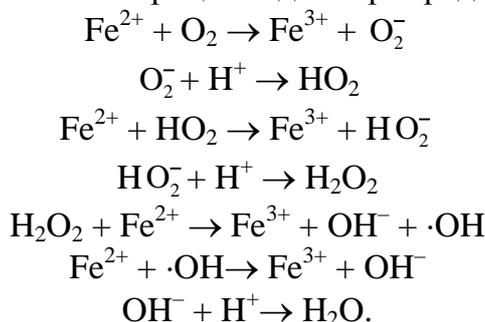
Вопрос о том, почему происходят химические реакции, упрощается, если рассматривать отдельно два аспекта этой проблемы:

- 1) механизм, по которому происходит превращение,
- 2) глубина превращения реакции.

Механизм химической реакции. Химические реакции, как правило, не происходят путем непосредственного взаимодействия исходных молекул с прямым переходом их в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий. Рассмотрим в качестве иллюстрации окисление ионов двухвалентного железа в кислом растворе молекулярным кислородом. Стехиометрическое уравнение этой реакции записывается в виде:



Однако этот процесс не может идти путем прямого взаимодействия четырех ионов Fe^{2+} , четырех ионов H^+ и молекулы O_2 . Во-первых, вообще соударение одновременно 9 частиц – крайне маловероятное событие. Во-вторых, восемь из этих частиц несут на себе положительные заряды и поэтому должны отталкиваться. Согласно современному представлению этот процесс идет через ряд стадий:



Этот сложный путь оказывается, тем не менее, неизмеримо более выгодным, так как ни на одном из семи этапов не требуется встречи более чем двух частиц, и не на одном из этапов не нужно соударения одноименно заряженных частиц.

Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, носит название механизма химической реакции.

Каждая отдельная стадия, через которую идет реакция, называется элементарным актом реакции.

Исходные, конечные и промежуточные вещества

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются продуктами реакции.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются промежуточными веществами. Так, в рассмотренном выше примере свободные радикалы OH , HO_2 , ионы HO_2^- , O_2^- и пероксид водорода – промежуточные вещества.

Глубина превращения реакции характеризует степень превращения исходных веществ в конечные продукты реакции.

Измерения при помощи очень чувствительных методов привели химиков к убеждению, что, во-первых, все мыслимые реакции в какой-то степени происходят и, во-вторых, не существует реакций, идущих полностью, до конца. Однако часто удобнее говорить, что одни реакции совсем не идут, другие идут в ограниченной степени, а третьи потребляют исходные вещества полностью.

Гомогенные и гетерогенные реакции

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется **гомогенной** химической реакцией.

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется **гетерогенной** химической реакцией.

Примером гомогенных реакций может служить любая реакция в растворе, а гетерогенной реакции – любая из реакций, идущих на поверхности твердого катализатора (гетерогенная каталитическая реакция).

Скорость химической реакции

Важнейшая количественная характеристика процесса химического превращения – скорость процесса. Понятие скорости должно характеризовать количество вещества, вступившего в реакцию в единицу времени. Однако такое определение не может быть однозначно, так как в реакции принимают участие в качестве исходных и промежуточных веществ и в качестве продуктов реакции несколько веществ. Поэтому строго можно говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости по некоторому компоненту. Изменение количества этого компонента принято выражать числом моль. Таким образом, для гомофазного химического процесса, идущего при постоянном объеме, скоростью процесса по некоторому веществу называется изменение концентрации этого вещества в единицу времени.

Пусть концентрация одного из реагирующих веществ в момент времени t_1 равна C_1 , а в момент времени t_2 – C_2 . Тогда средняя скорость реакции \bar{V} за промежуток времени $t_2 - t_1$ равна:

$$\bar{V} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}. \quad (1)$$

Но концентрация исходного вещества в процессе реакции постепенно убывает, значит ($C_2 < C_1$) и разность $C_2 - C_1$ имеет отрицательный знак, т.е. $C_2 - C_1 = -\Delta C$. Отсюда средняя скорость:

$$V = -\frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (2)$$

где знак минус означает, что концентрация исходного вещества убывает по времени и, следовательно, скорость реакции уменьшается. Отношение $-\frac{\Delta C}{\Delta t}$ в пределе, переходя к бесконечно малым величинам, дает производную $\frac{dC}{dt}$:

$$-\left[\frac{\Delta C}{\Delta t}\right]_{\Delta t \rightarrow 0} = -\left[\frac{dC}{dt}\right]_{\Delta t \rightarrow 0}. \quad (3)$$

Таким образом, производная от концентрации по времени характеризует мгновенную (истинную) скорость химической реакции:

$$V = -\frac{dC}{dt} \quad (4)$$

Скорость химической реакции всегда – величина положительная, отношение же $\frac{dC}{dt}$ может иметь и положительное и отрицательное значение, в зависимости от того, представляет ли C концентрацию одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции. В первом случае $\frac{dC}{dt} < 0$, но так как скорость должна быть величиной

положительной, перед производной ставят знак минус. Во втором случае $\frac{dC}{dt} > 0$ и чтобы скорость реакции имела положительное значение берут производную со знаком плюс. В общем случае кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = \pm \frac{dC}{dt}.$$

При этом безразлично, концентрацию какого из участников реакции выбрать для измерения ее скорости, так как один из них исчезает, а другие образуются в эквивалентных количествах. Однако измеренные по разным веществам скорости не равны, а пропорциональны одна другой. Например, в реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ на каждый исчезающий моль N_2 расходуется три моль H_2 и образуется два моль NH_3 . Очевидно, соответствующие им скорости реакции относятся, как 1:3:2.

Из определения скорости реакции следует, что она имеет размерность: $[концентрация] \cdot [время]^{-1}$. В химической кинетике концентрацию чаще всего выражают в моль/л, а время – в секундах. Отсюда скорость химической реакции выражается в моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

Измерение скорости реакции

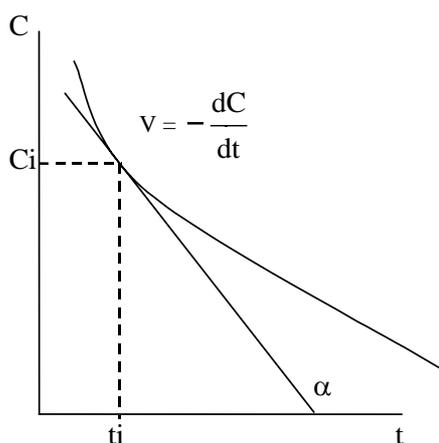


Рис. 1. Кинетическая кривая

В химической кинетике широко используется графический метод изображения функциональных зависимостей. Кривая, изображающая зависимость концентрации какого-либо вещества от времени в ходе процесса химического превращения, носит название кинетической кривой. Зная кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой (рис. 1).

Крутизна кинетической кривой в каждый момент времени характеризует истинную скорость реакции в этот момент времени, так как наклон касательной в точке численно равен скорости:

$$V = -\frac{dC}{dt} = \operatorname{tg}\alpha. \quad (5)$$

Наряду с изменением концентраций исходных веществ и продуктов реакции в ходе химического превращения меняются многие физические свойства системы: ее скорость, электропроводность, вязкость, давление, плотность и т.д.

Часто, особенно когда отсутствуют хорошие методы количественного определения веществ, принимающих участие в химическом процессе, за ходом химического превращения следят по изменению какого-либо из этих свойств системы (изменение рН раствора, электропроводности, показателя преломления, оптической плотности и т.д.). Кривые, изображающие изменение какого-либо из этих свойств в ходе химического превращения, также принято называть кинетическими кривыми. Однако рассчитать скорость накопления или расходования какого-либо из компонентов реакции, исходя из такой кинетической кривой, можно лишь в случае, если существует и известна однозначная зависимость, связывающая концентрацию этого компонента с измеряемым свойством системы.

Порядок реакции и константа скорости реакции

Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов. При заданных внешних условиях (температура, давление, среда, в которой происходит процесс) скорость – функция концентраций реагирующих веществ. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ описывается **основным постулатом химической кинетики**: скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые

степени. Этот постулат вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Как известно, число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Итак, для реакции $A+B \rightarrow C+D$ можно записать:

$$V=k[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}, \quad (6)$$

где величины n принято называть порядком реакции по веществу А, В и т.д.

Сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам называют порядком реакции.

Следует подчеркнуть, что величины n_1 и n_2 определяются только экспериментальным путем, так как для подавляющего большинства реакций порядки реакции по веществу не равнозначны стехиометрическим коэффициентам.

Порядок реакции играет существенную роль при изучении и раскрытии механизма реакции. Он в значительной степени зависит от механизма процесса. Поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (температура, катализатор, концентрация веществ) могут влиять и на величину порядка реакции. Как было уже указано, он определяется опытным путем и его нельзя предсказать заранее, даже для реакций формально похожих.

Порядок реакций – величина формальная. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным, а также нулевым числом.

Для **простых реакций**, протекающих в одну стадию, когда стехиометрическое уравнение отражает истинный ход процесса, показатели степени в кинетическом уравнении скорости реакции представляют собой стехиометрические коэффициенты. Например, скорость реакции $H_2 + I_2 = 2HI$, согласно опытным данным, может быть записана следующим образом $V = k[H_2] \cdot [I_2]$, где порядок реакции по водороду и йоду равен единице, а порядок реакции в целом равен $1 + 1 = 2$. В этом случае стехиометрическое уравнение правильно отображает элементарный акт реакции.

В случае же **сложных реакций**, протекающих в несколько стадий, когда общее стехиометрическое уравнение не отражает действительного хода реакции, показатели степени скорости реакции в уравнении не будут соответствовать стехиометрическим коэффициентам.

Множитель k в уравнении (6), показывающий скорость химического процесса при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л, называется константой скорости химического процесса. Она не зависит от концентрации и характеризует влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом. Из этого следует, что константа скорости реакции – мера реакционной способности молекул.

Размерности констант скорости реакции различного порядка легко получить из выражения для скорости реакции:

$$\text{нулевой порядок } V = -\frac{dC}{dt} = k_0, \text{ где } k_0 = [C] \cdot [t]^{-1}; \quad (7)$$

$$\text{первый порядок } V = -\frac{dC}{dt} = k_1 C, \text{ где } k_1 = [t]^{-1}; \quad (8)$$

$$\text{второй порядок } V = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2, \text{ где } k_2 = [C]^{-1} \cdot [t]^{-1}. \quad (9)$$

Константы скорости реакций разных порядков имеют разные размерности, а поэтому их сравнение не имеет смысла. Скорости же реакций разного порядка имеют одну и ту же размерность, и в результате их можно сопоставить.

Для простых (одностадийных) реакций, как упоминалось ранее, показатели степеней в кинетических уравнениях равны коэффициентам в стехиометрических уравнениях. Эта закономерность находит свое отражение в законе действующих масс, сформулированном в 1867 году норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге: **скорость простой реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, имеющих в данный момент времени, возведенных в степени, равные коэффициентам в стехиометрическом уравнении.**

Таким образом, закон действующих масс – частный случай основного постулата химической кинетики. Закон действующих масс справедливый только для простых реакций.

Молекулярность реакции

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно сталкивающихся и приводящих к химическим превращениям. Взаимодействия подобного рода носят название элементарного акта химического превращения. Как видно, молекулярность реакции, в отличие от порядка, имеет вполне определенный физический смысл. Например, реакция: $I_2=2I$ – мономолекулярная, так как в основе ее лежит распад исходного вещества; реакция $H_2+I_2=2HI$ – бимолекулярная. Реакция $2NO+H_2=N_2O+H_2O$ – пример тримолекулярной реакции. Молекулярность более высокого порядка не встречается, так как одновременное столкновение четырех частиц почти невероятно.

В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности реакции в целом, так как это понятие применимо только к отдельным стадиям, представляющим элементарные химические акты.

Следует еще раз подчеркнуть, что молекулярность и порядок реакции – разные понятия. Численные их значения могут совпадать лишь в элементарных актах химических превращений. В общем случае они не совпадают.

Итак, различие понятий «порядок» и «молекулярность реакции» можно свести к следующему:

- 1) молекулярность реакции имеет вполне определенный физический смысл, а порядок реакции – величина формальная;
- 2) порядок может принимать любые значения: целые, дробные и даже отрицательные, численные значения молекулярности ограничены лишь тремя цифрами – 1, 2, 3;
- 3) понятие «порядок реакции» можно использовать для любых реакций (как сложных, так и простых), понятие «молекулярность» применимо только к элементарным актам химических превращений.

Количественные соотношения между скоростью реакции и концентрациями реагентов

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента. Для них:

$$V = -\frac{dC}{dt} = KC. \quad (10)$$

После интегрирования уравнения (10) методом разделения переменных получаем уравнение для константы скорости реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (11)$$

Заменяв натуральные логарифмы на десятичные уравнение (11) принимает следующий вид:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (12)$$

где: t – время реакции. C_0 – исходная концентрация, C – концентрация вещества, не прореагировавшего ко времени t (равновесная концентрация).

Особенность реакции первого порядка – равные промежутки времени отвечают равные доли $\frac{C_0}{C}$ прореагировавшего вещества. Время t нужное для того, чтобы прореагировала половина C_0 , называется периодом полупревращения. Подставляя в уравнение (12) значение $t_{1/2} = t$ и $C = \frac{C_0}{2}$, имеем:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}, \quad (13)$$

т.е. для реакций первого порядка период полупревращения $t_{1/2}$ (время прохождения реакции на 50%) не зависит от начальной концентрации и служит характеристикой скорости таких реакций.

Выражение скорости для реакций второго порядка имеет вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2 \quad (14)$$

или

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^2. \quad (15)$$

После математических преобразований получаем уравнение константы скорости для реакций второго порядка:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}. \quad (16)$$

Период полупревращения для реакций второго порядка не остается постоянным, а обратно пропорционален начальной концентрации:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (17)$$

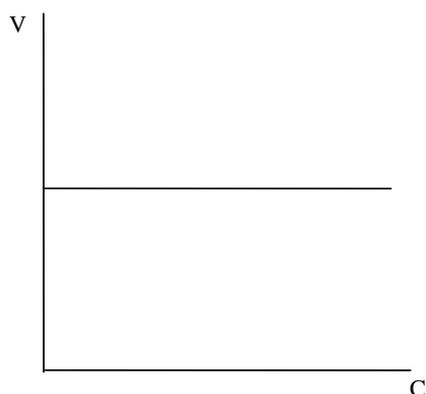


Рис. 2. Зависимость скорости реакции V нулевого порядка от концентрации

Определение порядка реакции

Для определения порядка реакции часто используют способ подстановки. Он заключается в выборе уравнения кинетики реакции (нулевого, первого, второго порядка), при подстановке в которое экспериментальных данных, получается постоянное значение константы скорости реакции. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Существует и графический способ определения порядка реакции.

Для реакции нулевого порядка скорость реакции не зависит от концентрации вещества и графически скорость реакции от концентрации дает прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис. 2).

Для реакции первого порядка зависимость $\ln C$ от времени имеет прямолинейный характер (рис. 3).

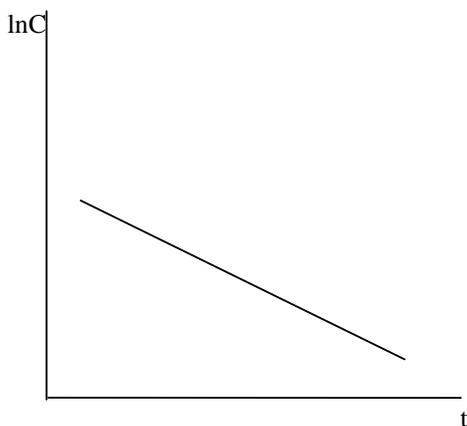


Рис. 3. Зависимость $\ln C$ от времени для реакции первого порядка

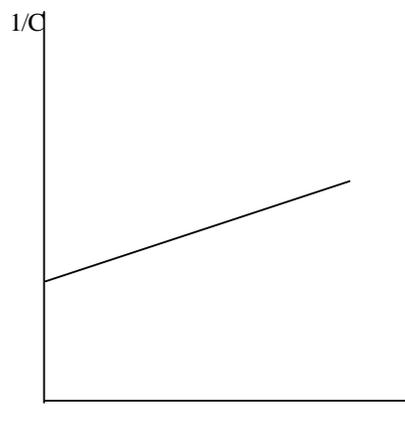


Рис. 4. Зависимость $1/C$ от времени для реакции второго порядка

В случае реакции второго порядка зависимость $1/C$ от времени имеет прямолинейный характер. Эта зависимость показана на рис. 4.

Теоретические основы химической кинетики

В основе современной химической кинетики лежат две теории: теория активных соударений и теория активированного комплекса.

Теория активных соударений

Теория активных соударений была сформулирована С. Аррениусом в 1889 году. В ее основе лежит представление о том, что для протекания химической реакции необходимо соударение между молекулами исходных веществ, а число соударений определяется интенсивностью теплового движения молекул, т.е. зависит от температуры. Но не каждое соударение приводит к химическому превращению: к нему приводит лишь активное соударение.

Активные соударения – это соударения, которые происходят, например, между молекулами **A** и **B** с большим запасом энергии. Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным, называется энергетическим барьером реакции. Наглядное представление об энергетическом барьере реакции дает графическое изображение энергетики химической реакции (рис. 5). Диаграмму, сходную с изображенной на рис. 5, можно построить для любой реакции, если известны ее общий энергетический эффект и энергия активации.

В качестве абсциссы в этих диаграммах используется так называемая координата реакции. Вообще говоря, она является сложной функцией межатомных расстояний. Но для практических целей и простых молекул можно считать, что она характеризует изменения в межатомных расстояниях, которые происходят при сближении

исходных молекул, образующих активированный комплекс, и взаимном удалении продуктов реакции при распаде активированного комплекса. По оси ординат откладывается потенциальная энергия всей системы.

То дополнительное количество энергии, которое надо добавить к средней энергии молекул исходных веществ, чтобы соударение между молекулами исходных веществ было активным, называется энергией активации (E_a).

Энергия активации ощутимо влияет на значение константы скорости реакции и ее зависимости от температуры: чем больше E_a , тем меньше константа скорости и тем значительнее влияет на нее изменение температуры.

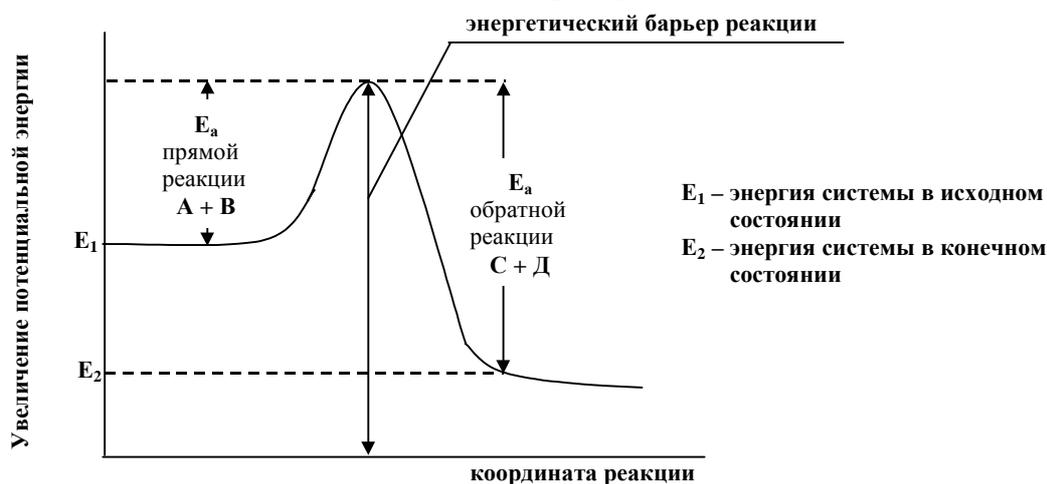


рис. 5. Энергетическая диаграмма реакции $A+B=C+D$

Константа скорости реакции связана с энергией активации сложной зависимостью, описанной уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (18)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль}^{-1}\text{K}^{-1}$, T – абсолютная температура, e – основание натуральных логарифмов.

Однако наблюдаемые константы скорости реакции, как правило, гораздо меньше, вычисленных по уравнению (18). Поэтому уравнение (18) для константы скорости реакции видоизменяют следующим образом:

$$k = PZe^{-E_a/RT}, \quad (19)$$

где Z – теоретическое число столкновений, а P – так называемый фактор вероятности или стерический, который учитывает все влияния, вызывающие отклонения от идеального уравнения. Для реакции между двумя молекулами с достаточной энергией активации необходима их определенная взаимная ориентация при соударении. Во многих случаях, особенно при реакциях между сложными молекулами, этот фактор действует. Необходимость ориентации может заметно тормозить даже сравнительно простые реакции. Хорошо изученный пример – реакция $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Она происходит при простом соударении молекулы водорода и молекулы йода с одновременным образованием двух молекул йодистого водорода.

Однако, для того, чтобы такое простое соударение дало две молекулы йодистого водорода, надо, чтобы ориентация молекулы была сходна с той, которая изображена на рис. ба.

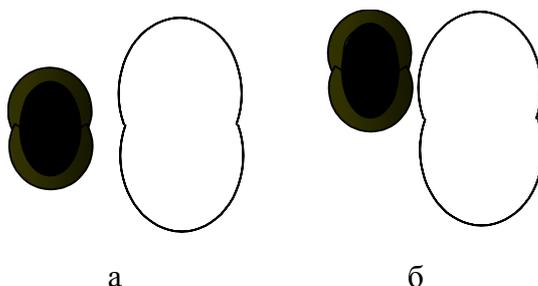


Рис. ба – благоприятная для реакции ориентация молекул водорода и йода при столкновении;
 б – неблагоприятная для реакции ориентация при столкновении молекул водорода и йода.

Заметьте, что неблагоприятных способов ориентации может быть гораздо больше, чем благоприятных.

Энергия активации этой реакции невелика, но скорость довольно мала. Это вызвано сравнительно жесткими геометрическими требованиями. Было действительно установлено, что соударения, на подобие показанного на рис. бб, имеют значительно меньше шансов привести к реакции, чем соударения, показанные на рис. ба. Соударения, при которых молекулы сталкиваются концами, еще менее продуктивны.

При сравнении уравнений (18) и (19) следует, что $A = PZ$, т.е. A в уравнении Аррениуса (18) характеризует число соударений с благоприятной ориентацией. Используя уравнение Аррениуса (18), можно определить энергию активации E_a . Для этого уравнение Аррениуса удобно применять в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (20)$$

Переходя к десятичным логарифмам, имеем:

$$\lg k = -\frac{E}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A. \quad (21)$$

Если построить график зависимости экспериментальных величин $\lg k$ от $1/T$ (рис. 7), то получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lg A$ (откуда можно определить A), и имеющую тангенс угла, равный:

$$-\frac{E}{2,303R}, \text{ т.е. } \operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{2,303R}; \text{ откуда } E_a = -2,303R \operatorname{tg} \alpha. \quad (22)$$

При увеличении температуры константа скорости реакции возрастает, т.к. возрастает и число активных соударений в связи с увеличением среднего запаса энергии молекул реагирующих веществ. Из уравнения Аррениуса (18) видно, что константа скорости реакции k – произведение двух сомножителей: предэкспоненциального множителя A и экспоненциального множителя $e^{-E_a/RT}$. Предэкспоненциальный множитель A практически не зависит от температуры, т.к. последняя не влияет на взаимную ориентацию газовых молекул. Экспоненциальный множитель $e^{-E_a/RT}$, который характеризует долю активных соударений от общего числа двойных соударений, сильно зависит от температуры. Например, при повышении температуры на 100°C предэкспоненциальный множитель A увеличивается в 1,2 раза, в то время как экспоненциальный множитель в 20000 раз, т.е. доля активных соударений возрастает от общего числа соударений, а значит возрастает и скорость химической реакции. Кроме того, повышение температуры ведет к уменьшению степени e , что является математическим подтверждением увеличения значения экспоненциального множителя.

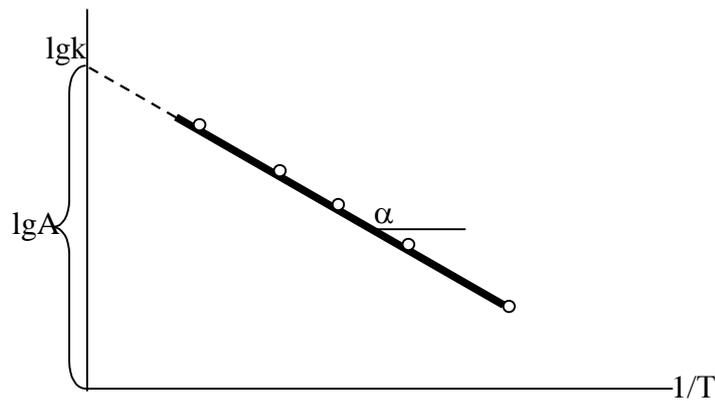


Рис. 7. График зависимости $\lg k$ от обратной абсолютной температуры

Зная энергию активации, теория активных соударений позволяет рассчитать общее число эффективных соударений, а отсюда – скорость реакции. Но эта теория не объясняет механизм самого соударения, что является ее недостатком.

Правило Вант-Гоффа

В отличие от уравнения Аррениуса (18) менее строгую зависимость константы скорости реакции от температуры дает правило Вант-Гоффа, которое носит эмпирический характер. В 1884 году Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma, \quad (23)$$

где: V_T и k_T соответственно скорость и константа скорости реакции при температуре T , V_{T+10} и k_{T+10} – те же величины при температуре $(T + 10)$, $\gamma = 2\div 4$ – температурный коэффициент скорости реакции. В общем случае, если температура изменилась на $\Delta T = T_2 - T_1$ градусов уравнение (23) принимает вид:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\Delta T/10}. \quad (24)$$

Следует отметить, что правило Вант-Гоффа можно использовать тогда, когда реакция проводится при температуре близкой к комнатной. С повышением температуры γ уменьшается, а для многих реакций при очень высоких температурах может стать даже меньше единицы, т.е. повышение температуры начинает вызывать не увеличение, а уменьшение скорости реакции.

Ферментативные процессы характеризуются более высокими значениями температурных коэффициентов (7–10), в особенности процессы денатурации белков. В таких случаях интервал в 10° может оказаться слишком широким и за полученными коэффициентами можно не заметить существенных изменений в механизме того или иного процесса. Во избежание этого рекомендуется брать более узкий интервал температур (2°C , 3°C , 5°C) и полученные результаты приводить к величине γ_{10} по формуле:

$$\lg \gamma_{10} = 10 \frac{\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}}{T_2 - T_1}. \quad (25)$$

Все жизненные процессы протекают в узком температурном интервале, за пределами которого наступает смерть. Обычно это интервал температур от 0°C до 45–50°C.

Кривая зависимости скорости биологических процессов от температуры имеет три точки: минимум, оптимум и максимум. От минимума до оптимума интенсивность процессов увеличивается. Температурный оптимум у животных колеблется в пределах 35–40°C, у растений он выше. Интервал от оптимума до максимума характеризуется уменьшением скорости протекания процессов. Температурные границы жизни обусловлены денатурационными изменениями белков и инактивацией ферментов.

Теория активированного (переходного) комплекса (переходного состояния)

Эта теория – простейший и исторически первый вариант статистической теории химических реакций, которая была разработана Э. Вигнером, М. Поляни, Г. Эйрингом, М. Эвансом в 30-х годах двадцатого века.

В ее основу также положено представление о столкновении молекул как не-пременном условии реакции, но при этом рассматривается механизм столкновения молекул.

Если мы рассмотрим такую реакцию как $A + B = C$, то исходя из теории переходного состояния, можно сказать, что она протекает так: $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow C$, где A и B – исходные вещества, X^\ddagger – переходный комплекс, C – продукт реакции.

Что же собой представляет переходный комплекс? Сразу же после столкновения активных молекул A и B начинается перераспределение химических связей и образование переходного комплекса. Переходный комплекс – это такое состояние взаимодействующих молекул, когда старые связи еще не разорвались, а новые еще не образовались, но перераспределение связей уже началось. Переходный комплекс – это когда молекулы A и B утратили свою индивидуальность и мы имеем сочетание атомов, промежуточное между A , B и C . Переходное состояние характеризуется непрерывным изменением расстояний между взаимодействующими атомами. В этом существенное отличие переходного комплекса от обычной молекулы, в которой средние расстояния между атомами не зависят от времени. Переходный комплекс не следует также путать с промежуточными продуктами, у которых расстояния между атомами тоже остаются неизменными.

Следует отметить, что формирование переходного комплекса требует затраты энергии. Энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние переходного комплекса, называется энергией активации. Так как исходные молекулы еще не распались, а уже начали формироваться связи, характерные для молекул продуктов реакции, то, естественно, энергия перехода в активированное состояние (E_a) меньше энергии разрыва связей в молекулах исходных веществ: $E_a < E$ диссоциации. Таким образом, образование переходного комплекса – процесс энергетически более выгодный, чем полный распад вступающих в реакцию молекул. Превращение активированного комплекса в продукты реакции всегда – процесс экзотермический.

Основной постулат теории переходного состояния состоит в том, что исходные вещества всегда находятся в равновесии с переходными комплексами: $A+B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow C$. Тогда константа химического равновесия образования переходного комплекса равна:

$$K_{x.p.}^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A] \cdot [B]}. \quad (26)$$

Из этого выражения концентрация переходного комплекса равна:

$$X^\ddagger = K_{x.p.}^\ddagger [A] \cdot [B]. \quad (27)$$

Затем переходный комплекс необратимо разрушается с образованием продукта реакции С. Количественной характеристикой этого процесса служит частота распада переходного комплекса – Р.

Из статистической механики известно, что число Р зависит только от температуры. Эта зависимость имеет вид:

$$P = kT/h, \quad (28)$$

где k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, T – абсолютная температура.

Следовательно, для данной температуры число Р одинаково для всех переходных состояний, а скорость какой бы то ни было химической реакции зависит только от концентрации переходных комплексов:

$$V = \frac{kT}{h} [X^\ddagger]. \quad (29)$$

Однако концентрация переходных состояний связана с концентрацией реагентов соотношением (27) и поэтому, подставляя значение X^\ddagger в уравнение (29) получаем выражение для скорости образования продуктов реакции

$$V = \frac{kT}{h} \cdot K_{x.p.}^\ddagger [A] \cdot [B]. \quad (30)$$

К обычной реакции взаимодействия $A + B \rightleftharpoons C$ применим закон действия масс:

$$V = k_v [A] \cdot [B]. \quad (31)$$

(Символ k_v употребляется для константы скорости в отличие от константы Больцмана).

Приравниваем правые части уравнений (30) и (31), получим:

$$k_v = \frac{kT}{h} \cdot K_{x.p.}^\ddagger \quad \text{или} \quad k_v = P \cdot K_{x.p.}^\ddagger. \quad (32)$$

Из уравнения (32) видно, что при данной температуре константа скорости реакции зависит от константы химического равновесия образования переходного комплекса и от частоты распада переходных комплексов.

Уравнение (32) называется основным уравнением теории переходного состояния.

В отличие от теории активных соударений теория переходного состояния сопоставляет различные возможные комплексы, выявляет большую или меньшую их достижимость и определяет в результате энергетически наиболее выгодный путь реакции.

Таким образом, в основе химической кинетики лежат две теории, которые взаимно дополняют друг друга. Если теория переходного состояния применяется для вычисления абсолютных скоростей электродных процессов, процессов диффузии и т.д., то теория активных соударений хорошо описывает, как правило, реакции в газовой фазе.

Катализ и катализаторы

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций, но состав и количество которых в конце реакции остается неизменным. Изменение скорости химических реакций в присутствии катализаторов называется катализом, а сами реакции, протекающие в присутствии катализаторов, – **каталитическими**.

Катализаторы оказывают различное влияние на скорость химических реакций: одни ускоряют – положительные катализаторы, другие замедляют – отрицательные. Катализатором может служить один из продуктов реакции, и это явление называется автокатализом.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе, то катализ называется гомогенным, если в разных фазах – гетерогенным катализом.

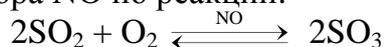
Катализатор не влияет на истинное равновесие, т.е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. Он в равной степени ускоряет и прямую и обратную реакции и лишь изменяет время достижения равновесия.

Посторонние вещества оказывают различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи его ослабляют или прекращают. Ускорители каталитических процессов называют **промоторами** или **активаторами**. Вещества, снижающие скорость реакции, называются ингибиторами. Часть из них – антиоксиданты – вещества, замедляющие или предотвращающие окисление органических соединений и, прежде всего, порчу пищевых продуктов. Они применяются в небольших дозах (0,01–0,001%). Так, для предохранения порчи пищевых продуктов, содержащих жиры и витамины, добавляют витамин Е, пропиловый и додециловый эфиры галловой кислоты, ионол и другие.

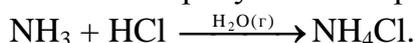
Теории катализа

Действие положительных катализаторов сводится к снижению энергии активации в системе реагирующих веществ. Каталитические реакции протекают с повышенной скоростью именно потому, что они требуют меньших энергий активации.

Существует ряд теорий, объясняющих механизм действия катализаторов. Для понимания механизма гомогенного катализа предложена теория промежуточных соединений. Сущность этой теории заключается в том, что если медленно протекающую реакцию $A + B = AB$ вести в присутствии катализатора K , то он вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение: $A + K = AK$. Реакция протекает быстро, т.е. энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор освобождается: $AK + B = AB + K$. Энергия активации этого процесса также мала, а поэтому реакция протекает с достаточной скоростью. Именно с помощью этой теории объясняется образование серного ангидрида в присутствии катализатора NO по реакции:



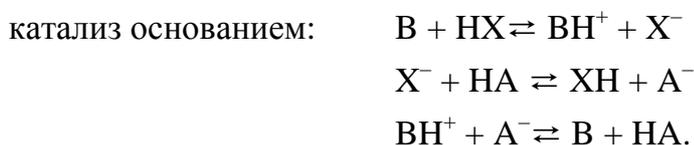
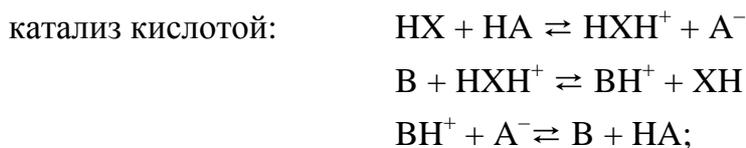
или образование хлористого аммония в присутствии паров воды:



Некоторые реакции могут катализироваться кислотами и основаниями. Согласно протонной теории кислот и оснований кислота – это соединение, способное отщеплять протон, основание – вещество, способное присоединять протон. В ходе катализа происходит перераспределение электронов в молекуле субстрата, возникают промежуточные соединения с повышенной активностью (карбониевые ионы, карбоанионы, полярные комплексы). При этом снижается энергия активации и ускоряется реакция.

Кислотно-основной катализ обязательно включает стадию переноса протона от одной молекулы к другой. В реакционной системе должны быть доноры и акцепторы. Если кислоту обозначить HA , субстрат HX , B и A^- основания, HXH^+ и X^- – ионизиро-

ванные формы субстрата, XH – продукты реакции, то катализ можно записать следующим образом:



Гомогенных каталитических реакций в растворах, ускоряемых ионами гидроксида и водорода, довольно много. К реакциям этого типа относятся реакции этерификации, инверсия сахаров, омыление сложных эфиров и др.

Омыление сложных эфиров катализируется как кислотой, так и щелочью. В последнем случае оно протекает по уравнению 2-го порядка и может быть описано уравнением:



В основе объяснения механизма гетерогенного катализа лежит адсорбционная теория катализа. Согласно этой теории молекулы реагирующих веществ адсорбируются поверхностью катализатора, ее так называемыми активными центрами. В результате на поверхности катализатора создается повышенная концентрация этих веществ, что отчасти также приводит к ускорению реакции. Но главная причина возрастания скорости реакции – снижение энергии активации вследствие образования поверхностных промежуточных соединений.

Ферменты как биологические катализаторы

Химические процессы в живых организмах осуществляются при помощи биологических катализаторов – ферментов. В настоящее время все известные ферменты – белки, многие из которых содержат ионы металлов.

По своей эффективности ферменты в миллионы и миллиарды раз превосходят эффективность химических катализаторов. Такие ускорения реакции связаны с тем, что ферменты резко снижают энергетические барьеры на реакционном пути. Например, энергия активации для реакции распада пероксида водорода под действием иона железа (II) и молекулы каталазы равны соответственно 42 и 7,1 кДж/моль, для гидролиза мочевины кислотой и уреазой – соответственно 103 и 28 кДж/моль.

Ферменты отличает высокая специфичность и направленность действия. Так, амилаза, содержащаяся в слюне, легко и быстро расщепляет крахмал, молекула которого состоит из огромного числа одинаковых глюкозных звеньев. Но она не катализирует процесс распада сахарозы.

Каталитическое действие ферментов происходит в сравнительно «мягких» условиях (при температуре 37–40°C, невысоком давлении и определенном значении pH), т.е. каждый фермент проводит определенную химическую реакцию без поисков «оптимальных технологических решений».

Вследствие изменений активности ферментов возникают болезни. Например, в результате снижения активности фермента тирозиназы, катализирующей реакцию превращения тирозина пигментных клеток в меланин, возникает болезнь альбинизм.

Один из современных методов лечения болезней, вызванных недостаточностью тех или иных ферментов в организме, – метод введения в организм недостающих или снижающих свою активность ферментов. Однако введение в организм чистых, немодифицированных ферментов приводит к их быстрому разрушению, поэтому необходимы значительные количества этих дорогостоящих препаратов. Один из путей решения этого вопроса состоит в создании иммобилизованных форм ферментов, т.е. связанных различными типами химических связей с органическими или неорганическими носителями.

Основные вопросы темы

1. Основные понятия химической кинетики. Реакции простые и сложные, гомогенные и гетерогенные. Скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения.
2. Основной постулат химической кинетики. Порядок реакции и константа скорости реакции. Закон действующих масс для скорости реакции, область применения.
3. Кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядка. Период полупревращения. Молекулярность реакций.
4. Теория активных соударений. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент скорости реакции для ферментативных процессов.
5. Понятие о теории переходного состояния. Основное уравнение теории переходного состояния.
6. Катализ и катализаторы. Теории катализа. Механизм гомогенного и гетерогенного катализа. Ферменты как биологические катализаторы, особенности их действия.

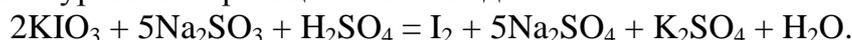
Экспериментальные работы

Работа № 1. Влияние концентрации сульфита натрия на скорость реакции окисления сульфита иодатом калия в кислой среде.

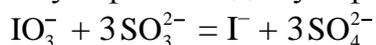
Цель работы. Изучить влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Сущность работы заключается в определении скорости реакции по времени, необходимом для полного окисления сульфита натрия иодатом калия в кислой среде.

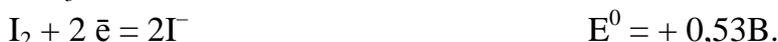
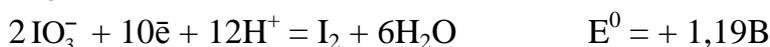
Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Эта сложная реакция протекает в несколько стадий. На первой стадии иодат-ион, являясь окислителем, в результате реакции восстанавливается до иодид-иона, окисляя сульфит-ион до сульфат-иона по уравнению:



Наряду с этим иодат-ион окисляет образующийся в результате реакции иодид-ион с выделением свободного иода:



Однако, из стандартных значений окислительно-восстановительных потенциалов видно, что взаимодействие иодат-иона с иодид-ионом с выделением свободного иода будет происходить только после полного окисления сульфита.

Поэтому интервал времени от начала реакции до появления свободного иода, который легко обнаружить по посинению раствора в присутствии крахмала, укажет на время, необходимое для полного окисления сульфита натрия иодатом калия.

Изменяя концентрацию одного из реагентов, например сульфита натрия, можно определить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре.

Порядок выполнения работы. Начертите таблицу по образцу, указанному ниже:

№ пробирок	Объемы растворов (мл)				Конечная концентрация сульфита M_i , моль/л	Время реакции до посинения t_i , сек.	Средняя скорость реакции \bar{V}_i моль/л·сек.
	Na_2SO_3 0,01M	вода	крахмал	KIO_3 0,01M			
1	1,00	–	0,25	1			
2	0,50	0,50	0,25	1			
3	0,25	0,75	0,25	1			

В три пробирки внесите с помощью пипеток вместимостью 1–2 мл 0,01 М раствор сульфита натрия, воду и 1%-ный раствор крахмала в объемах, указанных в таблице. В другие три пробирки внесите по 1 мл 0,01 М раствора иодата калия в 0,25 М растворе серной кислоты.

Сливайте попарно растворы сульфита натрия и йодата калия, измеряя промежуток времени от момента сливания растворов до появления синего окрашивания по секундомеру или по секундной стрелке часов. Занесите результаты в таблицу.

По экспериментальным данным проведите расчет начальной молярной концентрации сульфита с учетом его разведения при сливании растворов и среднюю скорость окисления сульфита натрия за измеренный интервал времени при различных его концентрациях:

$$M_{Na_2SO_3} = \frac{0,01 \cdot V_{Na_2SO_3}}{V_{общ}} ;$$

$$\bar{V}_i = \frac{M_{Na_2SO_3}}{t_i} .$$

Сравните изменение скорости реакции с изменением концентрации сульфита натрия.

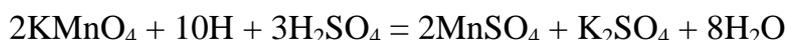
Запишите вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Работа № 2. Влияние катализаторов на скорость химических реакций.

Цель работы. Изучить каталитическое действие ионов на скорость химических реакций.

Опыт 1. Каталитическое действие иона NO_3^- на реакцию восстановления перманганата калия атомарным водородом.

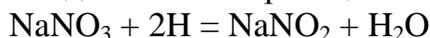
Основная реакция в данном опыте сводится к восстановлению $KMnO_4$ атомарным водородом, получающимся в результате взаимодействия цинка с серной кислотой:



или



Эта реакция протекает очень медленно, но скорость ее значительно возрастает при добавлении NaNO_3 . Каталитическое действие NaNO_3 объясняется его участием в двух быстро протекающих последовательных реакциях:



В первой реакции происходит восстановление нитрата натрия до нитрита натрия атомарным водородом, во второй – окисление образовавшегося нитрита натрия обратно в нитрат натрия перманганатом калия в кислой среде. Из этих уравнений реакций видно, что NaNO_3 участвует в образовании промежуточного продукта – нитрита и снова регенерируется во второй реакции.

Выполнение опыта. Налейте в 3 пробирки одинаковые объемы (3 мл) подкисленного серной кислотой раствора KMnO_4 . Добавьте в пробирки указанные ниже реактивы и сравните скорость обесцвечивания перманганата:

Пробирка 1: Zn (пыль или гранула).

Пробирка 2: Zn и 3–5 капель раствора NaNO_3 .

Пробирка 3: 3–5 капель раствора NaNO_2 .

Результат опыта в пробирке 3 подтверждает рассмотренный выше механизм каталитического действия NO_3^- -иона: обесцвечивание KMnO_4 нитритом натрия в кислой среде происходит практически мгновенно.

Опыт 2. Каталитическое действие иона Mn^{2+} на реакцию восстановления перманганата калия щавелевой кислотой в кислой среде (аутокатализ).

Взаимодействие KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (в среде H_2SO_4) при комнатной температуре протекает очень медленно. Катализатор этой реакции – ее продукт – катионы Mn^{2+} :



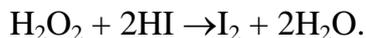
Выполнение опыта. Налейте в две пробирки по 2 мл растворов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KMnO_4 , подкисленного серной кислотой. В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора соли Mn^{2+} . Сравните время, необходимое для обесцвечивания KMnO_4 в обоих случаях.

Работа № 3. Кинетическое исследование реакции окисления йодид-иона пероксидом водорода в кислой среде.

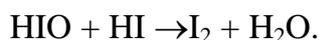
Цель работы. 1. Рассчитать среднюю скорость реакции по йоду.

2. Рассчитать константы скорости реакции по Γ -иону и по H_2O_2 .

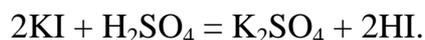
В водном растворе в кислой среде реакция окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода протекает по уравнению:



Механизм реакции включает две стадии. На первой стадии происходит образование йодноватистой кислоты HIO : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HIO} + \text{H}_2\text{O}$, вторая стадия реакции заканчивается выделением йода:



Первая стадия – медленная, вторая – быстрая. Именно первая стадия определяет скорость суммарного выделения йода и поэтому порядки реакции по Γ -иону и по H_2O равны единице, а суммарный порядок реакции равен двум. Вторая стадия объединяет несколько быстрых реакций. Это не единственный из предложенных механизмов. Иодоводородную кислоту получают действием серной кислоты на KI или NaI , реакция между которыми протекает практически мгновенно:



Изменение концентрации реагирующих веществ определяется методами аналитической химии (титрование), а также физико-химическими методами, изучающими изменение физических свойств смеси в процессе реакции (электропроводности, вязкости, светопоглощения и т.д.).

В данной работе концентрацию выделившегося йода определяют путем измерения светопоглощения на колориметре КФК-2, пользуясь калибровочным графиком.

Порядок выполнения работы. В сухую пробирку наливают 2 мл 0,005М раствора KI и 1 мл 1М раствора H_2SO_4 и добавляют 2 мл 0,005М раствора H_2O_2 . В момент начала приливания H_2O_2 включают секундомер. Реакционную смесь перемешивают и переливают в кювету с рабочей толщиной 5 мм. Спустя 5 минут, а затем через каждую минуту фиксируют абсорбцию (А) выделяющегося йода при 440 нм. Концентрацию выделившегося йода в растворе определяют по калибровочному графику (рис. 8)

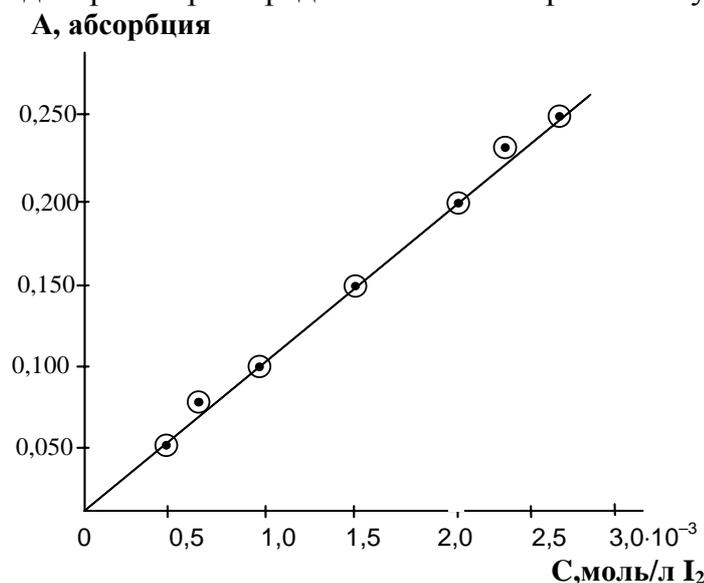


Рис. 8. Калибровочный график для определения концентрации йода

Результаты опытов и расчетные данные вносят в таблицу.

№ опыта	Время от начала опыта, сек	Абсорбция, А	Концентрация йода, моль/л	Скорость реакции по йоду $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	Концентрация H_2O_2 (равн), моль/л	Концентрация I^- ионов (равн), моль/л.
1	300					
2	360					
3	420					
4	480					
5	540					
6	600					

Расчеты. Концентрации пероксида водорода [H_2O_2] и йодид-ионов [I^-] до смешивания растворов были $5\cdot 10^{-3}$ моль/л. В момент смешивания растворов их концентрация уменьшилась в 2,5 раза и стали равной $2\cdot 10^{-3}$ моль/л. При взаимодействии пероксида водорода и йодоводородной кислоты с выделением йода концентрации компонентов меняются и рассчитываются по следующим формулам:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{равн.}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{исх.}} - [\text{I}_2];$$

$$[\text{I}^-]_{\text{равн.}} = [\text{I}^-]_{\text{исх.}} - 2 [\text{I}_2].$$

По результатам опытов рассчитывают среднюю скорость реакции по йоду по формуле:

$$V_{I_2} = \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где ΔC – изменение концентрации иода, Δt – промежуток времени. Константы скорости реакции по пероксиду водорода и по йодид-иону рассчитывают соответственно по формулам: для каждого промежутка времени t с точностью до четвертого десятичного знака:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[H_2O_2]_{исх.}}{[H_2O_2]_{равн.}}; \quad k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[I^-]_{исх.}}{[I^-]_{равн.}}.$$

При тщательной работе разница в найденных для каждого промежутка времени значения константы не должна превышать нескольких десятитысячных долей. Это указывает на то, что константа скорости исследуемой в опыте реакции не зависит от концентрации H_2O_2 (или от концентрации йодид-ионов) и, следовательно, порядок реакции по H_2O_2 (или по йодид-иону) равен единице. В обоих случаях вычисляют среднее арифметическое значение констант скорости.

В выводе указывают численные значения средней скорости реакции по йоду и константы скоростей реакции по пероксиду водорода и йодид-иону.

Тестовый самоконтроль

1. В каких единицах может выражаться скорость химической реакции:
а) моль·л⁻¹·с⁻¹; б) л·моль⁻¹; в) с·моль⁻¹; г) моль·л⁻¹·мин⁻¹?
2. Для реакции $A(к) + B(ж) = AB(к)$ укажите кинетическое уравнение:
а) $V = k[A]$; б) $V = k[A][B]$; в) $V = k[B]$; г) $V = k$.
3. Во сколько раз надо увеличить давление, чтобы скорость реакции $2A(г) + B(г) \rightarrow A_2B(к)$ увеличилась в 8 раз:
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5?
4. Во сколько раз уменьшится скорость реакции $A(к) + 2B(г) \rightarrow D(к)$ при уменьшении давления в 4 раза:
а) 8; б) 16; в) 4; г) 2?
5. Как изменится скорость реакции при охлаждении реакционной смеси на 20°C, если температурный коэффициент γ равен 3:
а) уменьшится в 3 раза; б) уменьшится в 9 раз;
в) увеличится в 3 раза; г) увеличится в 9 раз?
6. С каким значением энергии активации химическая реакция протекает медленнее:
а) 30 кДж/моль; б) 100 кДж/моль; в) 90 кДж/моль; г) 40 кДж/моль?
7. При каком температурном коэффициенте энергия активации наибольшая:
а) 1; б) 2; в) 3; г) 4?
8. Чему равен температурный коэффициент, если при нагревании реакционной смеси на 20°C скорость реакции увеличилась в 9 раз:
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5?

9. Как влияет на величину энергии активации химического процесса положительный катализатор:
 а) увеличивает; б) уменьшает; в) не изменяет?
10. Энергии активации некоторых реакций соответственно равны:
 а) 20 кДж/моль; б) 30 кДж/моль; в) 40 кДж/моль; г) 50 кДж/моль.
 Скорость какой из этих реакций сильнее зависит от температуры ?

Задачи

1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $A + 2B \rightarrow C$. Начальные концентрации реагентов составляют: $[A_2]_0 = 0,3$ моль/л, $[B]_0 = 0,5$ моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4. Найти начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,1 моль/л.

Ответ: 0,03 и 0,0072 моль/л·с.

2. Найти значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, скорость реакции составляет 0,005 моль/л·с.

Ответ: 0,1 л/моль·с.

Эталоны решения задач

Задача 1. Константа скорости реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ при $505^\circ C$ равна 0,16 л/моль·с. Исходные концентрации реагирующих веществ были $[H_2]_0 = 0,04$ моль/л и $[I_2]_0 = 0,05$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и ее скорость, когда концентрация водорода станет равна 0,03 моль/л.

Дано:	Решение:
$K = 0,16$ л/моль·с	Скорость реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ согласно закону действующих масс равна: $V = K[H_2] \cdot [I_2]$. Значение начальной скорости реакции получается при подстановке в это уравнение начальных концентраций реагентов: $V_0 = K[H_2]_0 \cdot [I_2]_0 = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 0,00032$ (л/моль·с).
$[H_2]_0 = 0,04$ моль/л	
$[I_2]_0 = 0,05$ моль/л	
$[H_2]_t = 0,03$ моль/л	
$V_0 = ?$ $V_t = ?$	

Когда концентрация H_2 станет равной 0,03 моль/л, т.е. уменьшится на 0,01 моль/л, то согласно уравнению реакции, концентрация I_2 тоже уменьшится на 0,01 моль/л и станет равной 0,04 моль/л. В этот момент скорость реакции:

$$V_t = K[H_2]_t \cdot [I_2]_t = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 0,000192 \text{ моль/л·с.}$$

Ответ: 0,00032 и 0,000192 моль/л·с.

- Задача 2.** Как изменится скорость реакции $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ если:
 а) увеличить давление в системе в 3 раза;
 б) уменьшить объем системы в 3 раза;
 в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

Решение

До изменения давления, объема системы и концентрации NO скорость реакции выражалась уравнением: $V = K[NO]_0^2 \cdot [O_2]_0$, где $[NO]_0$ и $[O_2]_0$ – начальные концентрации реагентов. Вследствие увеличения давления в системе в 3 раза концентрация ка-

ждого из реагирующих веществ возрастет тоже в 3 раза. Следовательно, теперь: $V_1 = K(3[\text{NO}]_0)^2(3 \cdot [\text{O}_2]_0) = 27K[\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0$.

Сравнивая выражения для V_0 и V_1 , находим, что скорость реакции возрастет в 27 раз:

$$V_1 = 27 \cdot V_0.$$

Уменьшение объема системы в 3 раза эквивалентно увеличению давления в системе в 3 раза, следовательно, скорость реакции в этом случае тоже возрастет в 27 раз. При повышении концентрации NO в 3 раза скорость реакции станет равна:

$$V_2 = K(3[\text{NO}]_0)^2 \cdot [\text{O}_2]_0 = 9K[\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0.$$

Сравнивая выражения для V_0 и V_2 , находим, что скорость реакции возрастет в 9 раз:

$$V_2 = 9 V_0.$$

Ответ: **а)** и **б)** возрастет в 27 раз; **в)** возрастет в 9 раз.

ГЛАВА III

Учение о растворах.

Коллигативные свойства растворов

Биомедицинская значимость темы

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

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

Знание закономерностей протекания диффузии и осмоса позволяет понять:

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

Растворы – это термодинамически устойчивые гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. К продуктам взаимодействия относят сольватированные (гидратированные) ионы и молекулы. Компоненты раствора – индивидуальные химические вещества, которые можно выделить из системы и которые могут существовать в изолированном виде. Так, в водном растворе хлорида калия компоненты – вода и хлорид калия. Условно компоненты раствора делятся на растворенные вещества и растворитель. Если раствор образуется при смешивании компонентов одинакового агрегатного состояния, растворителем считается компонент, которого в растворе больше. В остальных случаях растворитель – тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора.

Термодинамика растворения

Растворение – самопроизвольный процесс, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$. Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации):

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$$

где $\Delta H_{\text{растворения}}$ – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя; $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли; $\Delta H_{\text{гидр.}}$ – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический), так как $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – большая эндотермическая величина ($\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$), а $\Delta H_{\text{гидр.}}$ – близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ($\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$).

Таким образом:

- а) если $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, процесс эндотермический;
- б) если $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, процесс экзотермический.

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора:

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{гидр.}}$$

При растворении твердых веществ $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$. Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае $\Delta S_{\text{гидр.}} < 0$. Однако, по абсолютной величине $\Delta S_{\text{гидр.}}$ невелико, то есть $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$, поэтому, растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае – эндотермический.

Идеальные и неидеальные растворы

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы — это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя. Для идеальных растворов $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, т.к. $\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$ и $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, то $\Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}$. Так как, $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$, то единственной движущей силой образования идеального раствора – увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относятся свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного

вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называются **коллигативными**.

К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышением температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем.

Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т.д.), объемные и другие свойства.

Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Осмоз и осмотическое давление

Осмоз – это преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор, или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Необходимое условие возникновения осмоса — это наличие растворителя и раствора, или двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной. Полупроницаемая мембрана – это мембрана, способная пропускать через поры строго определенные частицы раствора. Все мембраны клеток – полупроницаемые.

Осмоз – это самопроизвольный процесс. С точки зрения термодинамики движущая сила осмоса – стремление системы к выравниванию концентраций. При этом энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$), поскольку она переходит в менее упорядоченное состояние, а энергия Гиббса системы соответственно уменьшается ($\Delta G < 0$).

Если приложить строго определенную силу на единицу площади поверхности полупроницаемой мембраны со стороны более концентрированного раствора, то осмос можно предотвратить. Поэтому то давление, которое надо приложить к мембране со стороны концентрированного раствора для предотвращения осмоса, называется **осмотическим давлением**.

В 1887 г. голландский химик Я. Вант-Гофф сформулировал закон для осмотического давления.

«Осмозическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора».

Вант-Гофф также предложил эмпирическое уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$P_{\text{осм.}} = CRT, \quad (1)$$

где $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление, кПа; C – молярная концентрация, моль/л; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К, если осмотическое давление выражается в килопаскалях. Если же осмотическое давление выражается в атмосферах, то $R = 0,082$ л·атм./К·моль.

Растворы, которые имеют одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими** по отношению друг к другу. Изотонические растворы содержат одина-

ковое количество осмотически активных частиц. Осмотическое давление крови 760–800 кПа при 37°C. Изотоничные крови – растворы хлорида натрия с массовой долей NaCl 0,85–0,90%, (0,15 моль/л) или растворы глюкозы с массовой долей глюкозы 4,5–5%, (0,30 моль/л).

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением называется **гипертоническим**, по отношению ко второму, а раствор с меньшим осмотическим давлением – **гипотоническим** по отношению к первому.

В клинической практике осмотическое давление биологических жидкостей (плазмы крови, мочи, слюны, молока) часто измеряют в единицах осмолярности либо осмоляльности.

Под **осмолярностью** (и **осмоляльностью**) понимают суммарную концентрацию частиц (молекул, ионов, коллоидных частиц органических и неорганических веществ), не проникающих через полупроницаемую мембрану. Единицы измерения осмолярности совпадают с единицами измерения молярной концентрации (моль/л), а осмоляльности – с моляльностью (моль/кг). Для разбавленных растворов можно принять, что численные значения осмолярности и осмоляльности совпадают. Например, осмолярность (осмоляльность) плазмы крови $\approx 0,3$ моль/л (моль/кг).

Биологическая роль осмоса

Причина возникновения осмотических явлений в организме – это то, что все биологические жидкости представляют собой водные растворы электролитов и неэлектролитов, а клеточные мембраны можно рассматривать как полупроницаемые.

Осмоз играет большую роль в распределении воды между внутри- и внеклеточным содержимым, между различными тканями и системами тканей, образующих органы. Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим, более сложным и специфическим для организма механизмам и, тем не менее, осмос играет в этих процессах ведущую роль.

Распределение воды между клетками и внеклеточной жидкостью

В норме общая внутриклеточная осмоляльность зависит главным образом от концентрации ионов K^+ и ассоциированных с ними анионов и равна осмоляльности внеклеточной жидкости, определяемой ионами Na^+ и ассоциированными анионами. Поэтому общее перемещение воды в клетки или из них не происходит.

Если клетка попадает в среду раствора с повышенной концентрацией солей и других растворимых веществ (**гипертонический раствор**), то это приводит к осмосу, при котором вода диффундирует из клетки в раствор. Если в такой гипертонический раствор попадает растительная клетка, имеющая прочную целлюлозную оболочку, то происходит явление плазмолиза – сжимание протопласта и отделение его от клеточных стенок. В случае животных клеток, имеющих пластичную оболочку (например, эритроцитов), происходит общее сжимание, сморщивание клетки. Широко известно применение больших концентраций солей или сахара для консервирования пищевых продуктов. В этих условиях микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнеспособными.

Если клетка попадает в среду раствора с пониженной концентрацией веществ (**гипотонический раствор**), то это приводит к осмосу, при котором вода диффундирует из раствора в клетку, что ведет к ее набуханию. Если разница в концентрациях внутри- и внеклеточной жидкостей достаточно велика и клетка не имеет прочных

стенок, происходит разрушение клеточной мембраны с выделением в окружающий раствор ее содержимого – цитолиз. В случае разрушения эритроцитарной мембраны и выхода в окружающую среду содержимого эритроцита явление называется осмотическим шоком (гемолиз). Не следует отождествлять понятия «гемолиз» и «осмотический шок». Гемолиз – разрушение эритроцитов с выделением в окружающую среду гемоглобина – в норме постоянно происходит в организме человека, завершая жизненный цикл эритроцитов. Возможен и патологический гемолиз, который происходит под влиянием некоторых ядов, холода, лекарственных веществ (у чувствительных к ним людей) и других факторов. Осмотический же шок – более узкое понятие, подразумевающее гемолиз эритроцитов, помещенных в гипотонический раствор.

Таким образом перераспределение воды между внутриклеточной и внеклеточной жидкостями зависит от соотношения осмотических давлений внутри- и внеклеточной жидкостей.

Распределение жидкости между сосудистым руслом и межклеточным пространством

Большое осмотическое давление крови 760–800 кПа при 37°C поддерживается благодаря присутствию в крови большого числа ионов, низко- и высокомолекулярных соединений (глюкоза, белки и др.) (табл. 1).

Величины вкладов компонентов плазмы крови в поддержание ее осмоляльности

Таблица 1.

Компоненты	%	ммоль/кг
Na ⁺ + анионы	92	270
K ⁺ + анионы	2	7
Ca ²⁺ + анионы	1	3
Mg ²⁺ + анионы	0,3	1
Мочевина	1,7	5
Глюкоза	1,7	5
Белок	0,3	1
Всего	100%	292

В отличие от клеточных мембран стенки капилляров проницаемы для ионов Na⁺ и ассоциированных с ними ионов и для небольших молекул. Поэтому они не оказывают осмотического эффекта в кровеносных капиллярах. В плазме крови содержится очень много белков, стенки капилляров не проницаемы для них. Наоборот, вне кровеносных сосудов (во внеклеточной жидкости) концентрация белков мала. Поэтому, жидкость будет устремляться из внеклеточного пространства внутрь сосудов. Этот поток воды противодействует обратному потоку, обусловленному гидростатическим давлением. Этот эффект осмотического давления в системах со стенками кровеносных сосудов представляет собой онкотическое давление. Часть осмотического давления плазмы крови, обусловленная содержанием белков (альбуминов, глобулинов, фибриногена) и проявляющаяся на стенках капилляров, **называется онкотическим давлением.**

Хотя абсолютное количество белков плазмы крови равняется 7–8% и почти в 10 раз превосходит количество растворенных солей, создаваемое ими онкотическое давление составляет лишь небольшую часть от общего осмотического давления крови. Это объясняется тем, что молекулы белков имеют очень крупные размеры, а число их в плазме во много раз меньше числа ионов и молекул электролитов и неэлек-

тролитов. Несмотря на малую величину, онкотическое давление играет исключительно важную роль в обмене воды между кровью и тканями.

Через сосудистые капилляры происходит постоянный обмен между тканевой жидкостью и жидкой частью крови. В физиологических условиях существует равновесие выводящего (транссудация) и обратного тока жидкости (всасывание). Если в окружающую ткань из сосудов выделяется большое количество жидкости, обратное всасывание затруднено или совсем прекращается, образуется отек – избыточное накопление жидкости в тканях и полостях организма. Причем отеки легче всего образуются в тех местах, где сравнительно низкое сопротивление тканей обеспечивает быстрый выход жидкости (например, область глаза).

Чрезмерный выход жидкости из сосудистого русла в первую очередь связан с понижением общего осмотического давления крови и, что более важно, с понижением онкотического давления. Понижение же онкотического давления связано или с недостаточным содержанием белков в крови (гипопротеинемия), или с локальным повышением проницаемости стенки капилляра по отношению к белку (воспалительные отеки). При этом происходит обогащение соединительной ткани онкотически активными белками, что ускоряет образование отека.

Таким образом, распределение жидкости между сосудистым руслом и межклеточным пространством зависит от соотношения между гидростатическим и онкотическим давлением плазмы крови, которое определяется концентрацией белков.

Давление пара растворителя над раствором.

I закон Рауля

Испарение – переход части молекул жидкости (воды) из жидкого агрегатного состояния в пар. При испарении необходимо преодолеть силы межмолекулярного сцепления жидкости и силы внешнего давления воздуха на ее поверхность. Эта работа совершается за счет кинетической энергии теплового движения молекул, и, поэтому, испарение – эндотермический процесс. С повышением температуры скорость испарения увеличивается. Процесс испарения – обратимый. Конденсация, то есть переход молекул из газовой фазы в жидкую, это процесс обратный испарению. Конденсация – процесс экзотермический.

С течением времени в закрытом сосуде с жидкостью при определенной температуре устанавливается равновесие ($V_{\text{испарения}} = V_{\text{конденсации}}$). Пар над жидкостью в состоянии равновесия считают насыщенным при данной температуре. Он производит определенное давление на поверхность жидкой фазы. Это давление насыщенного пара растворителя.

Допустим, в систему жидкость – пар, достигшую равновесия, внесено нелетучее вещество. Его переход в паровую фазу исключен. При образовании раствора концентрация растворителя уменьшается, то есть его мольная доля становится меньше единицы ($\chi_{\text{р-ля}} < 1$). По принципу Ле-Шателье процесс конденсации усиливается. Это приводит к снижению давления насыщенного пара. Таким образом, давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем.

І закон Рауля Ф.М. (1886 г.)

Первая формулировка І закона Рауля:

«Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворенного вещества».

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi_B \text{ или } P_0 - P = P_0 \cdot \frac{n_B}{n_B + n_{P-ля}}, \quad (2)$$

где P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем, P – давление насыщенного пара растворителя над раствором, χ_B – мольная доля растворенного вещества, n_B – количество растворенного вещества, $n_{P-ля}$ – количество растворителя.

Вторая формулировка І закона Рауля:

«Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества».

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi_B. \quad (3)$$

Третья формулировка І закона Рауля:

«Давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя».

$$P = P_0 \cdot \chi_{P-ля}, \text{ где } \chi_{P-ля} = \frac{n_{P-ля}}{n_B + n_{P-ля}}. \quad (4)$$

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

С давлением насыщенного пара тесно связаны такие свойства растворов, как температура кипения и температура замерзания.

Жидкость закипает тогда, когда давление насыщенного пара над ней равно внешнему (атмосферному) давлению.

Жидкость замерзает тогда, когда давление ее насыщенного пара над жидкостью будет равно давлению насыщенного пара над твердой фазой (льдом).

Так как давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем (водой), то для закипания раствора требуется более высокая, а для замерзания – более низкая температура, чем для растворителя (воды) (рис. 1).

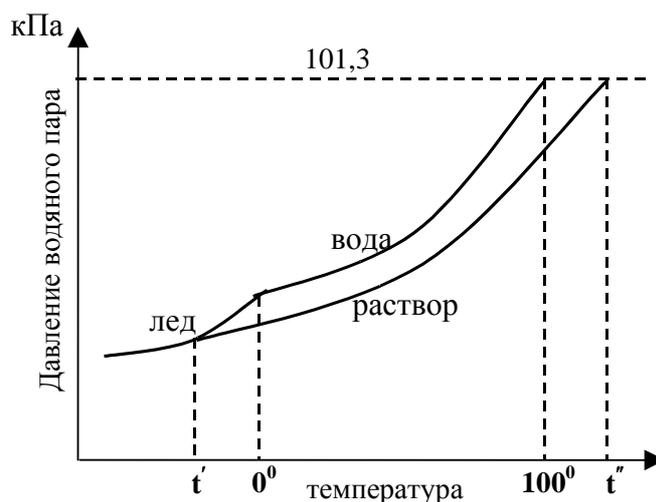


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и раствором от температуры: 0°C и 100°C – температуры замерзания и кипения воды; t' и t'' – температуры замерзания и кипения раствора.

II закон Рауля или следствия из I закона Рауля:

«Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ или понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta t_{\text{зам}}$ растворов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльности раствора».

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \quad (5)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m; \quad (6)$$

$$C_m = \frac{n_v}{m_{\text{р-ля}}}, \quad n_v = \frac{m_v}{M_v}. \quad (7)$$

где E – эбулиоскопическая (эбулиометрическая) константа, кг·град·моль⁻¹, K – криоскопическая (криометрическая) константа, кг·град·моль⁻¹, C_m – моляльность, моль/кг.

E и K зависят только от природы растворителя, но не от природы растворенного вещества. Значение этих констант для некоторых растворителей приведены в табл. 2.

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Таблица 2.

Растворитель	E (кг·град/моль)	K (кг·град/моль)
Вода	0,53	1,86
Бензол	2,57	5,12
Уксусная кислота	3,1	5,12
Нитробензол	5,27	6,9

Физический смысл констант E и K : $\Delta t_{\text{кип}} = E$, а $\Delta t_{\text{зам}} = K$, если $C_m = 1$ моль/кг. То есть любой водный раствор неэлектролита с моляльностью 1 моль/кг закипит при 100,53°C, а замерзнет при -1,86°C.

Эбулиоскопия и криоскопия

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиоскопического и криоскопического методов определения молярных (молекулярных) масс веществ.

Подставив в уравнения (5) и (6) данные выражения (7), можно рассчитать молярную массу (г/моль) растворенных веществ-неэлектролитов по формулам:

$$M_v = \frac{K \cdot m_v}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad \text{или} \quad M_v = \frac{E \cdot m_v}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (8)$$

где K и E – криоскопическая и эбулиоскопическая константы, $\text{кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания и $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения, определенные экспериментально, m_v – масса растворенного вещества, г, $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

Чтобы использовать полученные закономерности для количественного описания коллигативных свойств разбавленных растворов электролитов, Вант-Гофф ввел в соответствующие уравнения поправочный коэффициент i , называемый **изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа**. Согласно Вант-Гоффу, изотонический коэффициент равен:

$$i = \frac{P_{\text{осм}}(\text{э})}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta P(\text{э})}{\Delta P} = \frac{\Delta t_{\text{зам}}(\text{э})}{\Delta t_{\text{зам}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}(\text{э})}{\Delta t_{\text{кип}}}, \quad (9)$$

где $P_{\text{осм}}(\text{э})$, $\Delta P(\text{э})$, $\Delta t_{\text{зам}}(\text{э})$, $\Delta t_{\text{кип}}(\text{э})$ – экспериментально определенное осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов электролитов, соответственно, а $P_{\text{осм}}$, ΔP , $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$ – те же теоретически рассчитанные величины для растворов той же концентрации неэлектролитов.

Поэтому, формулы для расчета коллигативных свойств разбавленных растворов электролитов принимают следующий вид:

$$P_{\text{осм}}(\text{э}) = iCRT \quad (10)$$

($i \cdot C$ – осмолярность)

$$\Delta P(\text{э}) = iP_o \chi_v \quad (11)$$

$$\Delta t_{\text{зам}}(\text{э}) = iK C_m; \quad (12)$$

($i \cdot C_m$ – осмолярность)

$$\Delta t_{\text{кип}}(\text{э}) = iE C_m. \quad (13)$$

Для растворов электролитов значения изотонического коэффициента $i > 1$, для неэлектролитов $i = 1$.

Электролиты в водном растворе диссоциируют на ионы. Количественно процесс электролитической диссоциации можно охарактеризовать рядом величин: степенью диссоциации α , изотоническим коэффициентом i , константой диссоциации K_d и др.

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число растворенных молекул}} \quad (14)$$

$$i = \frac{\text{число ионов} + \text{число недиссоциированных молекул электролита}}{\text{общее число растворенных молекул}}. \quad (15)$$

Между α и i существует зависимость: $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ (16); $i = \alpha(n-1) + 1$ (17),

где n – число ионов, на которые распадается молекула электролита.

В свое время подобные расчеты величин α широко проводились, но при этом неожиданно оказалось, что величины α , определяемые различными методами, не всегда удовлетворительно согласуются друг с другом.

Причина этих несоответствий сейчас ясна. Дело в том, что электролитическая диссоциация – не единственная причина введения в расчетные формулы коллигативных свойств изотонического коэффициента Вант-Гоффа, характеризующего отклонения свойств растворов электролитов от законов идеальных растворов.

Следует отметить, что изменение свойств реальных растворов по сравнению со свойствами идеальных растворов, обусловленное наличием межмолекулярных взаимодействий самого различного типа, в действительности представляет собой сложный эффект, вызываемый многими причинами: диссоциацией или ассоциацией обоих компонентов, образованием сравнительно простых соединений или образованием ассоциатов молекул переменного состава, изменением структуры (способа расположения молекул в пространстве) жидкости и т.д.

Основные вопросы темы

1. Термодинамика образования растворов.
2. Осмос и осмотическое давление растворов. Закон Вант-Гоффа.
3. Осмотическое давление, осмолярность и осмоляльность некоторых биологических жидкостей. Понятие об изотонических, гипертонических, гипотонических растворах.
4. Роль осмотических явлений в биологических процессах.
5. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. I Закон Рауля.
6. Температура кипения и температура замерзания растворов. II Закон Рауля. Криоскопия. Эбулиоскопия.
7. Коллигативные свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент.

Экспериментальные работы

Работа № 1. Криоскопическое определение молекулярной массы сахарозы.

Цель работы: Определить молекулярную массу сахарозы и сравнить ее с истинной молекулярной массой.

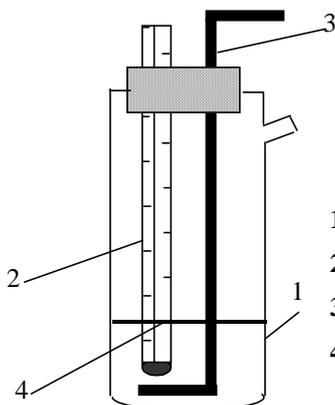
Приборы и реактивы:

- исследуемый раствор сахарозы (с известной массовой долей сахарозы в растворе), дистиллированная вода;
- охлаждающая смесь (кристаллический хлорид натрия, вода и лед), толстостенный стакан (кристаллизатор), стеклянная палочка, лабораторный термометр для измерения температуры смеси.
- прибор для измерения температуры кристаллизации (схему прибора следует зарисовать в лабораторную тетрадь).

Ход работы

1. Приготовление охлаждающей смеси.

В толстостенный стакан (кристаллизатор) вносят мелкоиздробленный лед, добавляют к нему небольшой объем воды и поваренную соль, заполняя стакан примерно на 2/3. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и по термометру следят, чтобы температура охлаждающей смеси при проведении эксперимента держалась около -5°C .



- 1 – пробирка с боковым отростком, плотно закрытая пробкой
- 2 – термометр (шкала от -5 до $+30^{\circ}\text{C}$, цена деления 0,1)
- 3 – мешалка
- 4 – метка, показывающая уровень исследуемой жидкости

2. Определение температуры замерзания растворителя.

В пробирку (1) заливают до метки (4) /10–15 мл/ дистиллированной воды и, закрывая пробирку пробкой, погружают в воду термометр (2), так, чтобы уровень воды был выше шарика термометра примерно на 1 см. Нижний конец термометра должен быть выше дна пробирки также примерно на 1 см. Пробирку с водой и закрепленным в ней термометром погружают в охлаждающую смесь. Периодически помешивая воду в пробирке мешалкой (3), следят за изменением температуры воды. После того, как температура воды опустится примерно на $1-1,5^{\circ}$ ниже нуля (переохлажденная вода), интенсивно перемешивают воду мешалкой (3). Начинается процесс замерзания воды с выделением тепла, и столбик ртути в термометре резко поднимается вверх. Отмечают максимальную температуру (с точностью до $0,05-0,1^{\circ}$), которая и есть температура замерзания воды. Затем помещают пробирку в стакан с водопроводной водой (комнатная температура) и, помешивая, растворяют образовавшиеся кристаллы льда. Повторяют определение температуры замерзания воды. Результаты двукратного проведения опыта записывают.

3. Определение температуры замерзания раствора сахарозы.

В сухую пробирку до той же метки заливают раствор сахарозы с известной массовой долей сахарозы в растворе. Пробирку помещают в охлаждающую смесь и, периодически перемешивая исследуемый раствор, переохлаждают его примерно до $3-3,5^{\circ}$ ниже нуля. Дважды определяют температуру замерзания раствора по описанной выше схеме. Результаты опытов вносят в таблицу.

Вещество	Температура замерзания		
	Опыт 1 t'	Опыт 2 t''	Ср. значение
Растворитель (вода), t_0			
Раствор сахарозы, $t_{p-ра}$			

4. Расчеты

Согласно II закону Рауля: $\Delta t_{\text{зам}} = K C_m$, где

$$C_m = \frac{n_B}{m_{p-ля}} \text{ (моль/кг)}, n_B = \frac{m_B}{M_B}, C_m = \frac{m_B}{M_B \cdot m_{p-ля}}, \Delta t_{зам.} = \frac{K \cdot m_B}{M_B \cdot m_{p-ля}}.$$

Отсюда молярная масса (г/моль) сахарозы, найденная опытным путем:

$$M_{опыт} = \frac{K \cdot m_B}{\Delta t_{зам.} \cdot m_{p-ля}},$$

где $\Delta t_{зам.} = t_0 - t_{p-ра}$ (град), m_B (г), $m_{p-ля}$ (кг), $K_{(H_2O)} = 1,86$ кг·град·моль⁻¹;

Массу вещества m_B и массу растворителя $m_{p-ля}$ найдите, зная массовую долю сахарозы в исследуемом растворе: $\omega = \frac{m_B}{m_B + m_{p-ля}} \cdot 100\%$.

Истинная молярная масса сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ – 342 г/моль.

$$\text{Относительная ошибка } \Delta X_{отн.} = \left| \frac{M_{ист} - M_{опыт}}{M_{ист}} \right| \cdot 100\%.$$

Сделайте вывод по результатам работы.

Работа № 2 . Установление изотоничности раствора хлорида натрия и сыворотки крови по реакции эритроцитов.

Цель работы: Определить, какой из предложенных растворов изотоничен сыворотке крови.

Реактивы и оборудование

- растворы хлорида натрия с массовой долей NaCl 0,85%, 0,7%, 0,5%, 0,3%, эритроцитарная масса, дистиллированная вода;
- градуированные центрифужные пробирки, стеклянная палочка, аптечная пипетка, марлевые салфетки;
- фотоэлектроколориметр, центрифуга.

Ход работы

Приготовить четыре пробирки. Пронумеровать их. В первую налить 10 мл раствора с массовой долей NaCl 0,85% во вторую – 10 мл 0,7%-го раствора NaCl, в третью – 10 мл 0,5%-го раствора NaCl и в четвертую – 10 мл 0,3%-го раствора хлорида натрия.

В каждую из четырех пробирок аптечной пипеткой внести 2 капли эритроцитарной массы. Растворы перемешать стеклянной палочкой (при переходе от раствора к раствору палочку протирать марлевой салфеткой). Через 10 минут содержимое пробирок отцентрифугировать в течение 10 мин. при режиме 1,5–2 тыс. об/мин. Обратить внимание на правильность расположения пробирок в центрифуге. Полученные центрифугаты колориметрировать (см. инструкцию по работе с фотоэлектроколориметром). Значения оптической плотности растворов внести в таблицу:

№ пробирки	Содержимое пробирки	Оптическая плотность, Д
1	10 мл 0,85% р-ра NaCl + 2 капли эритроцитарной массы	
2	10 мл 0,7% р-ра NaCl + 2 капли эритроцитарной массы	
3	10 мл 0,5% р-ра NaCl + 2 капли эритроцитарной массы	
4	10 мл 0,3% р-ра NaCl + 2 капли эритроцитарной массы	

Построить график зависимости между величиной оптической плотности и массовой долей раствора хлорида натрия. Сделайте вывод по результатам работы.

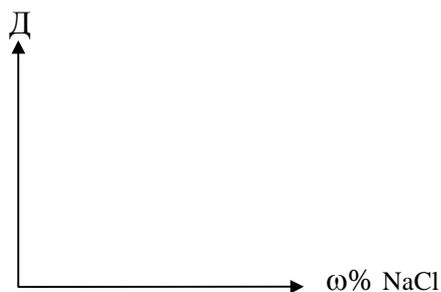


График зависимости между величиной оптической плотности и массовой долей раствора хлорида натрия

Тестовый самоконтроль

1. Укажите правильные утверждения:

- а) давление насыщенного пара над раствором уменьшится при увеличении мольной доли растворителя;
- б) температура кипения жидкостей и их растворов зависит от внешнего давления;
- в) при увеличении числа частиц растворенного нелетучего вещества в единице массы растворителя температура замерзания раствора понизится;
- г) при одинаковых условиях водные растворы нелетучих электролитов и неэлектролитов, имеющие равные моляльности, имеют разные температуры кипения;
- д) при одинаковой температуре водные растворы нелетучих электролитов и неэлектролитов с одинаковой молярной концентрацией имеют одинаковое осмотическое давление.

2. Укажите осмолярность (моль/л) 0,15М раствора хлорида натрия (здесь и в последующих тестах считать кажущуюся степень диссоциации солей равной 1):

- а) 0,1; б) 0,15; в) 0,3; г) 0,45; д) 0,75.

3. Даны 5 водных растворов с моляльностью 0,05 моль/кг. При одинаковых условиях раствор какого из ниже указанных веществ имеет наиболее высокую температуру замерзания:

- а) $MgSO_4$; б) $CaCl_2$; в) $C_6H_{12}O_6$; г) $AlCl_3$; д) $NaCl$?

4. При одинаковых условиях какой из приведенных ниже водных растворов имеет наиболее высокую температуру кипения:

- а) раствор $C_6H_{12}O_6$ с $C_m = 0,5$ моль/кг;
- б) раствор $MgSO_4$ с $C_m = 0,5$ моль/кг;
- в) раствор $C_{12}H_{22}O_{11}$ с $C_m = 1,0$ моль/кг;
- г) раствор $NaCl$ с $C_m = 0,5$ моль/кг;
- д) раствор $CaCl_2$ с $C_m = 0,5$ моль/кг?

5. При одинаковой температуре даны 5 водных растворов с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Какие из этих растворов являются изотоническими по отношению друг к другу:

- а) $CaCl_2$; б) $NaCl$; в) $C_6H_{12}O_6$; г) $MgSO_4$; д) $AlCl_3$?

6. Какие из следующих водных растворов являются изотоническими по отношению к плазме крови (растворы сравниваются при температуре 37°C):

- а) 0,15 М раствор KCl ; б) 5% раствор $C_6H_{12}O_6$;
- в) 0,85% раствор $NaCl$; г) 5% раствор $C_{12}H_{22}O_{11}$;
- д) 0,15 М раствор $CaCl_2$?

8. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, замерзает при температуре $-0,13^{\circ}\text{C}$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли (в %), если температура замерзания воды при тех же условиях равна 0°C .

Ответ: 90%.

9. В равных количествах воды растворено: в одном случае 0,5 моль сахарозы, в другом – 0,2 моль CaCl_2 . Температуры замерзания обоих растворов одинаковы. Определить кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 (в %).

Ответ: 75%.

10. Смесь, содержащая 0,1 г ПАСК (противотуберкулезное средство – парааминосалициловая кислота) и 2 г камфоры плавится при температуре 165°C . Найти молекулярную массу ПАСК, если температура плавления камфоры 178°C , а ее криоскопическая постоянная равна $40 \text{ кг}\cdot\text{град.}/\text{моль}$.

Ответ: 153,85 а.е.м.

11. Температура замерзания кровяной сыворотки равна $-0,56^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте молярную концентрацию солей в крови, условно считая все соли бинарными и полностью распадающимися на ионы по схеме: $\text{KA} \rightarrow \text{K}^+ + \text{A}^-$. Наличие в сыворотке неэлектролитов во внимание не принимать.

Ответ: 0,15 моль/кг.

Эталоны решения задач

Задача 1. При температуре 0°C осмотическое давление 0,05М раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определить кажущуюся степень диссоциации соли.

Дано:
 $t = 0^{\circ}\text{C}$
 $P_{\text{осм}} = 272,6$
 кПа
 $C = 0,05 \text{ моль/л}$
 $\alpha_{\text{каж.}} - ?$

Решение:
 Для растворов электролитов: $P_{\text{осм.}} = iCRT$.

1. Рассчитываем изотонический коэффициент по формуле:

$$i = \frac{P_{\text{осм}}}{C RT} = \frac{272,6}{0,05 \cdot 8,31 \cdot 273} = 2,4.$$

2. Кажущуюся степень диссоциации рассчитываем по формуле:

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

где: $\alpha_{\text{каж}}$ - кажущаяся степень диссоциации, n – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита:



Тогда $\alpha_{\text{каж}} = \frac{2,4-1}{3-1} = 0,7.$

$n = 3.$

Ответ: 0,7 или 70%.

Задача 2. Сколько граммов глюкозы нужно растворить в 270 г воды для **а)** снижения температуры замерзания на 1 градус? **б)** для повышения температуры кипения на 1 градус?

Дано:	Решение:
$m(\text{H}_2\text{O}) = 270 \text{ г} = 0,27 \text{ кг}$	а) $\Delta t_{\text{зам.}} = C_m \cdot K(\text{H}_2\text{O})$, где: C_m – моляльность (моль/кг) $K(\text{H}_2\text{O})$ – криоскопическая константа воды $C_m = n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) / m(\text{H}_2\text{O})$ $n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ Отсюда: $\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}$, тогда
$\Delta t_{\text{зам.}} = 1^\circ$	
$\Delta t_{\text{кип.}} = 1^\circ$	
$K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ (кг} \cdot \text{град./моль)}$	
$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ (кг} \cdot \text{град./моль)}$	
$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$	
а) $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - ?$ б) $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - ?$	

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{K(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1 \cdot 0,27 \cdot 180}{1,86} = 26,15 \text{ г.}$$

б) $\Delta t_{\text{кип.}} = E(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_m$, где: $E(\text{H}_2\text{O})$ – эбулиоскопическая константа воды, $\Delta t_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем

$$\text{Отсюда: } m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\Delta t_{\text{кип.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{E(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1 \cdot 0,27 \cdot 180}{0,52} = 93,54 \text{ г.}$$

Ответ: 26,15 г; 93,54 г.

Задача 3. Раствор, содержащий 1,2 г аспирина $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOCOON}$ в 20 г диоксана, замерзает при температуре $10,43^\circ\text{C}$. Определите криоскопическую константу диоксана. Температура замерзания диоксана равна $12,0^\circ\text{C}$.

Дано:	Решение:
$m(\text{аспирина}) = 1,2 \text{ г}$	Диоксан – растворитель, аспирин – растворенное вещество. 1. $\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам.}}(\text{диоксана}) - t_{\text{зам.}}(\text{раствора}) = 12,00 - 10,43 = 1,57 \text{ град.}$ 2. $\Delta t_{\text{зам.}} = K(\text{диокс.}) \cdot m(\text{асп.}) / m(\text{диокс.}) \cdot M(\text{асп.})$, где $K(\text{диоксана})$ – криоскопическая константа диоксана (кг·град./моль).
$m(\text{диоксана}) = 20,0 \text{ г} = 0,02 \text{ кг}$	
$t_{\text{зам.}}(\text{раствора}) = 10,43^\circ\text{C}$	
$t_{\text{зам.}}(\text{диоксана}) = 12,0^\circ\text{C}$	
$M(\text{аспирина}) = 180 \text{ г/моль}$	
$K(\text{диоксана}) - ?$	

Отсюда:

$$K(\text{диоксана}) = \Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{диоксана}) \cdot M(\text{аспирина}) / m(\text{аспирина}) = 1,57 \cdot 0,02 \cdot 180 / 1,2 = 4,7 \text{ кг} \cdot \text{град./моль.}$$

Ответ: $K(\text{диоксана}) = 4,7 \text{ кг} \cdot \text{град./моль.}$

Задача 4. В 1 мл раствора содержится 10^{18} молекул растворенного неэлектролита. Вычислить осмотическое давление раствора при температуре 298 К.

Дано:	Решение:
$N = 10^{18}$ молекул	Для растворов неэлектролитов: $P_{\text{осм.}} = CRT$, где: C – молярная концентрация (моль/л); R – универсальная газовая постоянная; T – температура (К).
$V(\text{раствора}) = 1 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ л}$	
$T = 298 \text{ К}$	
$P_{\text{осм.}} - ?$	

$$1. n(\text{вещества}) = \frac{N}{N_A} = \frac{10^{18}}{6 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

$$2. C_M = \frac{n(\text{вещества})}{V(\text{раствора})} = \frac{1,66 \cdot 10^{-6}}{10^{-3}} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$3. P_{\text{осм.}} = CRT = 1,66 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 298 = 4,12 \text{ кПа.}$$

Ответ: 4,12 кПа.

Задача 5. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно находиться в 0,5 л раствора глюкозы, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было равно осмотическому давлению раствора глицерина, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?

Дано:
$m(\text{глицерина}) = 9,2 \text{ г}$
$V(\text{раствора глицерина}) = 1 \text{ л}$
$V(\text{раствора глюкозы}) = 0,5 \text{ л}$
$M(\text{глицерина}) = 92 \text{ г/моль}$
$T_1 = T_2$ $P_{\text{осм.1}} = P_{\text{осм.2}}$
$m(\text{глюкозы}) - ?$

Решение:

В растворах неэлектролитов: $P_{\text{осм.}} = CRT$, где:
 C – молярная концентрация (моль/л);
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура (К).

Если при одной и той же температуре $P_{\text{осм.1}} = P_{\text{осм.2}}$, то $C_1 = C_2$, где:

$P_{\text{осм.1}}$ – осмотическое давление раствора глицерина;

$P_{\text{осм.2}}$ – осмотическое давление раствора глюкозы;

C_1 – молярная концентрация глицерина;

C_2 – молярная концентрация глюкозы.

$$1. C_1 = n(\text{глицерина})/V(\text{р-ра глицерина}) = m(\text{гл.})/M(\text{гл.}) \cdot V(\text{р-ра гл.}) = 9,2/92 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$2. C_2 = m(\text{глюкозы}) / M(\text{глюкозы}) \cdot V(\text{раствора глюкозы}) = C_1 = 0,1.$$

$$3. m(\text{глюкозы}) = C_2 \cdot M(\text{глюкозы}) \cdot V(\text{раствора глюкозы}) = 0,1 \cdot 180 \cdot 0,5 = 9 \text{ г.}$$

Ответ: 9 г.

Задача 6. При температуре 315К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

Дано:
$T = 315\text{К}$
$P = 8,2 \text{ кПа}$
$m(H_2O) = 540 \text{ г}$
$m(C_6H_{12}O_6) = 36 \text{ г}$
$\Delta P - ?$

Решение:

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором рассчитывается по формуле: $\Delta P = P_0 - P$, где:
 P_0 – давление насыщенного пара над растворителем;
 P – давление насыщенного пара над раствором.

Вариант решения 1:

Для растворов нелетучих неэлектролитов давление насыщенного пара над раствором равно давлению насыщенного пара над растворителем, умноженному на молярную долю растворителя:

$$P = P_0 \cdot \chi_{\text{р-ля}} = \frac{P_0 \cdot n_{\text{р-ля}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})}$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{540}{18} = 30 \text{ моль}$$

$$n_{\text{в}} = \frac{m(C_6H_{12}O_6)}{M(C_6H_{12}O_6)} = \frac{36}{180} = 0,2 \text{ моль}$$

$$\chi_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{р-ля}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})} = \frac{30}{(30 + 0,2)} = 0,9934$$

$$P = P_0 \cdot \chi_{\text{р-ля}} = 8,2 \cdot 0,9934 = 8,146 \text{ кПа}$$

$$\Delta P = P_0 - P = 8,2 - 8,146 = 0,054 \text{ кПа}$$

Вариант решения 2:

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над растворителем, умноженному на мольную долю растворенного вещества:

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi_{\text{в}} = \frac{P_0 \cdot n_{\text{в}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})}$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{540}{18} = 30 \text{ моль}$$

$$n_{\text{в}} = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{36}{180} = 0,2 \text{ моль}$$

$$\chi_{\text{в}} = \frac{n_{\text{в}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})} = \frac{0,2}{30,2} = 0,006623$$

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi_{\text{в}} = 0,0066232 \cdot 8,2 = 0,054 \text{ кПа}$$

Ответ: 0,054 кПа или 54 Па.

ГЛАВА IV.

Учение о растворах.

Теории растворов слабых и сильных электролитов.

Протонная теория кислот и оснований.

Ионное произведение воды и водородный показатель

Биомедицинская значимость темы

Постоянство концентрации ионов водорода – одна из существенных констант внутренней среды организма. Так, физиологические колебания рН крови и внеклеточной жидкости составляют 7,36–7,44. Сохранение постоянства рН внутренней среды организма имеет первостепенное значение для его жизнедеятельности, так как ионы H^+ оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения, биологическая активность ферментов и гормонов проявляется только в строго определенном интервале рН.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

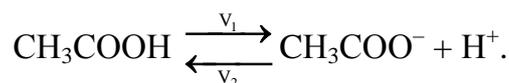
В 1887 г. С. Аррениус создал теорию электролитической диссоциации (ТЭД).

Основные положения

1. Электролиты при растворении или расплавлении распадаются на ионы.
2. В растворе электролитов сольватированные (гидратированные) ионы движутся хаотически. При пропускании через раствор электрического тока катионы двигаются к катоду (–), а анионы – к аноду (+).

3. Диссоциация (ионизация) – процесс обратимый.

Слабые электролиты в растворах диссоциируют не полностью. Например,



Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции $V_1=k_1[\text{CH}_3\text{COOH}]$, а скорость обратной реакции $V_2=k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-]\cdot[\text{H}^+]$. В растворе устанавливается равновесие между процессами диссоциации и ассоциации: $V_1 = V_2$, поэтому константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации (K_d):

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]\cdot[\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d.$$

Здесь в числителе дроби стоят концентрации ионов – продуктов диссоциации, а в знаменателе – концентрация недиссоциированных молекул.

Согласно ТЭД основные характеристики слабого электролита – степень его диссоциации α и константа диссоциации (ионизации) K_d .

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, температуры, присутствия в растворе других ионов и от концентрации.

Константа диссоциации зависит только от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации. Поэтому, для характеристики слабого электролита удобнее пользоваться константой диссоциации. Чем больше K_d , тем лучше данный электролит распадается на ионы, тем сильнее электролит.

Между K_d и α существует взаимосвязь. Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C , а степень его диссоциации в данном растворе через α , то концентрация каждого из ионов будет $C\cdot\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $C(1-\alpha)$. Тогда уравнение константы диссоциации принимает вид: $K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$. Это уравнение – математическое выражение **закона разведения Оствальда**.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала ($\alpha \ll 1$), уравнение закона Оствальда упрощается:

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

где C – концентрация бинарного электролита (моль/л), $V = \frac{1}{C}$ – это разведение (л/моль). Закон разведения Оствальда формулируется следующим образом: **«При разведении (разбавлении) раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается»**.

На практике для характеристики слабого электролита часто используют показатель константы диссоциации pK .

$$pK = -\lg K_d.$$

Чем больше pK , тем слабее электролит.

Теория растворов сильных электролитов

Разработана в 1923 г. П. Дебаем и С. Хюккелем.

Основные положения

1. Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциируют, т.е. степень диссоциации $\alpha = 1$ или 100%. В растворах электролитов ионы взаимодействуют с полярными молекулами растворителя и образуются сольватные оболочки (гидратные оболочки, если растворитель – вода). Гидратные оболочки увеличивают размер ионов и поэтому уменьшается способность иона переносить электрический ток, участвовать в химических реакциях.

2. Ионы взаимодействуют с друг другом и вокруг каждого гидратированного иона возникает «ионная атмосфера» из гидратированных ионов противоположного знака, что тормозит действие каждого иона (рис. 1).

Возникновение гидратных оболочек и ионных атмосфер позволяет говорить лишь о кажущейся степени диссоциации, так как она не соответствует действительной степени распада электролита на ионы. В связи с этим для растворов сильных электролитов вводится величина, называемая активностью (активной концентрацией). Под активностью электролита понимают условную эффективную концентрацию, в соответствии с которой он проявляет себя в химических реакциях, коллигативных свойствах растворов, при переносе электрических зарядов. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением $a = f_a \cdot C$, где C – аналитическая концентрация, моль/л; a – активность электролита, моль/л; f_a – коэффициент активности (величина безразмерная).

$$f_a = \alpha_{\text{кажущаяся}}$$

Коэффициент активности f_a характеризует отклонение некоторых свойств реального раствора сильного электролита с концентрацией C от свойств раствора при бесконечном разведении или идеального раствора, т.е. при отсутствии межйонных взаимодействий. Например, если $f_a = 1$, то движение ионов в растворе свободное, а взаимодействие ионов отсутствует и в этом случае $a = C$, если $f_a < 1$, то возникают электростатические взаимодействия между ионами.

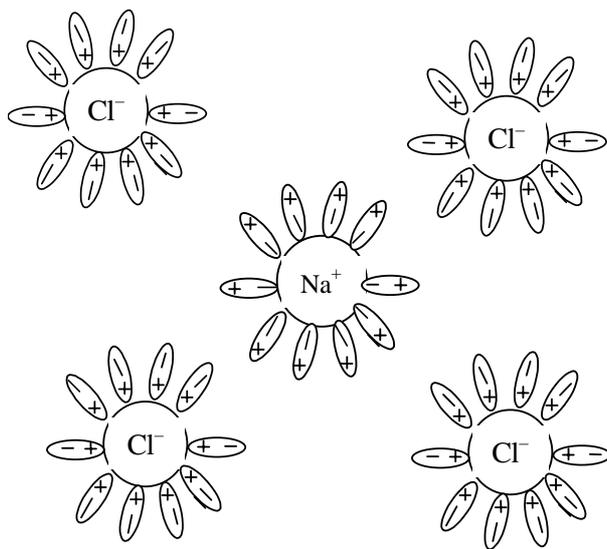


Рис. 1. Схема образования гидратных оболочек и ионных атмосфер в водном растворе NaCl

Коэффициент активности f_a зависит от величины заряда иона, природы растворителя, температуры и концентрации ионов.

Другая количественная характеристика межионных электростатических взаимодействий является ионная сила раствора I : $I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots C_i z_i^2)$, где: C – концентрация данного иона в моль/кг, z – заряд каждого иона.

Между ионной силой раствора I и коэффициентом активности f_a существует взаимосвязь: $\lg f_a = -0,5 z^2 \sqrt{I}$, где z – заряд иона. Чем больше ионная сила раствора и величина заряда ионов, тем меньше коэффициент активности.

Ионная сила плазмы крови человека близка к 0,15 моль/кг.

Протонная (протолитическая) теория кислот и оснований

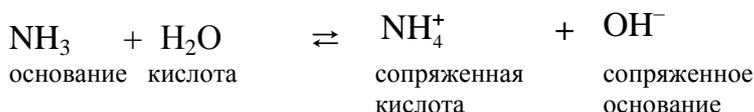
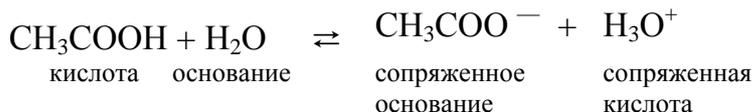
Протонная теория кислот и оснований была разработана в 1923 г. И. Бренстедом и Т. Лоури.

Основные положения

1. Кислоты – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов).

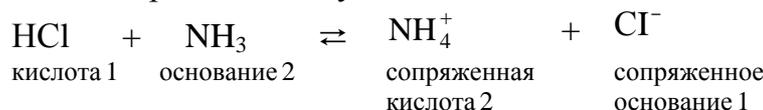
Основания – это нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов).

2. В зависимости от партнера вещество может быть или основанием или кислотой.



Кислота превращается в основание, которое называют сопряженным этой кислоте, основание превращается в сопряженную ему кислоту.

3. Протолитическая реакция — это перенос протона от кислоты к основанию. В любой протолитической реакции имеем две пары: кислота и сопряженное ей основание, основание и сопряженная ему кислота.



4. Протон в водных растворах существует в виде иона гидроксония H_3O^+ .

Классификация кислот

1. Нейтральные кислоты: H_2O , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 и другие.
2. Катионные кислоты: H_3O^+ , NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$.
3. Анионные кислоты: HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .

Классификация оснований

1. Нейтральные основания: H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и другие.
2. Анионные основания: Cl^- , CH_3COO^- , OH^- .
3. Катионные основания: продукты неполного протонирования оснований, например, ион гидразиниум $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$.

Классификация растворителей

Согласно теории, все растворители делятся на **апротонные и протолитические**. Апротонные не содержат протонов и не могут служить донорами протонов. К апротонным растворителям относятся CCl_4 , CS_2 .

Протолитические растворители делятся на три группы:

1. Протогенные: способны отдавать протоны. К ним относятся H_2SO_4 , HNO_3 и др.
2. Протофильные: способны принимать протоны (жидкий аммиак, амины и др.).
3. Амфипротонные: способны принимать и отдавать протоны (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.).

Количественная оценка силы кислот и оснований

Для водных растворов кислот и оснований силу кислот (HA) и оснований (B) устанавливают относительно воды.



О силе кислот и оснований судят по значениям констант диссоциации

$K_{\text{д(кислоты)}}$ и $K_{\text{д(основания)}}$.

$$K_{\text{д(кислоты)}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}; \quad K_{\text{д(основания)}} = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}.$$

Для водных растворов сильных кислот и оснований в выражении констант диссоциации входят не молярные концентрации, а соответствующие активности.

Чем больше значение $K_{\text{д(кислоты)}}$, тем сильнее кислота. Чем больше $K_{\text{д(основания)}}$, тем сильнее основание.

Обычно, на практике приводят не величины $K_{\text{д(кислоты)}}$, $K_{\text{д(основания)}}$, а их логарифмы, взятые с обратным знаком, которые обозначаются $\text{p}K_{\text{д(кислоты)}}$, $\text{p}K_{\text{д(основания)}}$ соответственно: $\text{p}K_{\text{д(кислоты)}} = -\lg K_{\text{д(кислоты)}}$, $\text{p}K_{\text{д(основания)}} = -\lg K_{\text{д(основания)}}$.

Чем больше $\text{p}K_{\text{д(кислоты)}}$, тем слабее кислота, чем меньше $\text{p}K_{\text{д(кислоты)}}$, тем сильнее кислота.

Чем больше $pK_{(\text{основания})}$, тем слабее основание; чем меньше $pK_{(\text{основания})}$, тем сильнее основание.

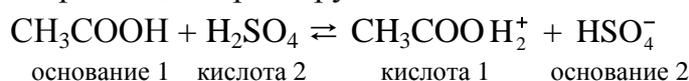
В настоящее время со всей определенностью можно утверждать, что одно и то же вещество в зависимости от растворителя, в котором оно растворено, может быть отнесено к классу сильных или слабых электролитов.

Многосторонние исследования показали, что некоторые вещества, которые ведут себя как кислоты в среде одного растворителя, в другом проявляют себя как основания.

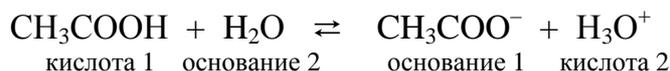
Сила кислоты или основания зависит от сродства молекул растворенного вещества и растворителя к протону и от прочности связи водорода в их молекулах.

Для примера рассмотрим ионизацию уксусной кислоты в разных протолитических растворителях.

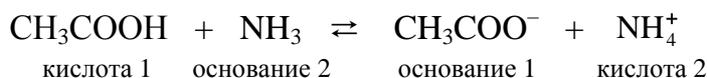
1. В протогенном растворителе (в безводной серной кислоте) CH_3COOH присоединяет протон растворителя, т.е. реагирует как основание:



2. В амфипротонном растворителе (в воде) CH_3COOH частично ионизирует, т.е. реагирует как слабая кислота:



3. Растворение CH_3COOH в протофильном растворителе (в жидком аммиаке) приводит к полной ионизации уксусной кислоты, т.е. CH_3COOH будет проявлять свойства сильной кислоты:



Таким образом, ионизация кислоты или основания представляет собой протолитическую реакцию с растворителем.

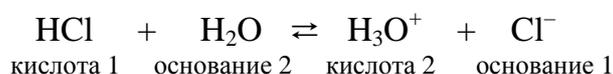
Поэтому, кислотная сила растворенного вещества значительно увеличивается в протофильном (сильноосновном) растворителе. Чем сильнее основные свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые кислоты. Все кислоты становятся одинаково сильными в основных (протофильных) растворителях. Например, в среде жидкого аммиака слабая уксусная кислота становится столь же сильной, как азотная кислота в водном растворе.

Равным образом в протогенных (кислых) растворителях наблюдается сильное влияние растворителя на основания. Чем сильнее кислотные свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые основания. Все основания становятся одинаково сильными в кислых (протогенных) растворителях. Даже уксусная кислота, характеризующаяся кислыми свойствами в водном растворе, проявляет основные свойства в среде безводной серной кислоты.

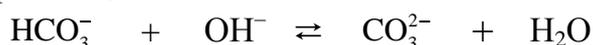
Типы протолитических реакций

Протолитические реакции сопровождаются переносом протона.

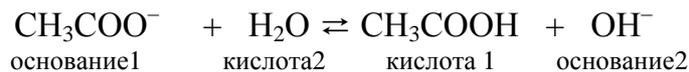
1. Реакция ионизации



2. Реакция нейтрализации

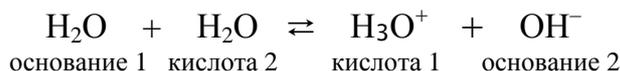


кислота 1 основание 2 основание 1 кислота 2
 3. Реакция гидролиза



Ионное произведение воды и водородный показатель

Вода — очень слабый электролит и диссоциирует незначительно. Диссоциация H_2O – это протолитическая реакция:



или упрощенно: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Константа диссоциации воды при 298 К, определенная методом электрической проводимости, равна:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Вода присутствует в большом избытке, ее концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ может считаться постоянной и составляет 55,6 моль/л (1000 г: 18 г/моль = 55,6 моль). Объединяем две постоянные величины $K_d(\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ в одну, получаем:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}.$$

Величину $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называют ионным произведением воды. Эта величина постоянная при данной температуре. С ростом температуры ионное произведение воды увеличивается.

Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, то это нейтральная среда. Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, т.е. $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, то раствор имеет кислую среду. Если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, т.е. $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, то раствор имеет щелочную среду.

Водородный показатель

На практике использование концентрации водородных ионов $[\text{H}^+]$ для характеристики среды не очень удобно. Поэтому для этой цели используют отрицательный десятичный логарифм активности (концентрации) водородных ионов, называемый **водородным показателем pH среды**:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \text{ или } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

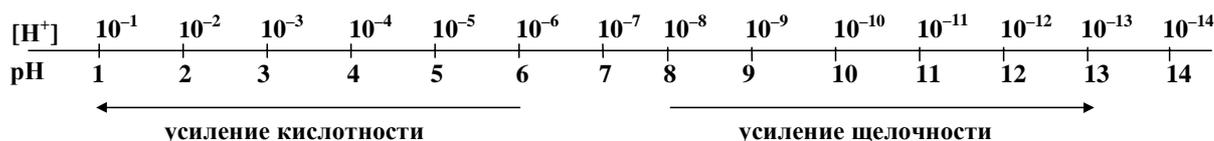
Аналогично гидроксильный показатель $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$ или $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л (кислая среда), то $\text{pH} = 2$, а когда $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ моль/л (щелочная среда), то $\text{pH} = 9$. В нейтральной среде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л и $\text{pH} = 7$. Из этих примеров следует, что:

- если **pH = 7**, то это нейтральная среда;
- если **pH < 7**, то это кислая среда;
- если **pH > 7**, то это щелочная среда.

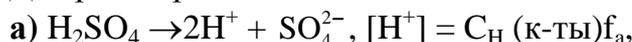
Логарифмируя выражение $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ и проведя математические преобразования, получаем: **pH + pOH = 14.**

Шкала $[H^+]$ и pH



Расчет pH растворов сильных и слабых электролитов

1. Для растворов сильных кислот и оснований:



где C_H – молярная концентрация эквивалента, f_a – коэффициент активности.

Для разбавленных растворов $f_a \approx 1$.

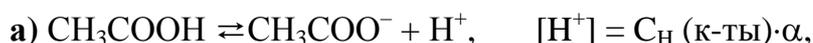
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_H (\text{к-ты}) f_a$$



$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_H (\text{осн.}) f_a$$

$$pH = 14 - pOH$$

2. Для растворов слабых кислот и оснований:



где $C_H (\text{к-ты}) \cdot \alpha$ – количество продиссоциированных молекул слабой кислоты.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_H (\text{к-ты}) \cdot \alpha$$



где $C_H (\text{осн.}) \cdot \alpha$ – количество продиссоциированных молекул слабого основания.

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_H (\text{осн.}) \cdot \alpha$$

$$pH = 14 - pOH$$

Роль ионов водорода в биологических процессах

Биологические жидкости содержат сильные и слабые кислоты: HCl, H_2CO_3 , пировиноградную, молочную кислоты и другие.

Различают три вида кислотности в биологических жидкостях:

1. **Общая кислотность** – это общая концентрация сильных и слабых кислот. Ее обычно определяют методом кислотно-основного титрования.

2. **Активная кислотность** равна активности (концентрации) свободных ионов водорода в растворе. Мерой активной кислотности служит значение pH раствора.

3. **Потенциальная кислотность** равна концентрации непродиссоциированных молекул слабых кислот и рассчитывается по разности значений общей и активной кислотностей.

Любая биологическая жидкость в норме имеет определенное значение активной кислотности, т.е. pH.

Интервал значений pH важнейших биологических жидкостей

Таблица 1.

Желудочный сок	0,9–2,0
Моча	5,0–8,0
Слюна	5,6–7,9
Плазма крови	7,36–7,44
Слезная жидкость	7,6–7,8
Сок поджелудочной железы	8,6–9,0

Целый ряд патологических процессов, протекающих в организме, может приводить к изменению рН некоторых биологических жидкостей. Поэтому определение рН биологических жидкостей (желудочный сок, моча и др.) используются при диагностике и контроле за эффективностью терапии.

Определение реакции среды и знание концентрации ионов H^+ в биожидкостях часто является необходимым в биохимических исследованиях (исследование активности ферментов).

Определение водородного показателя

Колориметрическое определение рН основано на изменении цвета кислотно-основных индикаторов, окраска которых зависит от рН среды. Индикаторы могут быть одноцветными, имеющими окраску только в щелочной среде, а в кислой – бесцветные (фенолфталеин, нитрофенолы), и двухцветными, имеющими различную окраску в кислой и щелочной средах (метилоранж, феноловый красный и др.).

Каждый индикатор характеризуется **показателем титрования и интервалом (зоной) перехода окраски.**

Показатель титрования pT – это значение рН в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора.

Интервалом перехода окраски индикатора называется интервал значений рН (ΔpH), в пределах которого происходит различимое глазом изменение окраски индикатора. Граница интервала перехода приблизительно равна $pT_{\text{индикатора}} \pm 1$. При определении рН раствора можно использовать только тот индикатор, в интервал перехода окраски которого входит рН исследуемого раствора.

Кислотно-основные индикаторы

Таблица 2.

Индикатор	$pT_{\text{инд.}}$	Интервал перехода окраски		
		окраска I	ΔpH	окраска II
Метиловый оранжевый	3,7	красная	3,1–4,4	желтая
Метиловый красный	5,7	красная	4,2–6,3	желтая
Лакмус	7,0	красная	5,0–8,0	синяя
Фенолфталеин	9,2	бесцветная	8,2–10,0	малиновая

Обычно вначале определяют приблизительное значение рН с помощью универсального индикатора. Универсальный индикатор – это смесь нескольких индикаторов с различными, но примыкающими друг к другу интервалами перехода окраски, охватывающими шкалу рН от 1 до 14, причем эта смесь индикаторов имеет определенную окраску при тех или иных значениях рН. Универсальная индикаторная бумага – это фильтровальная бумага, пропитанная универсальным индикатором. К ней прилагается цветная шкала со значениями рН для каждой окраски. **Точность определения не превышает 0,5 ед. рН.** По приблизительному значению рН подбирают индикатор для более точного определения.

Потенциометрическое (ионометрическое) определение рН основано на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванической цепи, составленной из индикаторного полуэлемента (электрода определения), потенциал которого зависит от рН среды (стеклянный, водородный, хингидронный) и электрода сравнения (хлорсеребряного, каломельного), имеющего постоянный потенциал. Измерительная шкала иономера (рН-метра) градуирована как в милливольтгах, так и в ед. рН. **Точность опре-**

деления до 0,01 ед. рН. Можно использовать для определения рН мутных и окрашенных жидкостей.

Основные вопросы темы

1. Теория растворов слабых электролитов. Основные характеристики слабого электролита α , K_d , pK .
2. Теория растворов сильных электролитов. Основные характеристики сильного электролита a , f_a , I .
3. Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований.
4. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН.
5. Расчет рН растворов сильных и слабых кислот и оснований.
6. Определение водородного показателя.
7. Роль ионов водорода в биологических процессах.

Экспериментальные работы

Работа № 1. Определение активной кислотности биологических жидкостей.

Цель работы: научиться определять активную кислотность жидкостей колориметрическим и потенциометрическим методами.

Приборы и реактивы: исследуемые растворы № 1 и № 2; два стаканчика ёмкостью 50 мл; стеклянная палочка; универсальная индикаторная бумага; иономер универсальный ЭВ-74 или иономер лабораторный И-176; дистиллированная вода; фильтровальная бумага.

Ход выполнения работы

Задание 1. Определение рН растворов № 1 и № 2 с помощью универсального индикатора.

Чистую стеклянную палочку опустите в исследуемый раствор и прикоснитесь ею к полоске индикатора. Сравните окраску влажного участка индикаторной бумаги с колориметрической шкалой рН. Определите рН исследуемого раствора и запишите его значение в таблицу результатов опыта. После определения рН раствора № 1 стеклянную палочку вымойте, протрите куском фильтровальной бумаги и сделайте определение рН раствора № 2. Занесите полученные результаты определения в таблицу.

Задание 2. Определение рН растворов № 1 и № 2 с помощью иономера.

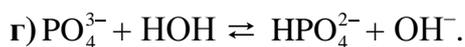
Перед началом работы ознакомьтесь с инструкцией к прибору. Исследуемый раствор налейте в чистый стаканчик, опустите электроды в раствор на 1,5 см. Дальнейший порядок выполнения работы описан в «Инструкции по эксплуатации иономера». Перед определением рН второго раствора электроды следует осторожно промыть дистиллированной водой и капли воды с электродов убрать фильтровальной бумагой. Полученные результаты занесите в таблицу и рассчитайте активную кислотность растворов по формуле: $[H^+] = 10^{-pH}$.

№ раствора	рН по универсальному индикатору	рН по иономеру	$[H^+]$, моль/л
1			
2			

- 1) Сделайте вывод о характере среды в исследуемых растворах. Сравните $[H^+]$ в обоих растворах.
- 2) Сравните точность обоих методов.

Тестовый самоконтроль

- 1. Как изменится константа диссоциации уксусной кислоты при разбавлении раствора в 4 раза:**
 - а) увеличится в 2 раза;
 - б) уменьшится в 2 раза;
 - в) не изменится;
 - г) уменьшится в 4 раза?
- 2. По значениям рК кислот при 25°C определите, в 0,1 М растворе какой из них концентрация Н⁺-ионов наименьшая:**
 - а) муравьиная, рК = 3,75;
 - б) уксусная, рК = 4,75;
 - в) щавелевоуксусная, рК = 2,6;
 - г) молочная, рК = 3,9?
- 3. Выберите правильные утверждения: степень диссоциации слабого основания в растворе**
 - а) зависит от природы слабого основания и растворителя;
 - б) уменьшится при увеличении температуры;
 - в) уменьшится при увеличении концентрации основания;
 - г) увеличится при добавлении в раствор гидроксида натрия.
- 4. Как изменится степень диссоциации пропионовой кислоты при разбавлении раствора в 4 раза:**
 - а) увеличится в 2 раза;
 - б) не изменится;
 - в) уменьшится в 2 раза;
 - г) увеличится в 4 раза?
- 5. Какие из утверждений, характеризующих ионную силу раствора, верны:**
 - а) ионная сила – мера межйонных электростатических взаимодействий в растворах электролитов;
 - б) при увеличении ионной силы раствора величина коэффициента активности ионов в растворе увеличится;
 - в) в 0,1 М растворе NaCl ионная сила меньше, чем в 0,1 М растворе MgSO₄;
 - г) ионная сила физиологического раствора равна 0,15 моль/кг.
- 6. Выберите правильные утверждения: коэффициент активности ионов в растворе**
 - а) показывает меру отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора;
 - б) зависит от ионной силы раствора;
 - в) тем меньше, чем больше заряд иона;
 - г) тем больше, чем больше концентрация электролита в растворе.
- 7. Коэффициент активности ионов в растворе HCl уменьшится при:**
 - а) добавлении NaCl;
 - б) разбавлении раствора;
 - в) понижении температуры;
 - г) повышении температуры.
- 8. С точки зрения протолитической теории кислот и оснований определите, в какой реакции вода выступает в роли основания:**
 - а) $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
 - б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
 - в) $\text{RNH}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons [\text{RNH}_3]^+ + \text{OH}^-$;



9. В 10 л раствора содержится 3,7 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чему равен pH этого раствора (здесь и в последующих расчетных тестах считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К):
а) 1; б) 2; в) 12; г) 13?
10. 100 мл 0,01 М раствора NaOH разбавили водой до 10 литров. Чему равен pH полученного раствора:
а) 10; б) 13; в) 1; г) 4?
11. На титрование 5 мл раствора H_2SO_4 израсходовали 4,10 мл 0,1020 М раствора NaOH . Чему равен pH раствора кислоты:
а) 1,38; б) 2,0; в) 2,08; г) 1,08?
12. Активная кислотность желудочного сока равна 0,04 моль/л. Чему равен pH этой жидкости:
а) 1,4; б) 1,8; в) 2,6; г) 4,0?
13. рОН сока поджелудочной железы равен 5,4. Чему равна активная кислотность (моль/л) этой жидкости:
а) $2,51 \cdot 10^{-9}$; б) $10^{8,6}$; в) $4,0 \cdot 10^{-6}$; г) 5,4?
14. В каких пределах изменяется pH сока поджелудочной железы в организме здорового человека:
а) 5,0–8,0; б) 0,9–2,0; в) 8,6–9,0; г) 7,36–7,44?
15. По значению pH биологической жидкости можно определить:
а) активную кислотность;
б) потенциальную кислотность;
в) общую кислотность;
г) концентрацию H^+ -ионов.

Задачи

1. Вычислить pH и рОН раствора серной кислоты, если в 1 л раствора содержится 0,049 г H_2SO_4 (фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $1/2$)*. Ответ: pH = 3, рОН = 11.
2. Вычислить pH 0,001 М раствора уксусной кислоты, если степень диссоциации ее равна 0,134. Ответ: pH = 3,87.
3. Как изменится pH среды при добавлении 30 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия к 300 мл воды? Ответ: увеличится на 5,26 единиц pH.
4. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови больше, чем в спинномозговой жидкости? (pH (крови) = 7,36, pH (спинномозговой жидкости) = 7,53). Ответ: приблизительно в 1,5 раза.

* **Примечание:** при решении задач считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К.

Эталоны решения задач

Задача 1. Вычислить $[H^+]$ и pH раствора 0,003 М HCl при температуре 298 К.

<p style="text-align: center;">Дано:</p> $C_M(\text{HCl}) = 0,003 \text{ моль/л}$	<p style="text-align: center;">Решение:</p> <p>Соляная кислота – сильный электролит, который в водном растворе практически полностью диссоциирует на ионы. Так как концентрация HCl мала, то коэффициент активности (f_a) приблизительно равен 1, а активность (a) равна концентрации. Тогда, активность ионов водорода ($a(H^+)$ или $[H^+]$) равна: $[H^+] = C_H(\text{HCl})$</p>
<hr/> <p>pH – ? $[H^+] – ?$</p>	

1. Определяем $[H^+]$: $[H^+] = C_M(\text{HCl}) = 0,003$; $C_M(\text{HCl}) = C_H(\text{HCl})$

2. Определяем pH: $\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 0,003 = 2,52$.

Ответ: $[H^+] = 0,003 \text{ моль/л}$; $\text{pH} = 2,52$.

Задача 2. Вычислить pH 0,01 М раствора NH_4OH при температуре 298 К, если степень диссоциации гидроксида аммония равна 0,042.

<p style="text-align: center;">Дано:</p> $C_M(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 \text{ моль/л}$ $\alpha = 0,042$	<p style="text-align: center;">Решение:</p> $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
<hr/> <p>pH – ?</p>	

1. В разбавленном растворе слабого электролита активность гидроксид-ионов равна:
 $[\text{OH}^-] = C_H \cdot \alpha = 0,01 \cdot 0,042 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $C_H(\text{NH}_4\text{OH}) = C_M(\text{NH}_4\text{OH})$.

2. $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,38$.

3. $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,38 = 10,62$.

Ответ: $\text{pH} = 10,62$.

Задача 3. Вычислить степень диссоциации молочной кислоты, $[H^+]$ и pH 0,1 М раствора молочной кислоты при температуре 298 К, если константа диссоциации молочной кислоты (K_d) равна $1,38 \cdot 10^{-4}$.

<p style="text-align: center;">Дано:</p> $C_M(\text{кислоты}) = 0,1 \text{ моль/л}$ $K_d(\text{кислоты}) = 1,38 \cdot 10^{-4}$	<p style="text-align: center;">Решение:</p> <p>Молочная кислота – слабая одноосновная кислота и диссоциирует по схеме:</p> $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^- + \text{H}^+$
<hr/> <p>$\alpha – ?$ $[H^+] – ?$ $\text{pH} – ?$</p>	

1. Определяем степень диссоциации:

Для разбавленных растворов слабых бинарных электролитов применима формула:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (\text{Упрощенное выражение закона разбавления Оствальда}).$$

Тогда, $\alpha = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{13,8 \cdot 10^{-4}} = 3,7 \cdot 10^{-2} = 0,037$.

2. Определяем $[H^+]$: $[H^+] = C_H \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,031 = 0,0037 \text{ моль/л}$;

$$C_M(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}) = C_H(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}).$$

3. Определяем pH: $\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 0,0037 = 2,43$.

Ответ: $\alpha = 0,037$, $[H^+] = 0,0037 \text{ моль/л}$, $\text{pH} = 2,43$.

Задача 4. Вычислите степень диссоциации и концентрацию уксусной кислоты, а также концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты, рН которого равен 3,87. Константа диссоциации уксусной кислоты при температуре 298 К равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Дано:
рН = 3,87
$K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$
$[H^+] - ? \quad C_M - ? \quad \alpha - ?$

Решение:

1. Определяем $[H^+]$: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,87} = 0,000135$

2. Определяем C_M : Уксусная кислота диссоциирует по схеме:



Константа диссоциации выражается отношением: $K_d = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

$[H^+] = [CH_3COO^-]$, а $[CH_3COOH]$ в разбавленном растворе слабого бинарного электролита можно принять равной C_M . Тогда: $K_d = \frac{[H^+]^2}{C_M}$.

Отсюда: $C_M = \frac{[H^+]^2}{K_d} = \frac{(1,35 \cdot 10^{-4})^2}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 0,00104$.

3. Определяем α : Для разбавленных растворов слабых бинарных электролитов при-

менима формула: $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,00104}} = 0,13$.

Ответ: $[H^+] = 0,000135$ моль/л; $C_M = 0,00104$ моль/л; $\alpha = 0,13$.

ГЛАВА V.

Учение о растворах. Буферные растворы

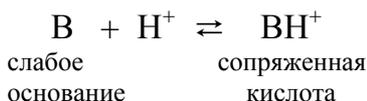
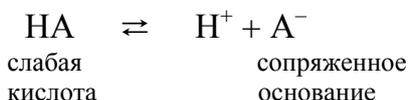
Биомедицинская значимость темы

В процессе жизнедеятельности в организм поступают извне, а также образуются в результате метаболизма продукты, имеющие как кислый, так и основной характер, однако в норме они не изменяют рН внутренней среды благодаря защитным механизмам, регулирующим кислотно-основное равновесие. Различают физиологические и физико-химические механизмы регуляции кислотно-основного равновесия в организме.

В основе физиологических механизмов регуляции этого равновесия лежат процессы метаболизма, дыхания и мочевыделения, которые изучаются в курсах биохимии, нормальной и патологической физиологии. В основе физико-химических механизмов лежит поддержание постоянства рН внутренней среды буферными системами организма, которые представлены буферными системами крови, клеток и внеклеточных пространств тканей.

Буферные растворы – это растворы, величина рН которых мало изменяется при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении.

С точки зрения протонной теории простейший буферный раствор состоит из слабой кислоты и сопряженного ей основания или слабого основания и его сопряженной кислоты. В этом случае буферное действие растворов характеризуется наличием кислотно-основного равновесия:



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

Классификация буферных систем

1. **Кислотные.** Состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты. Например, ацетатная буферная система ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), гидрокарбонатная буферная система ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

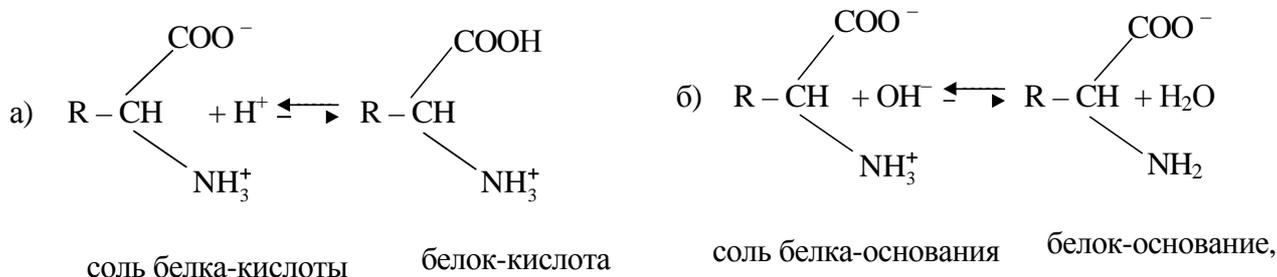
2. **Основные.** Состоят из слабого основания и его соли. Например, аммиачная буферная система ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

3. **Солевые.** Состоят из кислой и средней соли или двух кислых солей. Например, карбонатная буферная система ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), фосфатная буферная система ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$).

4. **Аминокислотные и белковые.** Если суммарный заряд молекулы аминокислоты или белка равен нулю (изоэлектрическое состояние), то растворы этих соединений не являются буферными. Их буферное действие начинает проявляться тогда, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из изоэлектрического состояния в форму «белок–кислота» или соответственно в форму «белок–основание», образуется смесь двух форм белка:

а) слабая «белок–кислота» + соль этой слабой кислоты;

б) слабое «белок–основание» + соль этого слабого основания:

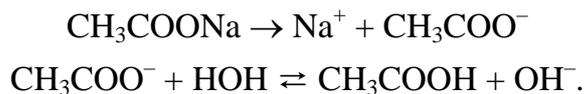


где R – макромолекулярный остаток белка.

Расчет рН буферных систем

Для расчета рН в буферном растворе на примере ацетатного буфера рассмотрим процессы, в нем протекающие, и их влияние друг на друга.

Ацетат натрия практически полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:



Уксусная кислота, также входящая в буфер, диссоциирует лишь в незначительной степени:



Слабая диссоциация CH_3COOH еще более подавляется в присутствии CH_3COONa , поэтому концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты принимаем практически равной ее начальной концентрации:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}].$$

С другой стороны, гидролиз соли также подавлен наличием в растворе кислоты. Поэтому можно считать, что концентрация ацетат-ионов в буферной смеси практически равна исходной концентрации соли без учета концентрации ацетат-ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{соль}].$$

Согласно закону действующих масс, равновесие между продуктами диссоциации уксусной кислоты и недиссоциированными молекулами подчиняется уравнению:

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

Подставив общую концентрацию кислоты и соли в уравнение константы диссоциации, получим:

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]},$$

отсюда для кислотных буферных систем: $\text{pH} = \text{p}K_{(\text{кислоты})} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$. Это уравнение называют **уравнением Гендерсона-Гассельбаха**.

После аналогичного вывода для **основных буферных систем**:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{(\text{основания})} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]}, \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{(\text{основания})} - \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]},$$

где $\text{p}K_{(\text{кислоты})}$, $\text{p}K_{(\text{основания})}$ – отрицательный десятичный логарифм константы электролитической диссоциации слабой кислоты, слабого основания, $[\text{соль}]$ – концентрация соли, $[\text{кислота}]$ – концентрация кислоты, $[\text{основание}]$ – концентрация основания.

Из этих уравнений видно, что **pH кислотной (основной) буферной системы зависит от природы слабого электролита ($\text{p}K_{(\text{кислоты})}$, $\text{p}K_{(\text{основания})}$) и от соотношения концентраций соли и кислоты (основания).**

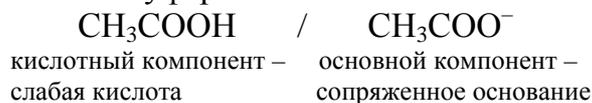
Следует отметить, что буферные системы эффективно поддерживают pH в диапазоне: $\text{p}K_{(\text{кислоты})} \pm 1$ для кислотных систем, $14 - (\text{p}K_{(\text{основания})} \pm 1)$ для основных систем.

Механизм действия буферных систем

1. **Разбавление.** При разбавлении водой происходит уменьшение концентрации обоих компонентов в буферной системе в одинаковой степени, поэтому величина их соотношения не изменится. $\text{p}K_{(\text{кислоты})}$ и $\text{p}K_{(\text{основания})}$ являются постоянными при данной температуре и не зависят от разбавления. Действительно, одновременное понижение концентраций кислоты и соли в ацетатной буферной системе от 0,1 М до 0,001 М при разбавлении водой изменяет pH буферного раствора с 4,63 до 4,73 (это

ничтожное изменение рН при разбавлении буферного раствора в 100 раз обусловлено некоторым изменением коэффициента активности соли). Следовательно, **разбавление** в конечном итоге **мало изменяет рН буферных систем**.

2. **Добавление кислот и оснований.** При добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований рН буферных систем изменяется незначительно. Например, рассмотрим ацетатный буфер:



а) При добавлении к ацетатному буферу небольшого количества HCl, происходит взаимодействие ионов H^+ с основным компонентом буферного раствора:

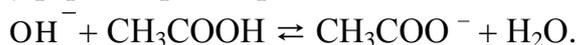


Степень диссоциации CH_3COOH мала и концентрация $[\text{H}^+]$ практически не меняется. рН буферного раствора уменьшится, но незначительно.

Таким образом, если к ацетатному буферу добавить X моль/л HCl, то уравнение для расчета рН буферной системы принимает вид:

$$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{кислоты})} + \lg \frac{[\text{соль}] - X}{[\text{кислота}] + X};$$

б) При добавлении небольшого количества NaOH, OH^- -ионы нейтрализуются кислотным компонентом буферного раствора:



В результате этого, добавленное сильное основание заменяется эквивалентным количеством слабого сопряженного основания (CH_3COO^-), которое в меньшей степени влияет на реакцию среды. рН буферного раствора увеличивается, но незначительно.

Таким образом, если к ацетатному буферу добавить Y моль/л NaOH, то уравнение для расчета рН буферной системы принимает вид:

$$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{кислоты})} + \lg \frac{[\text{соль}] + Y}{[\text{кислота}] - Y}.$$

Буферная емкость

Способность буферного раствора сохранять значение рН при добавлении сильной кислоты или щелочи приблизительно на постоянном уровне характеризует буферную емкость.

Буферная емкость (В) – это число молей эквивалента сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сменить его рН на единицу.

Буферная емкость системы определяется по отношению к добавляемым кислоте ($V_{\text{кисл.}}$) или основанию (щелочи) ($V_{\text{осн.}}$) и рассчитывается по формулам:

$$V_{\text{кисл.}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})}, \quad V_{\text{осн.}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})},$$

где $V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ – объемы добавленных кислоты или щелочи, л., $C_{\text{H}}(\text{HA})$, $C_{\text{H}}(\text{B})$ – молярные концентрации эквивалента соответственно кислоты и щелочи, $V(\text{б.р.})$ – объем исходного буферного раствора, л., pH_0 , pH – значения рН буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи, $|\text{pH} - \text{pH}_0|$ – разность рН по модулю.

Буферная емкость по отношению к кислоте ($V_{\text{кисл.}}$) определяется концентрацией (количеством эквивалентов) компонента с основными свойствами; буферная емкость по отношению к основанию ($V_{\text{осн.}}$) определяется концентрацией (количеством эквивалентов) компонента с кислотными свойствами в буферном растворе.

Максимальная буферная емкость при добавлении сильных кислот и оснований достигается при соотношении компонентов буферного раствора равном единице, когда $\text{pH} = \text{pK}$, при этом $V_{\text{осн.}} = V_{\text{кисл.}}$ (рис. 1).

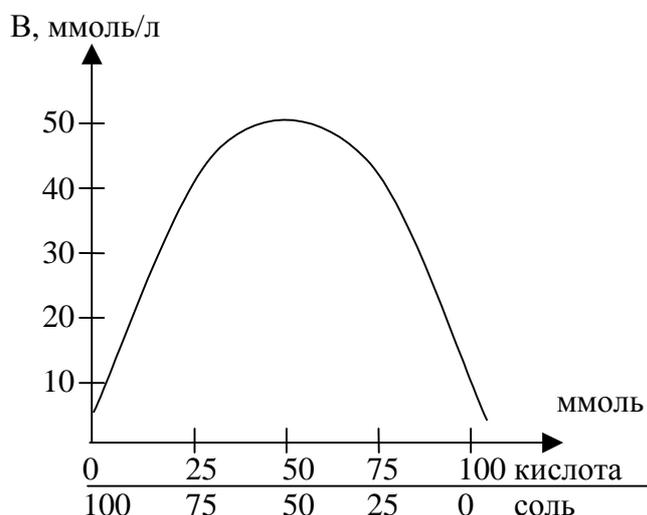


Рис. 1. Изменение буферной емкости в зависимости от величины отношения $[\text{соль}]/[\text{кислота}]$.

Поэтому, применение любой буферной смеси ограничено определенной областью pH (областью буферирования), а именно:

$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{кислоты})} \pm 1$ для кислотных систем, или

$\text{pH} = 14 - (\text{pK}_{(\text{основания})} \pm 1)$ для основных систем.

Буферная емкость зависит не только от отношения концентраций компонентов буферного раствора, но и от общей концентрации буферной смеси.

Пусть, например, даны два буферных раствора, один из которых содержит по 100, а другой – по 10 миллимолей уксусной кислоты и ацетата натрия. Сравним, как изменяются их pH при добавлении к 1 л каждого раствора 5 миллимолей соляной кислоты.

Добавляемая кислота вступит в реакцию с ацетатом натрия, и это отношение в первом растворе станет равным 0,9, а во втором – 0,33. В итоге у первого раствора отношение соль/кислота и, следовательно, величина pH изменились меньше. Отсюда видно, что первый буферный раствор обладает большей буферной емкостью.

Таким образом, **буферная емкость в основном зависит от соотношения концентраций компонентов и их абсолютных концентраций, а, следовательно, от разбавления.**

Буферные системы организма

Главный источник ионов водорода в организме – углекислый газ, образующийся в результате метаболизма (обмена веществ) ≈ 15000 ммоль/сутки.

Гидратация углекислого газа приводит к образованию угольной кислоты:



В меньшей степени количество ионов H^+ (30–80 ммоль/сутки) обусловлено поступлением в организм, а также образованием в нем таких кислот, как серной (в результате обмена серосодержащих аминокислот), фосфорной (при метаболизме фосфорсодержащих соединений), органических кислот, образующихся при неполном окислении липидов и углеводов.

Организм освобождается от кислот благодаря процессам дыхания и мочевыделения, т.е. в нем существует взаимосвязь между метаболическими процессами и газообменом. В оценке кислотно-основного состояния организма важно не только определение значения рН, но и характеристика механизмов, обеспечивающих регуляцию этого параметра.

Если бы в организме не было немедленных буферных механизмов и респираторной (дыхательной) компенсации, то тогда даже обычные, ежедневные нагрузки кислотами сопровождались бы значительными колебаниями величины рН.

Постоянство рН жидких сред поддерживается в живых организмах буферными системами. Главные из них – гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Действие всех буферных систем в организме взаимосвязано, что обеспечивает биологическим жидкостям постоянное значение рН. В организме человека и животных буферные системы находятся в крови (плазме и эритроцитах), в клетках и межклеточных пространствах других тканей.

Буферные системы крови представлены буферными системами плазмы крови и буферными системами эритроцитов. **Буферные системы плазмы – гидрокарбонатная, белковая и фосфатная**, роль последней незначительна. На их долю приходится $\approx 44\%$ буферной емкости крови. **Буферные системы эритроцитов – гемоглобиновая, гидрокарбонатная, система органических фосфатов (фосфатная)**. На их долю приходится $\approx 56\%$ буферной емкости крови.

Буферная емкость отдельных буферов крови

Таблица 1.

Название буферной системы	% относительной буферной емкости
Гемоглобин и оксигемоглобин	35%
Органические фосфаты	3%
Неорганические фосфаты	2%
Белки плазмы	7%
Гидрокарбонат плазмы	35%
Гидрокарбонат эритроцитов	18%

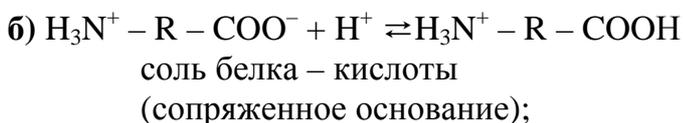
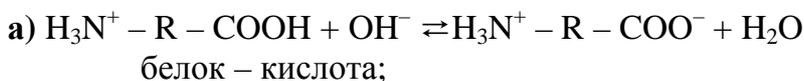
Наиболее важным буфером организма является гидрокарбонатная буферная система, обеспечивающая около 55% буферной емкости крови. Более того, эта система занимает центральное положение среди всех других важных механизмов гомеостаза ионов водорода, включая гемоглобиновую буферную систему (которая обеспечивает 35% буферной емкости крови), а также секрецию ионов водорода в почках. Непосредственно измерить очень низкую концентрацию угольной кислоты в крови практически невозможно. При равновесии с растворенным CO_2 в уравнение вместо $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ вводят $[\text{CO}_2]$. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха принимает следующий вид:

основание

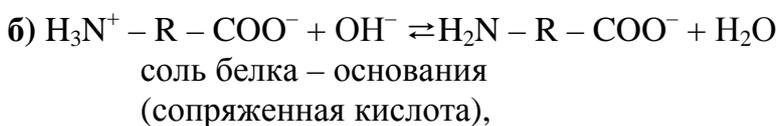
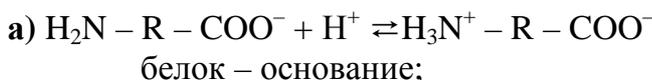
сопр. кислота

Белковые буферные системы – амфолитные, т.к. в их состав входят α-аминокислоты, содержащие группы с кислотными свойствами (–COOH и –NH₃⁺) и основными свойствами (–COO[–] и –NH₂). Механизм действия такой буферной системы можно представить следующим образом:

кислотная буферная система



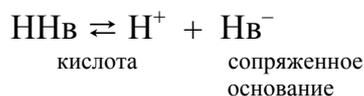
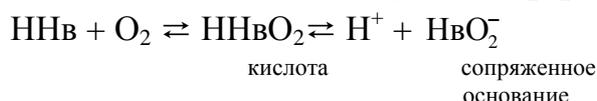
основная буферная система



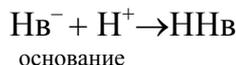
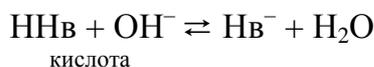
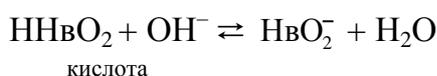
где R – макромолекулярный остаток белка.

Роль белков плазмы крови в гомеостазе ионов водорода весьма мала.

Гемоглибиновая буферная система находится только в эритроцитах. Механизм ее действия связан с присоединением и отдачей кислорода. В связи с этим гемоглобин (Hb) имеет окисленную HbO₂ и восстановленную Hb формы.



Механизм действия основан на реакциях:



Из представленных выше схематических реакций видно, что добавление сильной кислоты или сильной щелочи вызывает защитную реакцию буферной системы по сохранению постоянного значения pH среды, что объясняется связыванием добавляемых H⁺ и OH[–] и образованием малодиссоциирующих электролитов.

Гемоглибиновая буферная система в организме эффективно функционирует только в сочетании с гидрокарбонатной системой. Поскольку аэробные процессы обмена веществ в эритроцитах почти не происходят, они вырабатывают относительно мало CO₂. В соответствии с концентрационным градиентом из плазмы крови CO₂ диффундирует в эритроциты, где фермент карбоангидраза катализирует ее взаимодействие с водой, приводящее к образованию угольной кислоты. По мере диссо-

циации H_2CO_3 освобождающиеся ионы H^+ в основном взаимодействуют с гемоглобином, как буферной системой. В эритроцитах увеличивается концентрация гидрокарбонат-ионов, которые диффундируют во внеклеточную жидкость в соответствии с концентрационным градиентом.

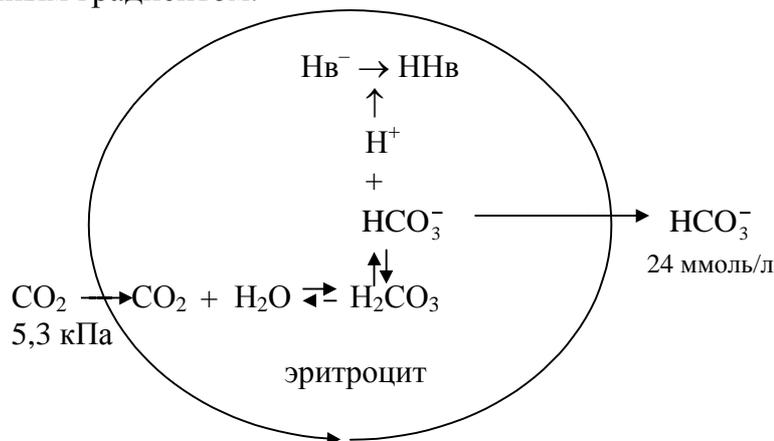


Рис. 2. Образование гидрокарбонатов в эритроцитах

Таким образом, большая часть CO_2 , поступившего в кровь, появляется в плазме совсем не в виде кислоты, а как гидрокарбонат-ионы. Именно присутствие в эритроцитах гемоглобиновой буферной системы и карбоангидразы дает возможность эритроцитам проделать этот фокус.

Действия всех буферных систем организма взаимосвязаны. Поступившие извне или образовавшиеся в процессе обмена веществ H^+ ионы связываются в слабо диссоциирующие соединения, поэтому в жидкостях организма содержится значительно меньше свободных ионов H^+ , чем поступает туда.

Однако при заболеваниях органов системы дыхания, кровообращения, печени, почек, при отравлениях, голодании, ожоговой болезни, неукротимой рвоте, изнуряющих поносах и т.д. может иметь место нарушение кислотно-основного равновесия. Оно может сопровождаться либо увеличением концентрации ионов водорода в жидкостях организма и такое состояние получило название **ацидоза**, либо уменьшением концентрации ионов водорода, и такое состояние получило название **алкалоза**.

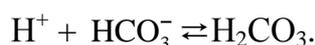
Схема защиты против ацидоза



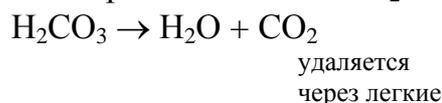
Ацидоз встречается чаще, так как в организме при распаде многих веществ образуются кислоты. Как указывалось выше, буферные системы крови и почки стабилизируют pH крови и тем самым всей внутренней среды организма.

Разберем более подробно механизм защиты против ацидоза.

Появившийся ион водорода при ацидозе нейтрализуется гидрокарбонат-ионом буферной системы крови с образованием слабо диссоциирующей угольной кислоты:



Избыточное количество последней расщепляется до H_2O и CO_2 .



Удаление CO_2 через легкие означает замещение ионов водорода молекулами воды за счет гидрокарбонат-ионов, что истощает буферную систему, однако в почках вырабатывается новое количество гидрокарбонат-ионов.

Основные вопросы темы

1. Буферные системы, их классификация.
2. Расчет рН кислотных и основных буферных растворов.
3. Механизм действия буферных систем.
4. Буферная емкость.
5. Основные буферные системы организма. Ацидоз. Алкалоз.
6. Гидрокарбонатная буферная система, механизм действия.
7. Гемоглобиновая буферная система, механизм действия.
8. Фосфатная буферная система, механизм действия.
9. Белковая буферная система, механизм действия.

Экспериментальные работы

Работа № 1. Приготовление буферных растворов и исследование механизма буферного действия.

Цель работы: научиться готовить буферные растворы, рассчитывать рН, изучить механизм буферного действия при добавлении воды или небольшого количества кислоты.

Оборудование и реактивы:

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

Ход выполнения работы

Задание 1. Приготовить растворы по прилагаемой схеме, рассчитать рН по уравнению: $\text{pH} = \text{pK}(\text{кислоты}) + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$; $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л и определить опытным путем. Полученные данные занести в таблицу 1.

Таблица 1.

Номер раствора	1	2	3
Число мл 0,1 М раствора CH_3COOH	9	5	1
Число мл 0,1 М раствора CH_3COONa	1	5	9
рН вычисленный			
рН экспериментальный			

Определение рН раствора опытным путем

Полоску универсальной индикаторной бумаги поместите на листок фильтровальной бумаги. Приготовленный в пробирке раствор тщательно перемешайте и нане-

сите с помощью чистой стеклянной палочки на полоску индикаторной бумаги, сравните окраску со шкалой рН. Значение рН запишите в таблицу.

Задание 2. Проверить буферное действие растворов.

а) Влияние разбавления. В две пробирки налейте по 2 мл буферного раствора № 2, затем в первую добавьте 2 мл, а во вторую – 4 мл воды. Растворы перемешайте и определите рН с помощью универсального индикатора. Результаты занесите в табл. 2а.

Таблица 2а.

	Исходный раствор № 2	2 мл раствора № 2 + 2 мл воды	2 мл раствора № 2 + 4 мл воды
рН			

б) Влияние добавления кислоты. Налейте в одну пробирку 2 мл буферного раствора № 3, а в другую – 2 мл воды и определите рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Затем добавьте в обе пробирки по 2 капли 0,1 М раствора HCl, тщательно перемешайте и снова определите рН. Результаты занесите в табл. 2б.

Таблица 2б.

Системы	Исходное значение рН	рН после добавления 2 капель 0,1 М HCl
Буферный раствор № 3		
H ₂ O		

В выводах объясните причины наблюдаемых изменений или их отсутствие в опытах а) и б), укажите факторы, влияющие на рН буферного раствора.

Работа № 2. Определение буферной емкости.

Цель работы: определить буферную емкость двух ацетатных буферных растворов по отношению к щелочи.

Оборудование и реактивы:

- иономер универсальный ЭВ-74 или иономер лабораторный И-176;
- стаканчики на 50 мл, мерные пипетки, бюретки, фильтровальная бумага, стеклянные палочки;
- растворы: уксусной кислоты ($C_M = 0,1$ моль/л), ацетата натрия ($C_M = 0,1$ моль/л), гидроксида натрия ($C_M = 0,1$ моль/л).

Ход выполнения работы

В один из стаканчиков налейте 6 мл раствора CH₃COOH и 14 мл раствора CH₃COONa и перемешайте полученный раствор стеклянной палочкой. Измерьте исходное значение рН с помощью иономера. Порядок выполнения работы описан в «Инструкции по эксплуатации иономера». (Перед каждым определением рН электроды следует осторожно промыть дистиллированной водой и капли воды с электродов убрать фильтровальной бумагой). Из бюретки в стаканчик добавьте 2 мл 0,1 М раствора NaOH, перемешайте и измерьте рН.

Во второй стаканчик налейте 14 мл раствора CH₃COOH и 6 мл раствора CH₃COONa, перемешайте и измерьте значение рН. Из бюретки добавьте 2 мл раствора NaOH, перемешайте и опять измерьте рН.

Результаты всех измерений внесите в таблицу.

Буферную емкость рассчитайте по формуле:

- г) концентрация ионов водорода в первом растворе приблизительно равна концентрации ионов водорода во втором растворе.
6. Чему равен pH буферного раствора, в 10 л которого содержится 0,1 моль CH_3COOH и 0,5 моль CH_3COOK , если $pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$ (здесь и в последующих расчетных тестах считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К):
- а) 5,45; б) 4,75; в) 3,75; г) 4,05?
7. К 1 л буферного раствора, содержащего по 0,1 моль NH_4OH и NH_4Cl , добавили 0,01 моль NaOH . Чему равен pH раствора после добавления щелочи ($pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$):
- а) 9,56; б) 4,66; в) 9,34; г) 4,84?
8. Аммонийный буферный раствор с концентрацией каждого компонента 0,1 моль/л имеет pH равный 9,25. Чему равна буферная емкость (моль/л·ед. pH) для данного раствора, если при добавлении к 100 мл его 10 мл 1М раствора NaOH pH буфера стал равен 9,33:
- а) 0,125; б) 1,25; в) 1250; г) 0,0107?
9. Какие буферные растворы способны эффективно поддерживать постоянство pH среды для раствора, pH которого равен 4:
- а) ацетатный, $pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$;
 б) аммонийный, $pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$;
 в) фосфатный, $pK(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$;
 г) формиатный, $pK(\text{HCOOH}) = 3,75$.
10. Какие буферные системы поддерживают постоянство pH крови человека:
- а) фосфатная;
 б) гидрокарбонатная;
 в) ацетатная;
 г) белковая;
 д) гемоглобиновая и оксигемоглобиновая?
11. Какие из буферных систем вносят основной вклад в величину буферной емкости эритроцитов:

Какую характеристику плазмы крови определяет концентрация:

13. электролитов и неэлектролитов (суммарное количество растворенных частиц):
- а) ионная сила;
 б) общая кислотность;
 в) осмотическое давление;
 г) резервная щелочность;
14. электролитов:
- г) онкотическое давление.
15. HCO_3^- – ионов:

Задачи

1. Определить pH буферного раствора, содержащего в 1 л 18,4 г муравьиной кислоты и 68 г формиата натрия, если $pK(\text{HCOOH}) = 3,75$. Как изменится pH при разбавлении раствора в 50 раз? *

Ответ: pH = 4,15. Практически не изменится.

2. Вычислить pH ацетатной буферной смеси, приготовленной из 100 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 200 мл 0,2 М раствора CH_3COONa , если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH этого буферного раствора при добавлении к нему 30 мл 0,2 М раствора NaOH ?

Ответ: рН = 5,36; рН увеличится на 0,46 единиц.

3. Вычислить рН раствора муравьиной кислоты, наполовину нейтрализованной щелочью (рК(НСООН) = 3,75).

Ответ: рН = 3,75.

4. К 100 мл крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 надо добавить 36 мл 0,05 М раствора НСl. Рассчитайте буферную емкость крови по кислоте (моль/л·ед. рН).

Ответ: 0,05 моль /л·ед. рН.

* **Примечание:** при решении задач считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К.

Эталоны решения задач

Задача 1. К 2 л 0,1 М раствора CH_3COOH прибавили 49,2 г CH_3COONa . Вычислите рН полученного буферного раствора ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Дано:	Решение:
$V(\text{раствора}) = 2 \text{ л}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$	$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$
$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 49,2 \text{ г}$	1. Вычисляем концентрацию ацетата натрия в растворе:
$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$	$C_M(\text{CH}_3\text{COONa}) = m(\text{CH}_3\text{COONa}) / M(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V =$
рН – ?	$= 50 / 82 \cdot 2 = 0,3$

2. Вычисляем рН ацетатного буферного раствора:

$$\text{pH} = -\lg K_d + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,3}{0,1} = 4,75 + 0,48 = 5,23.$$

Ответ: рН = 5,23.

Задача 2. Чему равен рН буферного раствора, содержащего в 1 л по 0,1 моль NH_4OH и NH_4Cl (рК (NH_4OH) = 4,75)? Как изменится рН при разбавлении раствора водой в 10 раз?

Дано:	Решение:
$C_M(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ моль/л}$	1. Вычисляем рН ₁ исходного раствора:
$C_M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль/л}$	$\text{pH}_1 = 14 - \text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) - \lg \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25$
$V(\text{раствора}) = 1 \text{ л}$	
$\text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$	
рН ₁ – ? рН ₂ – ?	

2. Вычисляем рН₂ раствора после разбавления. При разбавлении раствора в 10 раз концентрации соли и основания уменьшаются также в 10 раз:

$$\text{pH}_2 = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,25^*$$

Ответ: рН₁ = 9,25; рН₂ ≈ 9,25.

* **Примечание:** в действительности, величина рН при разбавлении несколько меняется (в нашем случае возрастает приблизительно на 0,07 единицы, что зависит от изменения коэффициентов активности ионов в связи с уменьшением ионной силы раствора при разбавлении).

Задача 3. Чтобы изменить pH на единицу, к 10 мл ацетатного буферного раствора потребовалось добавить 0,52 мл 1М раствора NaOH. Найти буферную емкость по щелочи (моль/л·ед. pH) данного буферного раствора.

Дано:
 $\Delta pH = 1$
 $V(\text{б.р.}) = 10 \text{ мл} = 0,01 \text{ л}$
 $C_M(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/л}$
 $V(\text{щелочи}) = 0,52 \text{ мл} = 0,52 \cdot 10^{-3} \text{ л}$
 $V_{\text{осн.}} - ?$

Решение:
 Буферную емкость по щелочи можно определить по формуле:

$$V_{\text{осн.}} = \frac{C_N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{\Delta pH \cdot V(\text{б.р.})} = \frac{1 \cdot 0,52 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 0,01} = 0,052 \text{ моль/л ед. pH};$$

$$C_N(\text{NaOH}) = C_M(\text{NaOH})$$

Ответ: 0,052 моль/л·ед. pH.

Задача 4. К 16 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 прибавили 40 мл 0,04 М раствора NaH_2PO_4 . Определить:

- а) pH полученного буферного раствора ($K_d(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,6 \cdot 10^{-7}$);
 б) как изменится pH этого раствора при добавлении к нему 6 мл 0,1М раствора HCl;
 в) можно ли приготовить фосфатный буферный раствор с pH=8,5.

Дано:
 $C_M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$
 $V(\text{р-ра Na}_2\text{HPO}_4) = 16 \text{ мл}$
 $C_M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,04 \text{ моль/л}$
 $V(\text{р-ра NaH}_2\text{PO}_4) = 40 \text{ мл}$
 $C_M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$
 $V(\text{р-ра HCl}) = 6 \text{ мл}$
 $K_d(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,6 \cdot 10^{-7}$

Решение:
 а) Рассчитываем pH фосфатного буферного раствора. В фосфатном буферном растворе роль кислоты выполняет ион H_2PO_4^- , диссоциирующий по схеме:



Так как константа диссоциации этого процесса мала, можно считать, что концентрация H_2PO_4^- равна концентрации NaH_2PO_4 , а концентрация HPO_4^{2-} равна концентрации Na_2HPO_4 . Тогда:

$$\text{pH} = -\lg K_d(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Необходимо учесть, что при смешивании двух растворов исходные концентрации компонентов изменяются. Новые концентрации можно рассчитать по формуле:

$$C_{\text{исх.}} \cdot V_{\text{исх.}} = C_{\text{кон.}} \cdot V_{\text{кон.}}$$

Тогда новая концентрация NaH_2PO_4 будет равна:

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = \frac{C_M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{р-ра NaH}_2\text{PO}_4)}{V(\text{буферного раствора})}$$

Конечная концентрация Na_2HPO_4 будет равна:

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = \frac{C_M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{р-ра Na}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{буферного раствора})}$$

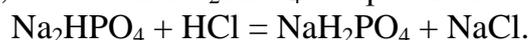
$$C_M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{р-ра NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,040 \cdot 0,4 = 0,0016$$

$$C_M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{р-ра Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,016 \cdot 0,1 = 0,0016$$

Тогда
$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V(\text{буф. р-ра})}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot V(\text{буф. р-ра})} = \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}$$

Отсюда:
$$\text{pH} = -\lg 1,6 \cdot 10^{-7} + \lg \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 6,8 + \lg \frac{0,0016}{0,0016} = 6,8 + \lg 1 = 6,8$$

б) Вычисляем изменение рН при добавлении к буферному раствору раствора HCl. При добавлении 6 мл 0,1 М раствора HCl (что составляет 0,0006 моль), добавленная кислота прореагирует с 0,0006 моль Na₂HPO₄ с образованием 0,0006 моль NaH₂PO₄:



Тогда количество Na₂HPO₄ уменьшится на 0,0006 моль:

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,0016 - 0,0006 = 0,0010.$$

А количество NaH₂PO₄ увеличится на 0,0006 моль:

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,0016 + 0,0006 = 0,0022.$$

Отсюда:
$$\text{pH} = -\lg 1,6 \cdot 10^{-7} + \lg \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 6,8 + \lg \frac{0,0010}{0,0022} = 6,46$$

$$\Delta\text{pH} = 6,8 - 6,48 = 0,34.$$

в) Приготовить фосфатный буферный раствор с рН = 8,5 невозможно, так как зона эффективного действия буферной системы определяется соотношением $\Delta\text{pH} = \text{pK} \pm 1$. Для фосфатного буферного раствора $\text{pK} = 6,8$, и зона эффективного буферного действия лежит в интервале рН 5,8 ÷ 7,8.

Ответ: **а)** рН = 6,8; **б)** уменьшится на 0,34 ед. рН; **в)** невозможно.

ГЛАВА VI.

Гетерогенные равновесия

Биомедицинская значимость темы

С общебиологической точки зрения интерес, проявляемый биологами и медиками к гетерогенным равновесиям, в первую очередь обусловлен 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 Ca₅(PO₄)₃OH, находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата плазмы крови. Его смещение под влиянием различных факторов может приводить к нарушению нормального хода обызвествления остеоидной ткани, т.е. к развитию рахита.

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

Глубокое понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей в организме человека необходимо будущему врачу для осознанного

принятия необходимых мер по профилактике и лечению нарушений минерального обмена при различных заболеваниях

Также для решения вопросов об охране окружающей среды весьма важны закономерности наступления и смещения гетерогенных равновесий. 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.

Теория гетерогенных равновесий **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 $Ba^{2+}(p)$ и $SO_4^{2-}(p)$:



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 $BaSO_4$ – малорастворимый сильный электролит (над осадком $BaSO_4$ молекул нет, а только ионы) в законе действующих масс используем кажущуюся концентрацию (активность) $a = f_a \cdot C$.

$$K_{\text{хим.рав.}} = \frac{a_{Ba^{2+}(p)} \cdot a_{SO_4^{2-}(p)}}{a_{BaSO_4(k)}}. \quad (2)$$

Знаменатель этой дроби (активность кристаллического $BaSO_4$) – постоянная величина, равная по определению единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют термодинамической константой растворимости и обозначают K_s^0 :

$$K_s^0 = a_{(Ba^{2+})} \cdot a_{(SO_4^{2-})}. \quad (3)$$

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.

Раствор, находящийся в равновесии с осадком BaSO_4 – насыщенный, но сильно разбавленный. 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 .

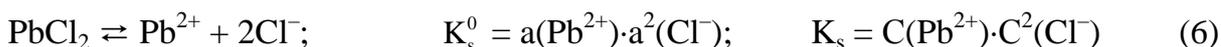
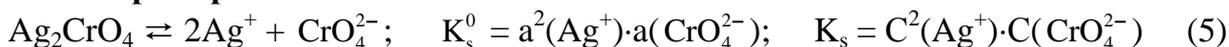
Уравнение (3) будет иметь вид:

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

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:



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 $A_m B_n$ 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.

Взаимосвязь между растворимостью и K_s^0

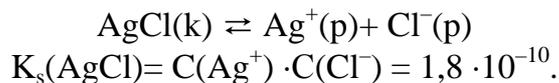
Количественно растворимость различных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества): S моль/л. Растворимость часто также выражают в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя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

сколько примеров расчета молярной растворимости малорастворимого сильного электролита по величине его K_s^0 , при условии $K_s^0 = K_s$

а) Бинарный электролит:



В состоянии равновесия в соответствии с условием реакции:

$$C(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-) = S(\text{AgCl})$$

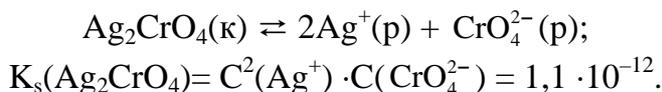
Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{AgCl}) = S^2(\text{AgCl}),$$

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:



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:

$$S(A_mB_n) = \sqrt[m+n]{\frac{K_s(A_mB_n)}{m^n \cdot n^n}} \quad (9)$$

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, условие образования осадка – 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 мало-

растворимого 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:

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

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

$$a^m(\text{A}^{n+}) \cdot a^n(\text{B}^{m-}) > K_s^0$$

не всегда сразу же образуется осадок A_mB_n , так как последняя стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток.

Условие растворения осадка – неравенство:

$$a^m(\text{A}^{n+}) \cdot a^n(\text{B}^{m-}) < K_s^0,$$

т.е. растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение активностей его ионов меньше K_s^0 .

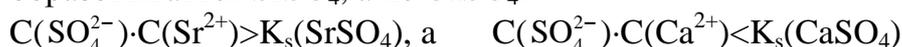
Растворение осадка или сдвиг равновесия вправо может быть осуществлен с помощью любого метода уменьшения концентрации свободных ионов A^{n+} или B^{m-} :

- 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

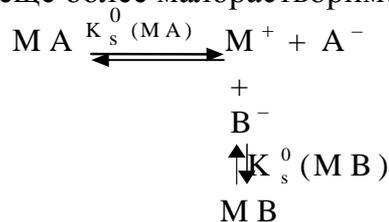
В реальных системах редко приходится сталкиваться со случаями, когда имеет место только одно гетерогенное равновесие. Присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. В общем случае катион M^+ может 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 $C(Ca^{2+}) = \frac{K_s^0(CaSO_4)}{C(SO_4^{2-})} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Аналогично, $C(Sr^{2+}) = \frac{K_s^0(SrSO_4)}{C(SO_4^{2-})} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{10^{-2}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ 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 $CaSO_4$:



(Сделано допущение, что $K_s^0 = K_s$).

Благодаря этому самопроизвольно протекает процесс перевода малорастворимого соединения ($CaSO_4$) в еще более малорастворимое соединение ($SrSO_4$):



При добавлении к системе, содержащей осадок $MA(CaSO_4)$ в равновесии с насыщенным раствором, иона, образующего еще более малорастворимый электролит $MB(SrSO_4)$, происходит переход $MA \rightarrow MB$. 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 при диссоциации дают одинаковое число ионов. Например:

- а)** $AgI, AgCl, CaSO_4, BaSO_4$;
- б)** $Ag_2CrO_4, PbCl_2, PbI_2, Ag_2CO_3$;
- в)** $Ca_3(PO_4)_2, Ba_3(PO_4)_2, Mg_3(PO_4)_2$.

При рассмотрении однотипных конкурирующих гетерогенных равновесий с участием разнотипных электролитов (например, $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaSO_4$), математический аппарат значительно усложняется.

Конкурирующие равновесия разных типов

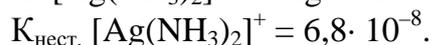
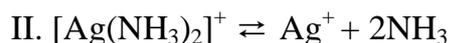
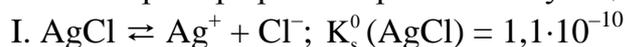
Параллельно с гетерогенными равновесиями в реальных системах могут иметь место:

- 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

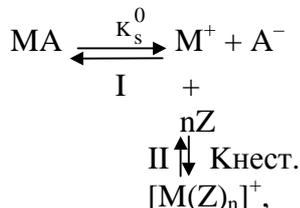
Присутствие веществ, способных образовывать с ионами, входящими в состав осадка, прочные комплексные соединения, значительно изменяет условия образования осадка. Чем прочнее образуется комплексное соединение (чем меньше константа нестойкости), тем больше будет сдвинуто равновесие в сторону образования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

В качестве примера рассмотрим систему из двух разнотипных равновесий:



Расчеты, выходящие за рамки настоящего пособия, указывают на то, что a_{Ag^+} над осадком в гетерогенной системе I гораздо больше, чем a_{Ag^+} в растворе, обусловленная диссоциацией комплексного иона. Из этого следует, что если через насыщенный раствор AgCl (гетерогенное равновесие I) пропустить аммиак, то это вызовет образование комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и, как следствие, возникнет новое равновесие, обусловленное диссоциацией комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (равновесие II). В результате образования комплексного иона активность ионов Ag^+ в растворе уменьшится, что повлечет за собой растворение осадка AgCl. По мере добавления новых порций аммиака можно полностью растворить осадок AgCl.

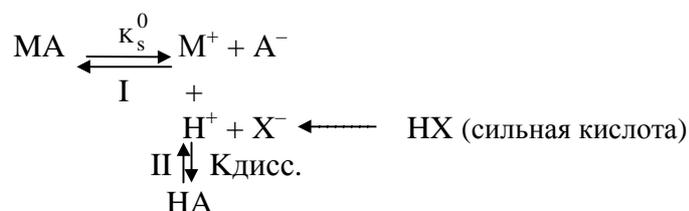
В общем виде процесс растворения осадка в комплексообразующих реагентах (комплексантах) можно выразить схемой:



где MA – малорастворимый сильный электролит, Z – лиганд, $[\text{M}(\text{Z})_n]^+$ – катион растворимой комплексной соли.

б) Влияние кислотно-основного равновесия на гетерогенное равновесие

Теперь с позиций химического равновесия рассмотрим растворение осадка с образованием малодиссоциированной слабой кислоты. Иначе говоря, это процесс растворения осадка в кислотах:



Растворяющую кислоту НХ считаем сильной и, следовательно, реакция растворения определяется двумя равновесными процессами: I – растворение малорастворимого сильного электролита МА (осадка) и II – диссоциация слабой кислоты НА.

С возрастанием C_{H^+} равновесие II сдвигается в сторону образования слабой кислоты НА, что влечет за собой повышение растворимости малорастворимого сильного электролита МА. При определенном значении рН может произойти полное растворение осадка.

в) Влияние окислительно-восстановительного равновесия на гетерогенное равновесие

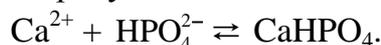
Растворение осадков может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав твердой фазы, т.е. при протекании окислительно-восстановительных процессов. В этом случае растворимость осадка определяется соотношением K_s^0 соединений высшей и низшей степени окисления. Например, Hg_2Cl_2 растворяется под действием окислителя H_2O_2 , так как растворимость хлорида высшей степени окисления Hg_2Cl_2 значительно выше. В некоторых случаях растворимость осадка связана с переходом в другую степень окисления аниона. Например, растворение сульфидов в азотной кислоте связано с окислением сульфид-ионов до сульфатов ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), с которыми большинство катионов дает хорошо растворимые соединения.

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.

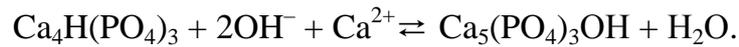
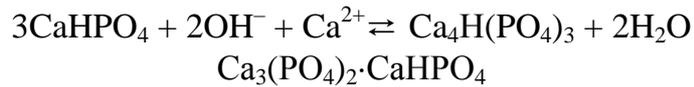
Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов

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 рН 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:

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

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 рН 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-} 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 рН, концентрации ионов Ca^{2+} или HPO_4^{2-} и комплексообразующих соединений. Так, при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови наблюдается сдвиг равновесия, приводящий к отложению кальция в костной ткани. Наоборот, снижение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови также вызывает сдвиг равновесия, но сопровождающийся уже растворением минеральных компонентов костной ткани. Например, при рахите из-за недостаточности всасывания ионов Ca^{2+} из желудочно-кишечного тракта концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови поддерживается постоянной за счет мобилизации (высвобождения) ионов Ca^{2+} из неорганических компонентов костей.

Благодаря такому явлению, как изоморфизм, вместе с кальциевыми солями в костной ткани могут осаждаться соли и других катионов, близких по своим свойствам иону кальция: бериллия, стронция, бария.

Присутствие даже небольшого количества бериллия в окружающей среде приводит к 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). Источником стронция-90 можно считать радиоактивную пыль, питьевую воду, растительную и молочную пищу. 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).

Основной принцип лечения мочекаменной болезни – извлечение из конкрементов (камней) кальция с переводом его в растворимые соединения. Наиболее принятый прием такого извлечения – воздействие на камень тех или иных комплексообразователей, взаимодействующих с ионами двухвалентных металлов, входящими в состав камней. Примеры таких комплексообразователей – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли, лимонная кислота и ее соли.

Основные вопросы темы

1. Термодинамическая (K_s^0) и концентрационная (K_s) константы равновесия гетерогенного процесса.
2. Взаимосвязь между растворимостью малорастворимого сильного электролита и его K_s^0 .
3. Условия образования и растворения осадков в гетерогенных системах.
4. Конкурирующие гетерогенные равновесия одного типа.
5. Конкурирующие гетерогенные равновесия разных типов (образование комплексных соединений, малодиссоциированной кислоты, окисление или восстановление одного из ионов малорастворимого соединения).
6. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов. Условия образования фосфатов кальция в слабощелочных растворах.
7. Патология костной ткани (влияние Be^{2+} , Sr^{2+}) и физико-химия патологического образования камней в организме.
- 8.

Экспериментальные работы

Работа № 1. Получение гетерогенных систем «осадок – раствор» и смещение равновесия в гетерогенных системах «осадок – раствор».

Цель работы: приобрести навыки получения гетерогенных систем «осадок – раствор» и провести экспериментальные исследования смещения равновесия в гетерогенных системах «осадок – раствор».

Задание 1. Изучить условие образования осадка малорастворимого сильного электролита.

В 2 пробирки наливают по 2 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,01 моль/л. В одну из пробирок добавляют 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другую 2 мл раствора Na_2SO_4 (концентрация каждого из растворов 0,01 моль/л). Отмечают изменения, происходящие в пробирках.

Ион, конц. (моль/л)	Ион, конц. (моль/л)	Конц. ионов после смешивания	Произведение конц. ионов после смешивания	K_s^0	Наблюдения
Ca^{2+} 0,01	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,01			$2,3 \cdot 10^{-9}$	
Ca^{2+} 0,01	SO_4^{2-} 0,01			$2,35 \cdot 10^{-5}$	

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод об условиях образования осадков малорастворимых сильных электролитов.

Задание 2. Изучить влияние конкурирующих равновесий на гетерогенное равновесие «осадок – раствор».

Опыт 1. Смещение гетерогенного равновесия в направлении образования менее растворимого соединения (конкурирующие равновесия одного типа).

В одну из 2-х пробирок наливают 2 мл раствора BaCl_2 с концентрацией 0,5 моль/л и 2 мл насыщенного раствора CaSO_4 . В другую пробирку наливают 4 мл насыщенного раствора CaSO_4 . Обе пробирки нагревают почти до кипения. Заполните таблицу.

Элек- тролит	K_s^0	После смешивания		Произведение конц. ионов после смешивания	Наблюдения
		$C(\text{SO}_4^{2-})$	$C(\text{Ba}^{2+})$		
CaSO_4	$2,3 \cdot 10^{-5}$				
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$				

Напишите соответствующие реакции и сделайте вывод о направлении смещения гетерогенного равновесия.

Опыт 2. Смещение гетерогенного равновесия за счет образования комплексных соединений.

Наливают в 2 пробирки по 10 капель CuCl_2 и CrCl_3 с концентрацией 0,5 моль/л. В каждую пробирку добавляют по несколько капель разбавленного раствора KOH до образования осадка, избегая избытка щелочи. Затем к полученному осадку добавляют по каплям концентрированный раствор KOH . Отмечают сколько капель щелочи нужно в каждом случае для растворения осадка.

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод о направлении и степени смещения гетерогенного равновесия.

Опыт 3. Смещение гетерогенного равновесия в направлении образования малодиссоциированной кислоты.

Определяют отношение BaSO_4 и BaCO_3 к уксусной кислоте.

В 2 пробирке наливают по 5–6 капель раствора BaCl_2 , затем добавляют в одну пробирку 5–6 капель Na_2SO_4 , в другую столько же Na_2CO_3 . К содержимому обеих пробирок приливают 10–12 капель раствора CH_3COOH . Отмечают разницу в поведении образовавшихся малорастворимых солей бария по отношению к уксусной кислоте.

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод о направлении и условиях смещения гетерогенного равновесия.

$$K_{\text{дисI}} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{\text{дисII}} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{\text{дисII}} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,15 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{\text{дис}} \text{CH}_3\text{COOH} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

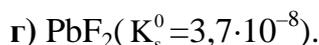
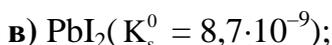
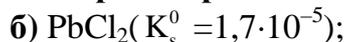
Тестовый самоконтроль

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 $\text{AgCl}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$ $K_s^0(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. 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 $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-7}$;
 - 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 AmVn выражается уравнением:
 - а) $S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m + n^n}}$; 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:



11. Чтобы растворить осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, необходимо:

а) увеличить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^- ;

б) уменьшить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^- ;

в) добавить HCl ;

г) добавить NaOH .

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:

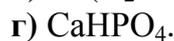
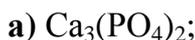
а) $5,1 \cdot 10^{-4};$

б) $1,6 \cdot 10^{-4};$

в) $5,1 \cdot 10^{-5};$

г) $1,6 \cdot 10^{-5}.$

15. Основной минеральный компонент костной ткани:



Задачи

1. Выпадет ли осадок AgCl при сливании равных объемов 0,001 М раствора AgNO_3 и 0,002 М раствора NaCl ? $K_s^0(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: выпадет; $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-7} > 1,8 \cdot 10^{-10}$.

2. Выпадет ли осадок AgI при сливании равных объемов насыщенного раствора AgCl и 0,002 М раствора KI ? $K_s^0(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s^0(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Ответ: выпадет; $6,7 \cdot 10^{-9} > 8,3 \cdot 10^{-17}$.

3. В 2,5 л насыщенного раствора Ag_2CrO_4 содержится при некоторой температуре 0,0625 г соли. Вычислите константу растворимости Ag_2CrO_4 . $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,84$ г/моль.

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-12}$.

4. Константа растворимости соли $PbSO_4$ при $25^\circ C$ равна $1,6 \cdot 10^{-8}$. Вычислить растворимость $PbSO_4$ в моль/л и г/л. $M(PbSO_4) = 303,2$ г/моль.

Ответ: $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $3,8 \cdot 10^{-2}$ г/л.

5. Вычислите массу $SrSO_4$ в 2 л насыщенного при $25^\circ C$ раствора этой соли. $K_s^0(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-5}$, $M(SrSO_4) = 183,6$ г/моль.

Ответ: 2,07 г.

Эталонные решения задач

Задача 1. После осаждения $BaSO_4$, который использовали при рентгенокопии, осталось 1,5 л насыщенного раствора при $t = 25^\circ C$. Вычислить массу $BaSO_4$ в этом растворе.

Решение

В насыщенном растворе устанавливается равновесие:



Обозначим за x концентрацию ионов Ba^{2+} :

$$C(Ba^{2+}) = C(SO_4^{2-}) = x \text{ моль/л.}$$

Так как соль малорастворима, то концентрация ионов мала и $I \approx 0$, $f \approx 1$, $K_s^0 \approx K_s$

$$K_s = C(Ba^{2+}) \cdot C(SO_4^{2-}) = x^2$$

$$C(Ba^{2+}) = C(SO_4^{2-}) = \sqrt{K_s(BaSO_4)}.$$

Из справочника находим, что

$$K_s^0(BaSO_4) = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-10}.$$

Количество вещества $BaSO_4$

$$n(BaSO_4) = C(Ba^{2+}) \cdot V_{\text{раствора}},$$

а масса

$$m(BaSO_4) = C(Ba^{2+}) \cdot V_{\text{раствора}} \cdot M(BaSO_4).$$

Подставив значения, получим:

$$m = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \cdot 1,5 \cdot 233 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Ответ: $m(BaSO_4) = 3,7 \cdot 10^{-3}$ г.

Задача 2. Осаждают $Ca_3(PO_4)_2$ из 0,001 М раствора соли Ca^{2+} . Рассчитать минимальную концентрацию ионов PO_4^{3-} в растворе необходимую для получения этого осадка.

Решение:

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком $Ca_3(PO_4)_2$:



Константа растворимости $Ca_3(PO_4)_2$:

$$K_s(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

откуда:

$$[PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ca^{2+}]^3}}.$$

Из справочника находим, что $K_s^0(Ca_3(PO_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$.

Так как концентрация ионов в растворе мала, то принимаем $K_s^0 = K_s$.

Тогда
$$[\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{(0,001)^3}} = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Ответ: осадок образуется при $[\text{PO}_4^{3-}] > 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$

Задача 3. Образуется ли осадок CaC_2O_4 , если к насыщенному раствору CaSO_4 добавить равный объем раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$?

Решение:

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком CaSO_4 :



Обозначим через x концентрацию каждого из ионов $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ моль/л}$, тогда

$$K_s(\text{CaSO}_4) = x^2; \quad [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} \text{ моль/л.}$$

Поскольку при смешивании исходных растворов общий объем раствора возрастает вдвое, то концентрации ионов уменьшаются в 2 раза. Найдем произведение концентраций ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и сравним его с константой растворимости оксалата кальция. Условие образования осадка CaC_2O_4 следующее:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > K_s.$$

Из справочника найдем $K_s^0 \text{ CaSO}_4$ и $K_s^0 \text{ CaC}_2\text{O}_4$;

$$K_s^0 \text{ CaSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5}; \quad K_s^0 \text{ CaC}_2\text{O}_4 = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

В разбавленных растворах $K_s^0 = K_s$;

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}}}{2}; \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{2};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: осадок не образуется, так как $1,25 \cdot 10^{-10} < 2,6 \cdot 10^{-9}$.

Задача 4. Растворимость PbI_2 при 25°C равна $0,581 \text{ г/л}$. Вычислить $K_s(\text{PbI}_2)$ при 25°C . $M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ г/моль}$.

Решение

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком PbI_2



Константа растворимости PbI_2

$$K_s(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 \quad (2)$$

Установим связь между K_s и растворимостью PbI_2 ($S \text{ моль/л}$). Из уравнения (1) видно, что при растворении 1 моль PbI_2 в раствор переходит 1 моль Pb^{2+} и 2 моль I^- – ионов. Следовательно, если растворяется $S \text{ моль/л}$ PbI_2 , то в насыщенном растворе:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \text{ моль/л}; \quad [\text{I}^-] = 2S \text{ моль/л.}$$

Подставив эти значения в уравнение (2), получим:

$$K_s(\text{PbI}_2) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \quad (3)$$

Выразим растворимость PbI_2 в моль/л. Поскольку молярная масса PbI_2 равна 461 г/моль , то растворимость PbI_2 , выраженная в моль/л, равна

$$S = \frac{0,581}{461} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

По уравнению (3) найдем $K_s(\text{PbI}_2)$:

$$K_s(\text{PbI}_2) = 4 \cdot (1,26 \cdot 10^{-3})^3 = 8 \cdot 10^{-9}.$$

Ответ: $K_s(\text{PbI}_2) = 8 \cdot 10^{-9}$.

Задача 5. Константа растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна $5,4 \cdot 10^{-31}$ при 20°C . Вычислить растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (в моль/л и в г/л) при 20°C . $M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103$ г/моль.

Решение

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Константа растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

$$K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad (2)$$

Установим связь между K_s и растворимостью $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (S моль/л). Из уравнения (1) видно, что при растворении 1 моль $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в раствор переходят 1 моль Cr^{3+} и 3 моль OH^- -ионов. Следовательно, если растворяется S моль/л $\text{Cr}(\text{OH})_3$, то в насыщенном растворе:

$$[\text{Cr}^{3+}] = S \text{ моль/л}, [\text{OH}^-] = 3S \text{ моль/л}.$$

Подставив эти значения в уравнение (2), получим:

$$K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = S \cdot (3S)^3 = 27S^4.$$

Откуда:
$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{27}} = \sqrt[4]{\frac{5,4 \cdot 10^{-31}}{27}} = \sqrt[4]{2 \cdot 10^{-32}} = 1,19 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

Поскольку молярная масса $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна 103 г/моль, то растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выраженная в г/л, составит:

$$1,19 \cdot 10^{-8} \cdot 103 = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}.$$

Ответ: $1,19 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $1,22 \cdot 10^{-6}$ г/л.

ГЛАВА VII.

Электрическая проводимость растворов электролитов

Биомедицинская значимость темы

Внутренняя среда животных и человека обладает ионной проводимостью. В проведении электрического тока участвуют как неорганические, так и органические ионы. Лучше всего проводят электрический ток биологические жидкости и ткани, содержащие относительно большие концентрации высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, мышечная ткань. Плохими проводниками электрического тока являются нервная ткань, кожа, сухожилия. Костная ткань является диэлектриком.

В организме животных и человека электрический ток распространяется по пути наименьшего омического сопротивления, главным образом по межклеточным пространствам, кровеносным и лимфатическим сосудам, мышцам.

Электрическая проводимость кожи и внутренних органов может измениться при различных патологических состояниях. Например, при воспалительных процессах электрическая проводимость тканей уменьшается, так как набухание клеток приводит к уменьшению сечения межклеточного пространства.

Явление электрической проводимости лежит в основе метода электротерапии. К электротерапевтическим методам лечения относятся электростимуляция, гальванизация, лечебный электрофорез и т.д.

В санитарно-гигиенических лабораториях метод кондуктометрии используется для контроля процесса очистки и качества воды, содержания вредных примесей в воздухе, воде и пищевых продуктах.

В фармацевтической практике кондуктометрическое титрование применяется для количественного определения ряда лекарственных препаратов.

Будущему врачу важно знать основные положения теории электрической проводимости растворов электролитов и уметь применять эти знания на практике. Знание темы необходимо студентам для последующего изучения ряда вопросов биохимии, фармакологии, нормальной и патологической физиологии, санитарии и гигиены, физиотерапии.

Основные понятия

Все проводники электрического тока делятся на 2 класса:

1. Проводники первого рода – это электронные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда (электрического тока) являются электроны. К проводникам первого рода относятся металлы.

2. Проводники второго рода – это ионные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда являются ионы. К проводникам второго рода относятся электролиты, т.е. такие вещества, которые в растворах или расплавах проводят электрический ток.

Все проводники второго рода делятся на сильные и слабые электролиты.

Теория сильных электролитов исходит из допущения полной диссоциации электролита на ионы. В растворе сильного электролита количественной характеристикой межионного взаимодействия являются коэффициент активности раствора. В концентрированных растворах сильных электролитов $f_a \ll 1$, в бесконечно разбавленных растворах сильных электролитов $f_a \rightarrow 1$.

Теория слабых электролитов исходит из того, что в растворе существует равновесие между ионизированной и неионизированной формами слабого электролита: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$, которое сдвигается вправо по мере увеличения разбавления. Количественной характеристикой способности слабого электролита к диссоциации является степень диссоциации – α . В концентрированных растворах слабых электролитов $\alpha \ll 1$, в бесконечно разбавленных растворах слабых электролитов $\alpha \rightarrow 1$.

Все ткани организма пропитаны и омываются биологическими жидкостями, в которых растворены сильные и слабые электролиты. Поэтому такие биологические жидкости как кровь, лимфа, спинномозговая жидкость, слезная жидкость, слюна и т.д. относятся к проводникам второго рода.

Абсолютная скорость движения ионов. В растворах электролитов сольватированные ионы находятся в беспорядочном движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производят при градиенте потенциала поля 1 В/м. Для этих условий скорость движения ионов называют абсолютной, обозначают буквой ω и выражают в $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Абсолютная скорость движения иона — это расстояние в метрах, которое проходит ион за 1 с при градиенте потенциала 1В/м. Численные значения абсолютных скоростей движения ионов в данном растворителе зависят только от их природы и температуры.

Для оценки способности ионов к перемещению под действием внешнего поля пользуются также количественной характеристикой – подвижностью ионов (U). Подвижность иона представляет собой произведение числа Фарадея ($F = 96465 \text{ В}\cdot\text{с}\cdot\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}$) на абсолютную скорость движения иона и выражается в $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$:

$$U = F \cdot \omega. \quad (1)$$

Значения абсолютных скоростей движения и подвижностей ионов при 25°C

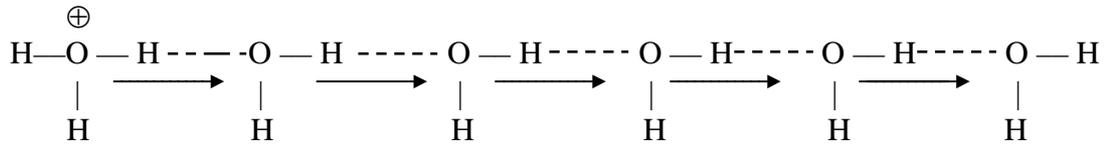
Таблица 1.

Катион	ω $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	U $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Анион	ω $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	U $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
H^+	$36,3\cdot 10^{-8}$	$349,9\cdot 10^{-4}$	OH^-	$20,6\cdot 10^{-8}$	$199,2\cdot 10^{-4}$
Li^+	$4,0\cdot 10^{-8}$	$38,7\cdot 10^{-4}$	F^-	$5,7\cdot 10^{-8}$	$55,4\cdot 10^{-4}$
Na^+	$5,2\cdot 10^{-8}$	$50,3\cdot 10^{-4}$	Cl^-	$7,9\cdot 10^{-8}$	$76,3\cdot 10^{-4}$
K^+	$7,6\cdot 10^{-8}$	$73,5\cdot 10^{-4}$	Br^-	$8,1\cdot 10^{-8}$	$78,4\cdot 10^{-4}$
Rb	$8,0\cdot 10^{-8}$	$77,5\cdot 10^{-4}$	I^-	$8,0\cdot 10^{-8}$	$76,9\cdot 10^{-4}$
Cs^+	$8,0\cdot 10^{-8}$	$77,5\cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$7,4\cdot 10^{-8}$	$71,5\cdot 10^{-4}$
NH_4^{2+}	$7,6\cdot 10^{-8}$	$73,5\cdot 10^{-4}$	CH_3COO^-	$4,2\cdot 10^{-8}$	$40,9\cdot 10^{-4}$
Mg^{2+}	$5,5\cdot 10^{-8}$	$106,1\cdot 10^{-4}$	CO_3^{2-}	$7,2\cdot 10^{-8}$	$138,6\cdot 10^{-4}$
Al^{3+}	$6,5\cdot 10^{-8}$	$183,2\cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8,3\cdot 10^{-8}$	$159,6\cdot 10^{-4}$

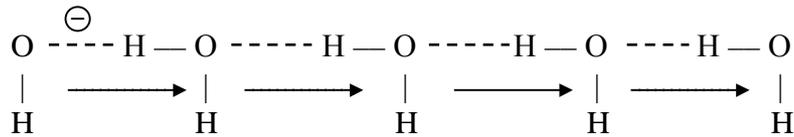
Из приведенных в табл. 1 данных можно усмотреть некоторые закономерности. Во-первых, абсолютная скорость движения катионов растет в пределах одной группы периодической системы элементов с ростом порядкового номера, как это видно из данных для катионов щелочных металлов. Сравнение расположенных в одном периоде и имеющих приблизительно одинаковый размер ионов Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} показывает незначительное увеличение абсолютной скорости движения с увеличением заряда иона. Оба эти факта объясняются явлением сольватации ионов в растворе. Молекулы растворителя группируются вокруг иона и увеличивают его эффективный радиус (который называется гидродинамическим радиусом).

В электрическом поле в растворах электролитов перемещается не свободный ион, а ион с плотно связанной с ним сольватной оболочкой. В силу меньшего размера ион Li^+ сильнее притягивает диполи воды и в итоге имеет большую сольватную оболочку, чем ион калия. Следовательно, небольшие ионы имеют больший гидродинамический радиус и характеризуются меньшей абсолютной скоростью движения. Этим же объясняется малое отличие в абсолютной скорости движения ионов Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} . С увеличением заряда, естественно, резко возрастает сольватная оболочка и тем самым размер перемещающейся частицы. Это увеличение размера почти полностью компенсирует эффект увеличения заряда.

Обращает также на себя внимание аномально высокая абсолютная скорость движения ионов гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ и гидроксила OH^- . Можно предположить, что ион H^+ должен быть сильно сольватирован, тем не менее он способен быстро передвигаться в растворе. В этом случае нельзя применить гидродинамический довод, поскольку действует так называемый «эстафетный механизм» перемещения ионов гидроксония и гидроксила. В цепочке, построенной из молекул воды, заряд может перейти от одного конца цепочки к другому в результате сравнительно небольшого перемещения протонов, образующих водородные связи между молекулами воды, например:



Из приведенной схемы видно, что перемещение электрического заряда происходит без перемещения атомов водорода. Иными словами, вместо одного иона H^+ ,двигающегося в растворе, существует эффективное движение иона H^+ , включающее образование и разрыв связей вдоль длинной цепочки молекул воды. Аналогичную схему легко изобразить и для перемещения гидроксид-иона.



Повышение температуры влияет на абсолютную скорость движения ионов путем дегидратации и уменьшения вязкости среды, что способствует увеличению скорости перемещения ионов.

Удельная электрическая проводимость

Электрическая проводимость (L) – это способность веществ проводить электрический ток под действием электрического поля. Она представляет собой величину обратную электрическому сопротивлению R :

$$L = \frac{1}{R}. \quad (2)$$

Единицей электрической проводимости в СИ является сименс (См), $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

Известно, что $R = \rho \frac{\ell}{S}$, поэтому $L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{\ell}$, так как $\frac{1}{\rho} = \kappa$, то:

$$L = \kappa \cdot \frac{S}{\ell}, \quad (3)$$

где κ (каппа) – удельная электрическая проводимость (См/м), S – площадь плоских электродов (м^2), между которыми заключен раствор, ℓ – расстояние между электродами (м).

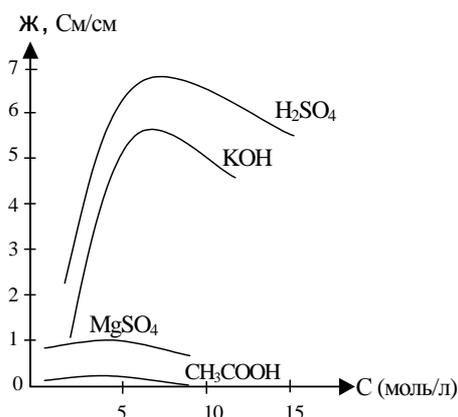


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора для некоторых электролитов

Удельной электрической проводимостью называется электрическая проводимость 1 м^3 раствора, находящегося в однородном электрическом поле при напряженности 1 В/м . Единицей удельной проводимости в СИ служит сименс/метр (См/м). Удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов и,

прежде всего, от природы электролита, его концентрации и температуры. Изотермы удельной электрической проводимости (рис. 1) дают представление о характере зави-

симости удельной электрической проводимости от природы электролита и его концентрации для 25°C (298 К). Анализ изотермы позволяет сделать следующие выводы:

1. Удельная электрическая проводимость максимальна для растворов сильных кислот и несколько меньше – сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H_3O^+ и OH^- .

2. Наименьшие значения во всем диапазоне концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов (CH_3COOH) в связи с низкой концентрацией ионов ($\alpha \ll 1$).

3. Удельная электрическая проводимость растет с увеличением концентрацией до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает уменьшаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости κ от C связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора меж-ионного взаимодействия, а у слабых электролитов – с уменьшением степени электролитической диссоциации электролита, а значит, и уменьшением количества ионов в единице объема раствора.

С увеличением температуры удельная электрическая проводимость растет. Это обусловлено, в основном, дегидратацией ионов и уменьшением вязкости среды, т.е. уменьшением сопротивления движению ионов.

Удельная электрическая проводимость растворов зависит от разведения. Разведение величина обратная концентрации. (Разведение обозначается символом V или $1/C$ и характеризует объем раствора, содержащий 1 моль электролита). Когда разведение мало – раствор концентрирован и степень диссоциации слабого электролита мала. С ростом разведения α сначала увеличивается, а, следовательно, и увеличивается удельная электрическая проводимость. При дальнейшем увеличении разведения степень диссоциации приближается к единице и перестает расти, в то время как общее количество электролита в единице объема уменьшается, что вызовет падение электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость может быть вычислена теоретически:

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha \cdot (\omega_A + \omega_K) - \text{для слабых электролитов} \quad (4)$$

$$\kappa = F \cdot C \cdot f_a \cdot (\omega_A + \omega_K) - \text{для сильных электролитов,} \quad (5)$$

где F – число Фарадея, C – концентрация электролита (моль/м³), α – степень диссоциации слабого электролита, f_a – коэффициент активности сильного электролита, ω_A и ω_K – абсолютная скорость движения аниона и катиона в м/сек при градиенте потенциала 1 В/м.

Молярная электрическая проводимость

Молярная электрическая проводимость – электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м и градиенте потенциала 1В/м. Между удельной электрической проводимостью и молярной электрической проводимостью (λ_m) существует зависимость:

$$\lambda_m = \kappa / C, \quad (6)$$

где λ_m (лямда) – молярная электрическая проводимость, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, κ – удельная электрическая проводимость, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$; C – концентрация электролита в растворе, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Обычно молярная концентрация характеризуется количеством вещества в 1 дм^3 (1л), а не в 1 м^3 . В этом случае соотношение имеет вид:

$$\lambda_m = \kappa / 1000 \cdot C. \quad (7)$$

Молярную электрическую проводимость, как и удельную, можно рассчитать теоретически:

$$\lambda_m = \frac{F \cdot C \cdot \alpha \cdot (\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot \alpha \cdot (\omega_A + \omega_K) \text{ – для слабых электролитов,} \quad (8)$$

$$\lambda_m = \frac{F \cdot C \cdot f_a \cdot (\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot f_a \cdot (\omega_A + \omega_K) \text{ – для сильных электролитов.} \quad (9)$$

Значение молярной электрической проводимости при разбавлении раствора (при $C \rightarrow 0$) увеличивается, стремясь к постоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой λ_m^0 (рис. 2).

Предельной молярной электрической проводимостью электролита называется значение молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении.

Увеличение значений λ_m связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ($\alpha \rightarrow 1$ при $C \rightarrow 0$), т.е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре.

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межионное взаимодействие, абсолютная скорость движения ионов достигает предельных значений, поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной.

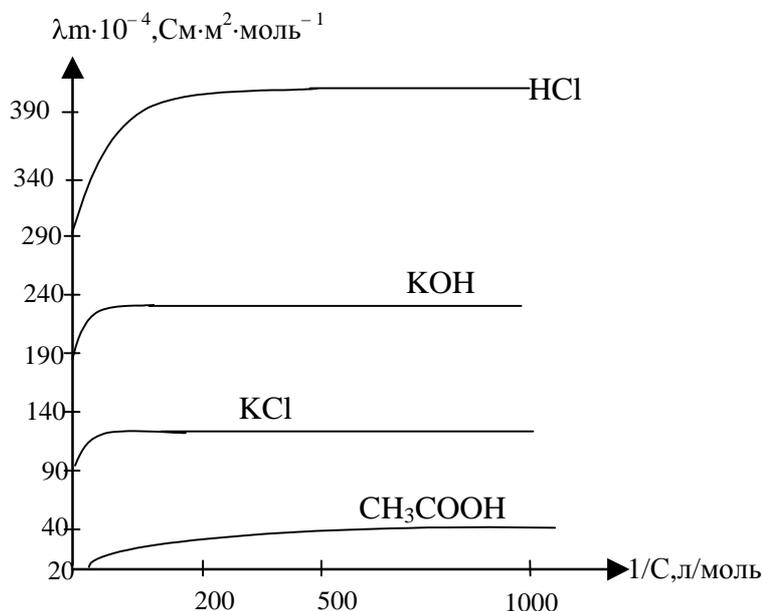


Рис. 2. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации раствора для некоторых электролитов

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении λ_m всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости λ_m^0 . Отношение этих величин, т.е. λ_m / λ_m^0 характеризует:

а) для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора, т.е. $\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \alpha$ (соотношение Аррениуса);

б) для сильного электролита – коэффициент активности (f_a) при данной концентрации, т.е. $\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = f_a$.

Полагая, что при бесконечном разбавлении растворов слабых электролитов $\alpha \approx 1$, а растворов сильных электролитов $f_a \approx 1$, уравнения (8), (9) примут следующий вид:

$$\lambda_m^0 = F \cdot (\omega_A + \omega_K). \quad (10)$$

Следовательно, при бесконечном разбавлении растворов электролитов их молярная электрическая проводимость зависит только от абсолютных скоростей движения ионов к электродам. Так как $U = F \cdot \omega$, то:

$$\lambda_m^0 = U_K + U_A. \quad (11)$$

Из последнего уравнения следует, что сумма подвижностей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости при бесконечном разведении.

Часто подвижность катиона U_K обозначают λ_K^0 и называют предельной проводимостью катиона, а подвижность аниона U_A обозначают λ_A^0 и называют предельной подвижностью аниона. Тогда уравнение $\lambda_m^0 = U_K + U_A$ будет иметь следующий вид:

$$\lambda_m^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0. \quad (12)$$

Отсюда следует, что сумма предельных проводимостей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости электролита при бесконечном разведении.

Уравнения (10), (11) и (12) выражают закон независимости движения ионов в бесконечно разбавленных растворах электролитов (закон Кольрауша).

Отсюда, например, предельная молярная электрическая проводимость уксусной кислоты будет равна:

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_m^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-).$$

Электрическая проводимость биологических объектов и ее использование в медико-биологических исследованиях

Внутренняя среда организма обладает ионной проводимостью. В проведении тока участвуют неорганические ионы калия, натрия, хлора, карбоната, фосфатов, ионы органических кислот, белки и другие органические соединения.

В соответствии с законами электрической проводимости лучше проводят ток ткани небольшой плотности, содержащие много воды и высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, мышцы, подкожная клетчатка. Низкая электрическая проводимость наблюдается у нервной ткани, жира, кости и кожи (табл. 2).

Величина электрической проводимости тканей изменяется при патологических изменениях органов и тканей. Это широко используется в диагностике некоторых заболеваний. Так, в норме удельная электрическая проводимость мочи человека колеблется в пределах $1,7-2,3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) величина электрической проводимости может уменьшаться до $0,9-1,4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Уменьшение электрической проводимости коррелирует с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка.

Удельная электрическая проводимость биологических жидкостей тканей при 37°C

Таблица 2.

Биосубстрат	κ , См·м ⁻¹
Цельная кровь	0,54
Плазма крови	1,55
Желудочный сок	1,15
Спинно-мозговая жидкость	1,80
Моча	2,00
Мышечная ткань	0,70
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Кость	$5 \cdot 10^{-7}$

При диабете электрическая проводимость мочи также понижена до 0,9–1,4 См·м⁻¹ из-за повышенного содержания сахара, являющегося неэлектролитом.

Исследования, проведенные на желудочном соке, показали, что его электрическая проводимость и общая кислотность при наличии свободной соляной кислоты величины связанные. Удельная электрическая проводимость менее 0,8 См·м⁻¹ указывает на гипокислотность, значения в пределах 0,8–1,0 См·м⁻¹ – на нормальную кислотность и свыше 1,3 См·м⁻¹ – гиперкислотность.

В практической медицине широко используется метод реографии, позволяющий судить о кровенаполнении органов и тканей. Дело в том, что электрическая проводимость цельной крови меньше, чем других клеточных жидкостей. Поэтому при увеличении кровенаполнения того или иного органа (мозг, печень, почки, сердце) его электрическая проводимость уменьшается.

Кондуктометрия широко используется для определения степени и константы диссоциации биологически активных веществ, изоэлектрических точек аминокислот, пептидов и белков, концентрации и растворимости лекарственных препаратов.

В санитарно-гигиенических лабораториях метод кондуктометрии используется для контроля процесса очистки и качества воды, содержания вредных примесей в воздухе, воде, пищевых продуктах.

Измерение электрической проводимости

Электрическую проводимость растворов на практике определяют по значению их сопротивления электрическому току, протекающему между двумя электродами, погруженными в раствор.

Измерение сопротивления растворов производят компенсационным методом с помощью моста сопротивления Уитстона, модернизированного Кольраушем для измерения сопротивления растворов электролитов (рис. 3). Отличие установки Кольрауша заключается, во-первых, в использовании переменного тока низкой частоты вместо постоянного, чтобы избежать процесса электролиза и поляризации электродов.

Нуль-инструментом может служить гальванометр, осциллограф или телефон.

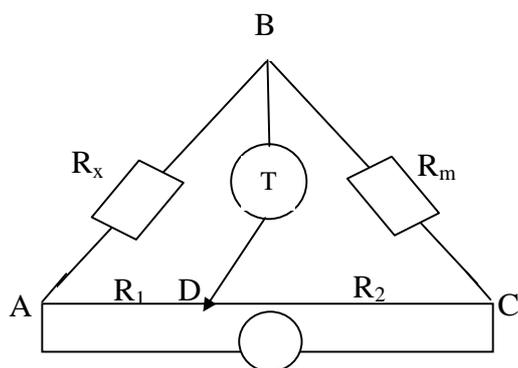


Рис. 3. Мостик Уитстона

АС – реохорд; Т – телефонная трубка; ∞ – генератор переменного тока; Д – скользящий контакт.

Установка Кольрауша содержит 4 сопротивления: R_m – подбираемое экспериментально сопротивление на магазине сопротивлений, R_1 и R_2 – сопротивления участков реохорда, которые меняются передвижением скользящего контакта Д для уравновешивания сопротивления плеча ВС, содержащего известное сопротивление R_m и плеча АВ, содержащего измеряемое сопротивление R_x . При компенсации моста наблюдается условие: $\frac{R_x}{R_m} = \frac{R_1}{R_2}$ или $R_x = R_m \frac{R_1}{R_2}$

В этом случае ток через диагональ моста ВД не протекает, что фиксируется по исчезновению звука в телефонной трубке.

Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны (рис. 4). В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закрепленными в них электродами. В методах кондуктометрического титрования наряду с ячейкой этого типа часто используют так называемые погружные электроды, позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды.

Прямые определения удельной электрической проводимости очень сложны, так как сопротивление раствора зависит не только от скорости движения ионов, но и от их пути. Путь ионов обусловлен геометрией сосуда, площадью электродов и расстоянием между ними.

Выдержать площадь электродов 1 м^2 (1 см^2) и расстояние между ними 1 м (1 см) с высокой точностью невозможно. Однако при стационарном расположении электродов величина $\frac{\ell}{S}$ кондуктометрической ячейки, необходимая для расчета удельной электрической проводимости, для различных растворов электролитов является постоянной величиной, обозначается K_c и называется постоянной кондуктометрической ячейки (сосуда). Постоянная сосуда (K_c) показывает, во сколько раз сопротивление, измеряемое в данном сосуде, больше, чем измеренное в стандартном с площадью электродов 1 м^2 (1 см^2) при расстоянии между ними 1 м (1 см).

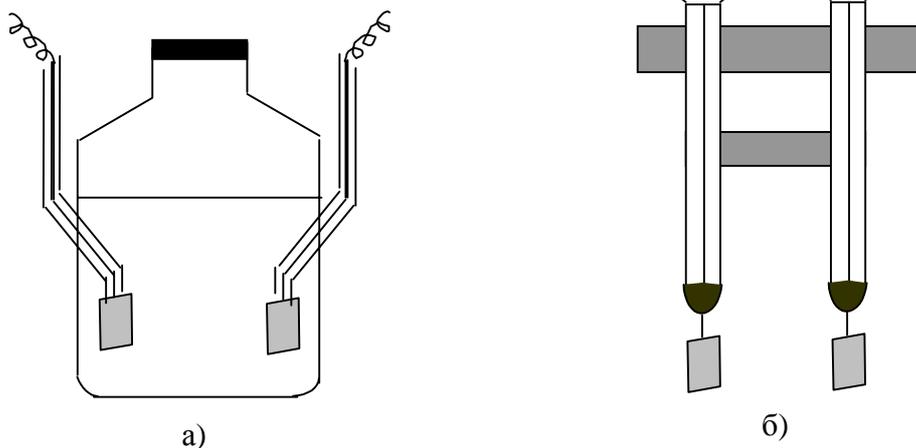


Рис. 4. Ячейки для кондуктометрических измерений:
а – ячейка с жестко закрепленными электродами; б – погружные электроды

Поскольку $R = \rho \frac{\ell}{S}$, а $\frac{\ell}{S} = K_c$ имеем $R = \rho \cdot K_c$
или $R = K_c / \kappa$, так как $\frac{1}{\rho} = \kappa$, отсюда $K_c = R \cdot \kappa$.

На практике постоянную сосуда K_c определяют по электрической проводимости стандартного раствора хлорида калия, удельная электрическая проводимость которого при различных температурах является справочной величиной:

$$K_c = \alpha_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}.$$

Применение метода электропроводности для аналитических и физико-химических измерений (кондуктометрия)

Кондуктометрия – это совокупность физико-химических методов, основанных на измерении сопротивления изучаемых объектов, представляющих собой проводники второго рода. По значению сопротивления раствора электрическому току, протекающему между двумя электродами, погруженными в раствор, определяют электрическую проводимость. При помощи кондуктометрии можно определить концентрацию растворенного вещества, константу и степень диссоциации слабого электролита, растворимость и произведение растворимости труднорастворимых веществ, ионное произведение воды и другие физико-химические величины.

Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации слабого электролита

Зависимость между молярной электрической проводимостью λ_m и концентрацией слабого электролита может быть установлена с помощью закона разбавления Оствальда. Например, для равновалентных электролитов:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где K_d – константа равновесия диссоциации слабого электролита, α – степень диссоциации, C – молярная концентрация электролита. Подставляя в это уравнение соотношение Аррениуса $\alpha = \lambda_m / \lambda_m^0$, получим:

$$K_d = \frac{(\lambda_m / \lambda_m^0)^2 \cdot C}{1 - (\lambda_m / \lambda_m^0)}.$$

Это выражение может быть использовано для определения константы диссоциации слабого электролита, если измерить электрическую проводимость раствора заданной концентрации. Значение λ_m^0 можно получить из закона Кольрауша.

Кондуктометрическое титрование

Измерение электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (кондуктометрическое титрование). Метод кондуктометрического титрования основан на том, что в растворе, благодаря идущей в нем химической реакции, ионы, движущиеся с одной скоростью заменяются ионами, движущимися с другой скоростью. В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\alpha - V$ титранта. Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость раствора или происходит резкое изменение электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т.д.).

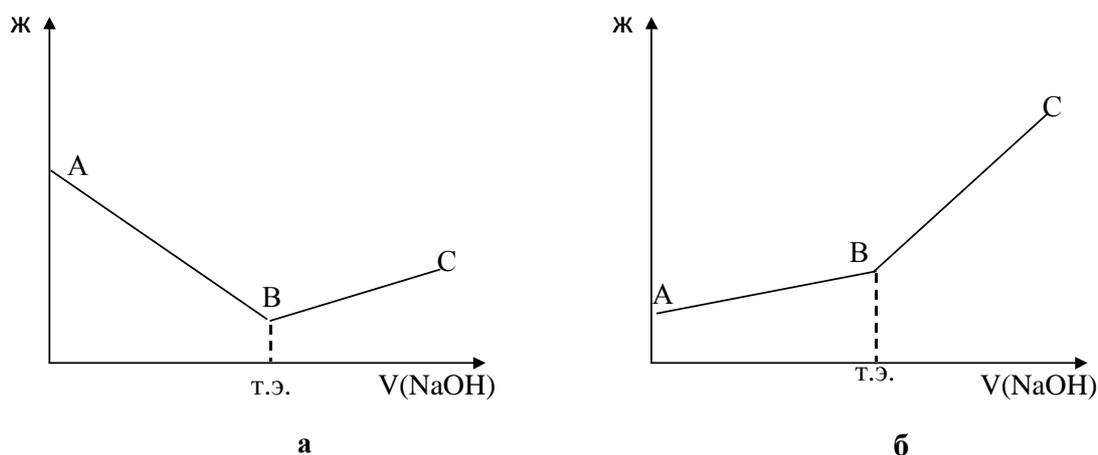


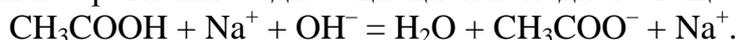
Рис. 5. Кривые кондуктометрического титрования

На рис. 5 приведены кривые зависимости удельной электрической проводимости κ от объема приливаемого титранта. При титровании сильной кислоты сильным основанием (рис. 5а) на кривой титрования образуется минимум (точка эквивалентности), соответствующий замене ионов водорода на менее подвижные ионы образующейся соли (ветвь АВ):



После точки эквивалентности начинается резкий подъем электрической проводимости (ветвь ВС) т.к. в растворе будет нарастать концентрация ионов Na^+ и OH^- . Однако возрастание по ветви ВС будет более пологим, чем уменьшение по ветви АВ, так как подвижность иона OH^- почти в 2 раза меньше подвижности иона водорода.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 5б) увеличивается электрическая проводимость раствора, что объясняется значительной диссоциацией образующейся соли по сравнению с диссоциацией исходного вещества (ветвь АВ):



После точки эквивалентности начинается резкий подъем электрической проводимости (ветвь ВС) т.к. в растворе будет нарастать концентрация ионов Na^+ и OH^- .

Кондуктометрическое титрование используют для определения концентрации окрашенных, мутных растворов, в которых изменение цвета индикатора маскируется, в том числе и в биологических жидкостях.

Основные вопросы темы

1. Жидкости и ткани организма как проводники II рода.
2. Абсолютная скорость движения ионов и факторы определяющие ее. Размерность. Абсолютная скорость движения H^+ и OH^- . Подвижность ионов.
3. Удельная электрическая проводимость и ее зависимость от абсолютной скорости движения ионов, от концентрации (разведения), температуры.
4. Молярная электрическая проводимость, ее связь с удельной электрической проводимостью, зависимость от абсолютной скорости движения ионов и разведения (концентрации).
5. Молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении. Закон Кольрауша.
6. Электрическая проводимость биологических жидкостей и тканей в норме и патологии.
7. Кондуктометрия, кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации слабых электролитов.

Кривые кондуктометрического титрования.

Экспериментальные работы

Работа № 1. Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации уксусной кислоты.

Цель работы: научиться определять сопротивление проводников второго рода и использовать данные кондуктометрических измерений для расчета константы и степени диссоциации слабых электролитов.

Задание 1. Определить постоянную сосуда K_c с 0,001М раствором КСl.

Электродный сосуд дважды промыть небольшим количеством раствора 0,001М КСl, после чего заполнить раствором до метки, закрыть крышкой, электроды присоединить к клеммам R_x измерительного прибора Р-38. Измерить и записать значение R_m , а также значение отношения плеч $R_1/R_2 = m$ по шкале реохорда, работая с прибором строго по инструкции. Из табличных (табл. 3) данных найти $\kappa_{КСl}$ и рассчитать K_c по формуле:

$$K_c = \kappa_{КСl} \cdot R_m \cdot m.$$

Удельная электрическая проводимость 0,001М КСl в зависимости от температуры

Таблица 3.

Температура	Удельная электрическая проводимость κ , См·м ⁻¹
18 ⁰	0,0127
19 ⁰	0,0130
20 ⁰	0,0133
21 ⁰	0,0136
22 ⁰	0,0139
23 ⁰	0,0142
24 ⁰	0,0145
25 ⁰	0,0148

Задание 2. Определить степень и константу диссоциации уксусной кислоты.

Электродный сосуд и электроды промыть дистиллированной водой, затем ополоснуть раствором 0,1М уксусной кислоты, после чего сосуд заполняют этим раствором до метки. Электроды должны быть полностью покрыты раствором. Трижды провести измерение сопротивления раствора уксусной кислоты также, как измеряли сопротивление раствора хлорида калия. Результаты измерений сопротивления раствора уксусной кислоты внести в таблицу, рассчитав сопротивление раствора уксусной кислоты по формуле: $R_x = R_m \cdot m$

1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение
$R_m =$	$R_m =$	$R_m =$
$m_1 =$	$m_2 =$	$m_3 =$
$R_x =$	$R_x =$	$R_x =$
$R_{x(ср)} = \frac{R_x^1 + R_x^2 + R_x^3}{3} =$		

Затем провести последовательный расчет κ , λ_m , α и K_d по уравнениям:

$$\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_c}{R_{x(ср)}}$$

$$\lambda_m = \kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) / 1000 \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\alpha = \lambda_m / \lambda_m^0$$

$$K_d = \frac{b^2 C}{1 - b}$$

Величину молярной электрической проводимости при бесконечном разведении λ_m^0 для уксусной кислоты вычислить по уравнению Кольрауша: $\lambda_m^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0$. Значения подвижностей ионов H^+ и CH_3COO^- взять из справочной табл. 4.

Подвижность ионов в зависимости от температуры

Таблица 4.

Температура	Подвижность ионов U (См·м ² ·моль ⁻¹)	
	H ⁺	CH ₃ COO ⁻
18 ⁰	315·10 ⁻⁴	35·10 ⁻⁴
19 ⁰	320·10 ⁻⁴	35,9·10 ⁻⁴
20 ⁰	324,8·10 ⁻⁴	36,6·10 ⁻⁴
21 ⁰	329,8·10 ⁻⁴	37,4·10 ⁻⁴
22 ⁰	334,7·10 ⁻⁴	38,2·10 ⁻⁴
23 ⁰	339,7·10 ⁻⁴	39,1·10 ⁻⁴
24 ⁰	345,0·10 ⁻⁴	40,1·10 ⁻⁴
25 ⁰	349,8·10 ⁻⁴	40,9·10 ⁻⁴

Экспериментальное значение K_d сравнить со справочным и рассчитать ошибку опыта в %.

Работа № 2. Определение концентрации соляной кислоты кондуктометрическим титрованием.

Цель работы. Научиться определять концентрацию различных электролитов кондуктометрическим методом.

В стакан налить 10 мл раствора, добавить 100 мл дистиллированной воды (разбавление необходимо для того, чтобы добавление титрующего раствора не вызвало сильного изменения исходного объема и не уменьшило тем самым общей исходной концентрации ионов), тщательно перемешать, ввести электроды, после чего присоединить их к зажимом R_x реохордного моста и определить сопротивление раствора. Порядок работы на измерительном приборе Р-38 описан в лабораторной работе № 1.

В стакан с кислотой добавить из бюретки 4 мл 0,1 М раствора NaOH. Раствор тщательно перемешать и определить сопротивление раствора. Далее добавлять объемы щелочи, указанные в таблице 5.

После каждого добавления раствора щелочи определить R_x раствора. Экспериментальные данные внести в таблицу 5.

Таблица 5.

мл добавленной щелочи, ΔV	Общий объем щелочи, V	R_m	$m = \frac{r_1}{r_2}$	R_x
0	0			
4	4			
2	6			
2	8			
1	9			
0,5	9,5			

0,3	9,8			
0,2	10,0			
0,2	10,2			
0,2	10,4			
0,2	10,6			
0,4	11,0			
1,0	12,0			

Построить график зависимости R_x от объема щелочи. По максимуму сопротивления определить объем щелочи, пошедший на титрование кислоты из кривой кондуктометрического титрования (см. рис. 6).

Рассчитать концентрацию соляной кислоты по формуле:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$$

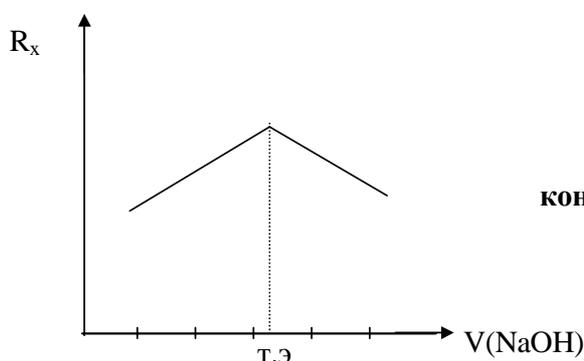
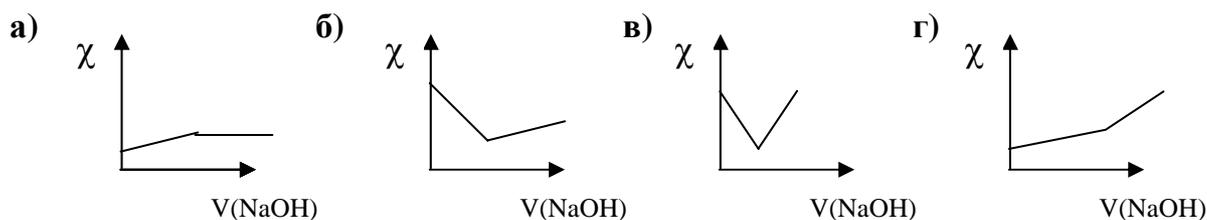


Рис. 6. Кривая кондуктометрического титрования

Тестовый самоконтроль

- От каких факторов зависит подвижность иона в растворе:
 - от вязкости растворителя;
 - от температуры;
 - от величины заряда иона ;
 - от величины гидродинамического радиуса иона?
- Укажите формулы, выражающие закон Кольрауша:
 - $\lambda_m^0 = F(\omega_A + \omega_K)$;
 - $\alpha = \lambda_m / \lambda_m^0$;
 - $\lambda_m^0 = U_K + U_A$;
 - $\lambda_m = \alpha / C$.
- Как изменяются значения абсолютных скоростей ионов в водных растворах в ряду Na^+ , Rb^+ , OH^- , H^+ :
 - уменьшаются;
 - не изменяются;
 - увеличиваются?
- Как изменяется молярная электрическая проводимость растворов электролитов с изменением температуры:
 - при повышении температуры увеличивается;
 - при понижении температуры увеличивается;
 - при повышении температуры уменьшается;
 - при понижении температуры уменьшается?
- Сравните электрическую проводимость 0,1М растворов H_2SO_4 и Na_2SO_4 :
 - выше у Na_2SO_4 ;
 - ниже у Na_2SO_4 ;
 - одинаковы;
 - выше у H_2SO_4 .

6. Какой из графиков объясняет ход кривой кондуктометрического титрования раствора CH_3COOH раствором NaOH ?



7. Вычислите абсолютную скорость движения ионов OH^- , если их подвижность равна $198,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

- а) $19,15 \cdot 10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; б) $20,6 \cdot 10^8 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$;
 в) $486,15 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; г) $486,15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

8. Вычислите удельную электрическую проводимость раствора пропионовой кислоты ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) с концентрацией $1/34$ моль/л, если молярная электрическая проводимость этого раствора равна $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

- а) $2,68 \cdot 10^{-5}$; б) $2,68 \cdot 10^{-2}$; в) $2,29 \cdot 10^{-5}$; г) $2,29 \cdot 10^{-2}$.

9. Вычислите степень электролитической диссоциации пропионовой кислоты, если подвижность ионов H^+ равна $349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а подвижность пропионат-ионов равна $40,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, молярная электрическая проводимость пропионовой кислоты равна $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

- а) $3,99 \cdot 10^{-2}$; б) $2,52 \cdot 10^{-2}$; в) $5,05 \cdot 10^{-2}$; г) $1,99 \cdot 10^{-2}$.

10. В каком ряду биологических жидкостей удельная электрическая проводимость уменьшается:

- а) плазма крови, желудочный сок, цельная кровь, моча;
 б) желудочный сок, моча, плазма крови, цельная кровь;
 в) цельная кровь, желудочный сок, плазма крови, моча;
 г) моча, плазма крови, желудочный сок, цельная кровь?

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте молярную концентрацию HCl в растворе, если удельная электрическая проводимость раствора равна $0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а молярная электрическая проводимость – $1,385 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ $0,02$ моль/л.

2. Молярная электрическая проводимость $0,1\text{M}$ раствора CH_3COOH при 298K равна $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать константу диссоциации CH_3COOH и pH раствора.

Ответ $K_d = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\text{pH} 2,88$.

Эталоны решения задач

Задача 1. Определить молярную электрическую проводимость $0,1 \text{ M}$ раствора AgNO_3 при 298 K , если удельная электрическая проводимость этого раствора равна $1,097 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Дано:
 $C_m(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/л
 $\kappa = 1,097$ См·м⁻¹

$\lambda_m = ?$

Решение:

Удельная и молярная электрические проводимости связаны следующим соотношением: $\lambda_m = \kappa / C$,
 где C – концентрация раствора, моль/м³.

Следовательно, $\lambda_m = \kappa / C(\text{AgNO}_3) \cdot 1000$

$$\lambda_m = \frac{1,097 \cdot \text{См} \cdot \text{м}^{-1}}{0,1 \text{ моль} / \text{л} \cdot 1000} = 1,097 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ответ: $1,097 \cdot 10^{-2}$ См·м²·моль⁻¹.

Задача 2. Одинаковы ли удельная и молярная электрические проводимости 0,1М растворов CH_3COONa и CH_3COOH и 0,01М растворов KCl и HCl ? Изменятся ли эти величины с повышением температуры?

Решение

а) Ацетат натрия сильный электролит. Это означает, что ионов (переносчиков электричества) в 0,1М раствора CH_3COONa больше, чем в растворе уксусной кислоты той же концентрации. Следовательно, κ и λ_m больше у CH_3COONa .

б) Электрическая проводимость 0,01М раствора HCl больше электрической проводимости 0,01М раствора KCl , так как скорость движения ионов H^+ больше скорости движения катионов K^+ .

в) С повышением температуры увеличивается скорость движения ионов, а у слабых электролитов, к тому же, возрастает степень диссоциации. Следовательно, с повышением температуры κ и λ_m увеличивается.

Задача 3. Вычислить молярную электрическую проводимость иодида калия при бесконечном разведении (λ_m^0) и 298К, если известно, что подвижность катиона калия равна $73,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹, а подвижность аниона иода – $76,9 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹.

Дано:
 $U(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹
 $U(\text{I}^-) = 76,9 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹

$\lambda_m^0(\text{KI}) = ?$

Решение:

Согласно закона Кольрауша, что сумма подвижностей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости при бесконечном разведении, находим:

$$\lambda_m^0(\text{KI}) = U(\text{K}^+) + U(\text{I}^-)$$

$$\lambda_m^0(\text{KI}) = 73,5 \cdot 10^{-4} + 76,9 \cdot 10^{-4} = 150,4 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ответ: $\lambda_m^0(\text{KI}) = 150,4 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹.

Задача 4. Определить степень и константу диссоциации NH_4OH в 0,01 М растворе при 298 К, если для этого раствора молярная электрическая проводимость равна $11,2 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹, а предельная молярная электрическая проводимость $271,2 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹.

Дано:
 $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 \text{ моль/л}$
 $\lambda_m(\text{NH}_4\text{OH}) = 11,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\lambda_m^0(\text{NH}_4\text{OH}) = 271,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\alpha - ? \quad K_d - ?$

Решение:
 Для слабого электролита степень диссоциации определяется соотношением Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda_m}{\lambda_m^0}$$

Связь между молярной электрической проводимостью и концентрацией слабого электролита установлена с помощью закона разбавления Освальда: $K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$

1) $\alpha = \frac{11,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{271,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0413.$

2) $K_d = \frac{(0,0413)^2 \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{1 - 0,0413} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$

Ответ: $\alpha = 0,413$; $K_d = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$

Задача 5. Удельная электрическая проводимость 0,02 М раствора KCl при 298 К равна 0,277 См · м⁻¹, а его сопротивление 431,8 Ом. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора уксусной кислоты, если сопротивление раствора уксусной кислоты в том же сосуде равно 750 Ом.

Дано:
 $T = 298 \text{ К}$
 $C(\text{KCl}) = 0,02 \text{ моль/л}$
 $\kappa(\text{KCl}) = 0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$
 $R(\text{KCl}) = 431,80 \text{ Ом}$
 $R(\text{CH}_3\text{COOH}) = 750 \text{ Ом}$
 $\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$

Решение:
 Удельная электрическая проводимость раствора уксусной кислоты определяется по формуле:

$$\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_c}{R(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где K_c – постоянная сосуда, которую вычислим по результатам кондуктометрических измерений для раствора KCl.

1) $K_c = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = 0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 431,8 \text{ Ом} = 119,608 \text{ м}^{-1}.$

2) $\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_c}{R(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{119,608 \text{ м}^{-1}}{750 \text{ Ом}} = 0,159 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$

Ответ: $0,159 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$

Задача 6. Рассчитайте молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении при 298К, если известно, что придельные молярные проводимости растворов равны: $\lambda_m^0(\text{HCl}) = 426,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

$$\lambda_m^0(\text{NaCl}) = 126,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \quad \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Дано:
 $T = 298 \text{ К}$
 $\lambda_m^0(\text{HCl}) = 426,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\lambda_m^0(\text{NaCl}) = 126,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$

Решение:

Используя закон Кольрауша о независимой подвижности ионов, можно записать равенство:

$$\lambda_m^0(\text{HCl}) + \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lambda_m^0(\text{NaCl})$$

Отсюда:

$$\lambda_m^0 \text{ CH}_3\text{COOH} = \lambda_m^0(\text{HCl}) + \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda_m^0(\text{NaCl}) = (426,1 + 91,0 - 126,4) \cdot 10^{-4} = 390,710^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 3,907 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

ГЛАВА VIII.

Электрохимические методы исследования.

Потенциометрия.

Биомедицинская значимость темы

Методы потенциометрии используются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. С помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении ферментных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов вести контроль за состоянием воздушной среды.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ-потенциалов) позволяет разобраться в закономерностях многих биохимических процессов в организме, в частности, процессов биологического окисления и установить последовательность и энергетические значения ОВ-процессов. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы. При изучении явлений возбуждения в мышцах и координации мышечной деятельности у спортсменов применяется метод последовательной регистрации ряда отдельных токов действия мышцы (электромиография). Наряду с этим в медицинской практике широко используют материалы, в частности, металлы при эндопротезировании костных тканей, зубов, при введении которых в организм на границе металл – раствор образуется скачок потенциала и развиваются электрохимические процессы.

Потенциометрическое титрование применяется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ.

Равновесные электродные процессы и электродвижущие силы

Электрод – это система, состоящая из проводника I рода, контактирующего с проводником II рода, например, металлическая пластинка, опущенная в раствор соли этого металла. В такой системе на границе металл-раствор (твердая фаза – жидкость) возникает двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала, называемый **электродным потенциалом**.

Механизм возникновения электродного потенциала

Теоретической основой объяснения возникновения электродных потенциалов является сольватационная теория Л.В. Писаржевского – Н.А. Изгарышева. Согласно этой теории при погружении металлической пластинки в раствор собственной соли имеют место два основных процесса. Первый процесс – это ионизация металла пластинки, где в узлах кристаллической решетки находятся ионы – атомы:



Ионизация происходит под действием полярных молекул растворителя (воды). Образующиеся при этом электроны концентрируются на пластинке, заряжая ее отрицательно, а образующиеся катионы металла переходят с пластинки в раствор и концентрируются возле пластинки (рис. 1).

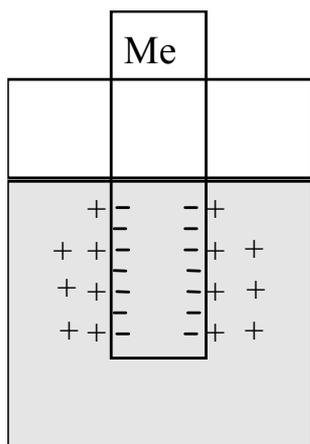
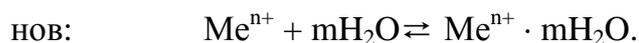


Рис. 1.

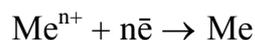
Второй процесс – это взаимодействие молекул растворителя с ионами металла, т.е. сольватация образующихся ионов:



При погружении пластинки металла в раствор вначале преобладает процесс ионизации металла:



но со временем скорость прямой реакции уменьшается, а растет скорость обратной реакции:



пока между этими процессами не установится динамическое равновесие:



или упрощенно $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$.

При этом на границе металл – раствор (твердая фаза – жидкость) устанавливается равновесный двойной электрический слой (ДЭС), т.е. упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на границе раздела фаз (рис. 1). ДЭС будет соответствовать скачок потенциала называемый электродным потенциалом. Потенциал, возникающий в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом**. Абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить невозможно. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю. На величину электродного потенциала влияют природа металла и растворителя. Чем меньше активность металла, тем меньшее количество электронов образуется на пластинке и тем меньший отрицательный заряд возникает на ней. Например, отрицательный заряд медной пластинки в растворе своей соли будет меньше заряда цинковой пластинки, помещенной в раствор собственной соли. Поэтому по отношению к цинковой пластинке (более активный металл) заряд медной пластинки принято считать «положительным». Кроме природы металла электродный потенциал зависит от температуры, активности ионов металла в растворе, а также величины заряда иона металла в растворе. Например, потенциал железного электрода в растворе FeCl_3 будет больше потенциала этого же электрода в растворе FeCl_2 .

Влияние всех перечисленных факторов на величину электродного потенциала металлического электрода выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\Phi^0_{Me^{n+}/Me}$ – стандартный электродный потенциал, значение которого определяется природой металла и растворителя, R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К, T – температура в Кельвинах, n – заряд ионов металла, F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль, \ln – натуральный логарифм, $a_{Me^{n+}}$ – активность (концентрация) потенциалопределяющих ионов металла в растворе, моль/л.

Гальванические элементы

Гальванический элемент (химический источник тока) – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую. Гальванический элемент состоит из двух электродов (полуэлементов). Между растворами отдельных электродов устанавливается контакт с помощью электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором KCl (солевой мостик) или с помощью мембраны. Они обеспечивают электрическую проводимость между растворами, но препятствуют их взаимной диффузии и являются вместе с электродами внутренней цепью гальванического элемента. Внешняя цепь гальванического элемента – это выводы электродов. По внешней цепи осуществляется переход электронов от одного металла к другому.

Различают гальванические элементы химические (биметаллические) и концентрационные.

Химические гальванические элементы состоят из двух металлов, опущенных в растворы своих солей.

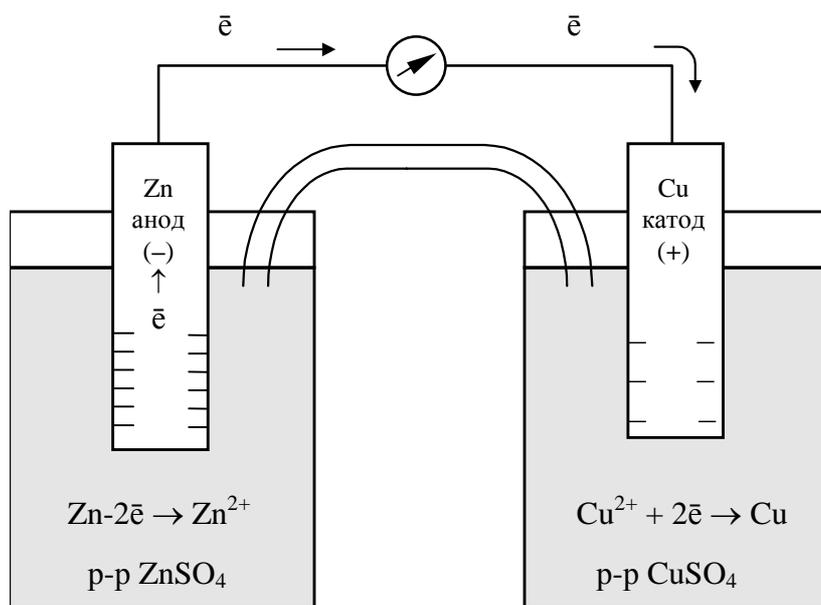
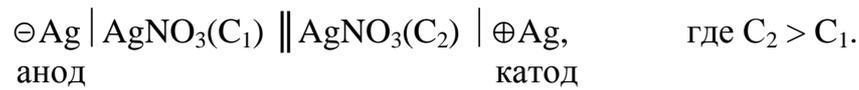


Рис. 2.

Примером химического гальванического элемента может служить элемент Якоби-Даниэля (рис. 2.).

Он состоит из медного электрода (т.е. медной пластинки, погруженной в раствор $CuSO_4$) и цинкового электрода (цинковой пластинки, погруженной в раствор $ZnSO_4$). На поверхности цинковой пластинки возникает ДЭС и устанавливается равновесие $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\bar{e}$. При этом возникает электродный потенциал цинка. Схема электрода будет иметь вид $Zn|ZnSO_4$ или $Zn|Zn^{2+}$, где вертикальная черта обозначает границу раздела фаз, на которой возникает ДЭС. Аналогично на медной пластинке также возникает ДЭС и устанавливается равновесие $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\bar{e}$. Поэтому возникает электродный потенциал меди. А схема электрода будет $Cu|CuSO_4$ или $Cu|Cu^{2+}$.



Уравнение для вычисления ЭДС концентрационных гальванических элементов имеет вид: $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2 - (\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1)$, отсюда

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad \text{где } a_2 > a_1.$$

Стандартные электродные потенциалы. Стандартный водородный электрод

Абсолютное значение электродного потенциала в настоящее время измерить или рассчитать невозможно. Но можно определить значение электродного потенциала относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Согласно международному соглашению таким стандартом служит **стандартный (нормальный) водородный электрод**, потенциал которого условно принят за нуль:

$$\varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0\text{В}.$$

Стандартный водородный электрод (рис. 3) представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор H_2SO_4 или HCl с $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, через который все время пропускается газообразный H_2 под давлением

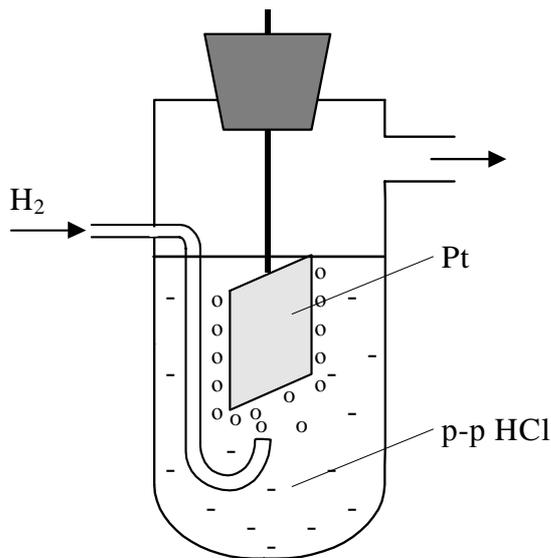
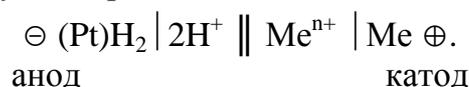


Рис. 3.

101,3 кПа при 298 К. Платина, отличающаяся высокой химической стойкостью, практически не может посылать свои ионы в раствор и в электродном процессе не участвует. Ее роль сводится к адсорбции на своей поверхности водорода и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода следующее: $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid 2\text{H}^+$. На поверхности платины протекает процесс: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

Стандартный электродный потенциал представляет собой электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из металла, погруженного в раствор своей соли, и стандартного водородного электрода. Измерения проводят в стандартных условиях: температура – 298 К, давление – 101,3 кПа и активность (концентрация) ионов металла в растворе – 1 моль/л.

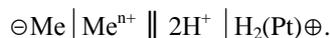
Если равновесие $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ смещено вправо и атомы водорода с платиновой пластинки переходят в виде ионов H^+ в раствор, то знак водородного электрода в гальваническом элементе будет отрицательным, а схема гальванической цепи:



ЭДС такой цепи равна: $E = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 - \varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$,

т.е. для электродов с более высоким значением электродного потенциала, чем у водородного, стандартный электродный потенциал будет величиной положительной (например, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$).

Если же в гальваническом элементе к водородному электроду будет направлен поток электронов, то реакция $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$ будет сдвинута влево, а схема гальванического элемента:



анод

катод

Тогда ЭДС:
$$E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0,$$

т.е. для электродов с более низким значением электродного потенциала, чем у водородного, стандартные электродные потенциалы будут отрицательными величинами (например, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$).

Если все металлы расположить последовательно по возрастающей величине их стандартных электродных потенциалов, получим ряд напряжений металлов, который широко используется при изучении окислительно-восстановительных свойств металлов и их катионов и в практике составления гальванических элементов.

На величину ЭДС гальванического элемента влияют природа электродов, активность ионов в растворе, температура. Из перечисленных факторов наибольшее влияние на величину ЭДС оказывает природа электродов. Чем дальше друг от друга удалены металлы в ряду напряжений (т.е. чем больше разница между стандартными потенциалами металлов), тем больше ЭДС гальванического элемента, в котором эти металлы использованы.

ЭДС химического гальванического элемента, измеренная при 298К и активной концентрации ионов металла в растворе их солей 1 моль/л называется **стандартной ЭДС** и равна:

$$E^0 = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0.$$

Например, для медноцинкового элемента стандартная ЭДС будет равна:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

Окислительно-восстановительные потенциалы

Электродный потенциал любого металла является окислительно-восстановительным потенциалом (ОВ-потенциал). Однако, в химии принято называть ОВ-потенциалами лишь те, которые возникают на инертных электродах (Pt, Pd и т.д.), помещенных в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества. Например, платиновая пластинка погруженная в раствор содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . Схема ОВ-электрода в этом случае будет записывается следующим образом: **Pt** | **$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2$** или **Pt** | **$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$** . Наличие запятой между окисленной и восстановленной формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Окислитель Fe^{3+} и восстановитель Fe^{2+} в растворе непрерывно взаимодействуют друг с другом. Этот обменный процесс описывается уравнениями:



В присутствии платины, которая в электродном процессе не участвует, обмен электронами между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} ускоряется. При этом происходит появление на металле электрического заряда и образование на границе раздела ДЭС. Постепенно происходит выравнивание скоростей окисления и восстановления и в системе инертный металл (Pt) – раствор ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) устанавливается в ДЭС равновесие, которое характеризуется определенным значением ОВ-потенциала.

Стандартный ОВ-потенциал представляет собой электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из ОВ-электрода, в котором активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества равны 1 моль/л, и нормального водородного электрода. Значения стандартных ОВ-потенциалов некоторых систем приведены в таблице:

Система	Реакция полуэлемента	φ^0 (В)
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,37
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	+ 1,07
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$	+ 0,54

Стандартные ОВ-потенциалы являются количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы. Чем выше значение φ^0 , тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма данной пары. Восстановительные свойства сильнее выражены у восстановленной формы в паре с меньшим значением φ^0 .

Величина ОВ-потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста-Петерса (Петерса):

$$\varphi_{(ок., вос.)} = \varphi^0_{(ок., вос.)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{окисл.}}{a_{восст.}},$$

где n – число электронов, участвующих в ОВ реакции; $a_{окисл.}$ и $a_{восст.}$ – активности окисленной и восстановленной форм в растворе. Например, для выше взятого электрода уравнение имеет вид:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad \text{где } n = 1.$$

Если в сопряженную ОВ-систему входят ионы H^+ или OH^- , то потенциал такой системы зависит и от их активности.

Например, для системы $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ уравнение Петерса имеет вид:

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}, \quad \text{где } n = 5.$$

Таким образом, на значение ОВ-потенциала влияет природа сопряженной ОВ-пары, соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе, температура и pH раствора. Из уравнения Петерса следует, что чем выше температура, больше концентрация окисленной формы и меньше концентрация восстановленной формы в растворе, тем больше значение ОВ-потенциала и выше окислительная способность системы.

Классификация электродов

Все используемые в потенциометрии электроды классифицируются по **назначению** и по **механизму возникновения** потенциала.

По своему назначению все электроды делятся на **электроды сравнения**, потенциалы которых не зависят от концентрации исследуемого раствора и **электроды определения**, на потенциал которых влияет концентрация определяемых ионов.

По механизму возникновения электродного потенциала различают обратимые и необратимые электроды.

Обратимыми называются электроды, в которых реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении. Если изменить направление движения тока, то реакция $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ пойдет в обратном направлении. Металлические электроды ($Zn|Zn^{2+}$, $Cu|Cu^{2+}$ и др.) являются обратимыми. **Необратимыми** электродами являются электроды, на которых при изменении направления тока идет не обратная, а побочная реакция.

Обратимые электроды делят на электроды первого рода, электроды второго рода, окислительно-восстановительные электроды и ионноселективные электроды.

Электроды I рода обратимы только по отношению к одному виду иона – катиона или аниона. К ним относятся, например, рассматриваемые выше металлические электроды, обратимые относительно катиона ($Zn|Zn^{2+}$, $Cu|Cu^{2+}$ и др.). Они применимы как электроды определения (индикаторные электроды). Потенциал такого электрода зависит по уравнению Нернста от концентрации (активности) одного иона.

К электродам первого рода относятся также газовые электроды, которые могут быть обратимы по отношению к катиону или аниону. Их создают по схеме **(Me) газ|раствор**. Металл должен быть инертным по отношению к веществам, находящимся в растворе и необходим для создания поверхности, на которой протекает реакция. Типичным примером газового электрода является водородный электрод **(Pt)H₂|2H⁺**. Водородный электрод используется как стандартный электрод сравнения, но может служить и электродом определения (когда $a_{H^+} \neq 1$ моль/л). Если перейти от натурального логарифма \ln к десятичному \lg , то уравнение Нернста для водородного электрода примет вид:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{H^+}.$$

Так как при 298К сомножитель $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$, а $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$ и $n = 1$,

то $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg a_{H^+}$ или $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \text{ рН}$.

Отсюда,
$$\text{рН} = - \frac{\varphi_{2H^+/H_2}}{0,059}.$$

Электроды II рода обратимы по отношению к двум видам ионов, т.е. их потенциал зависит от активности (концентрации) катиона металла в растворе и аниона труднорастворимой соли этого металла.

Электрод II рода состоит из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор электролита, содержащий анион одноименный с труднорастворимой солью. Примером такого электрода является **хлорсеребряный электрод** (рис. 4), который состоит из серебряной проволоки (1) с нанесенным слоем $AgCl$ (2), погруженной в раствор, содержащий Cl^- -ионы (HCl , KCl) определенной концентрации, (4) – микрощель для контакта с исследуемым раствором.

Основному химическому процессу $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ сопутствует реакция растворения-осаждения труднорастворимого электролита $AgCl$: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$.

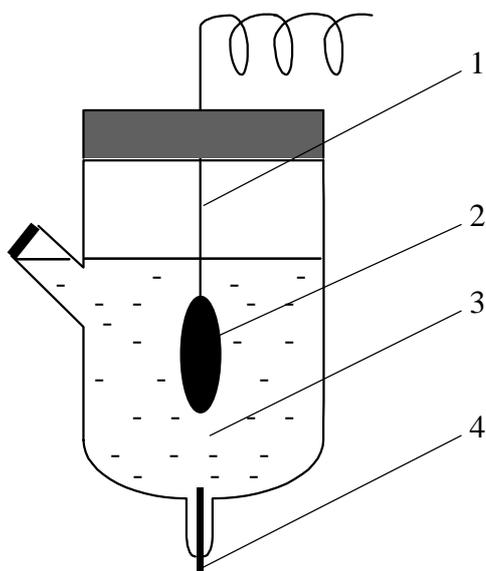
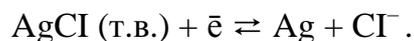


Рис. 4.

В присутствии Cl^- -ионов растворимость AgCl снижается. При данной температуре и данной концентрации KCl концентрация ионов Ag^+ практически постоянна. Потенциал возникает на границе $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ вследствие протекания электродной реакции:



Этот потенциал может быть выражен уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Для AgCl термодинамическая константа растворимости равна:

$$K_s^0 = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}, \quad \text{отсюда } a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s^0}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Подставляя значение a_{Ag^+} в уравнение Нернста, получим:

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s^0}{a_{\text{Cl}^-}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln K_s^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Соединяя постоянные при данной температуре величины $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ и $\frac{RT}{nF} \ln K_s^0$ в одну $\varphi^0_{\text{х.с.}}$ (постоянная хлорсеребряного электрода), получим уравнение потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi^0_{\text{х.с.}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

В конечном итоге потенциал хлорсеребряного электрода зависит от активности (концентрации) ионов хлора в растворе, связанной с активностью катионов серебра через величину K_s^0 . Так как $n = 1$, то при 298К $\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi^0_{\text{х.с.}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$.

Используя хлорсеребрянный электрод как электрод сравнения, проще всего поддерживать постоянную активность Cl^- -ионов, используя насыщенный раствор KCl . Схема такого электрода $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$.

Ионоселективные электроды — это электроды, потенциал которых зависит от концентрации только одного какого-то иона в растворе. Они служат электродами определения. При помощи ионоселективных электродов можно определить концентрацию ионов H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- и др.

Одним из важнейших представителей группы ионоселективных электродов является стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов водорода H^+ .

Стеклянный электрод (рис. 6) представляет собой тонкостенный шарик (мембрана) из специального сорта токопроводящего литиевого стекла (1), наполненный раствором 0,1 М HCl (2). В раствор соляной кислоты погружен внутренний хлорсеребрянный электрод сравнения (3). Электродная реакция сводится к обмену ионами H^+ между двумя фазами: стеклянной мембраной (1) и исследуемым раствором (4), которая протекает на поверхности стекла: $\text{R}(\text{Na}^+, \text{Li}^+) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}(\text{H}^+) + (\text{Na}^+, \text{Li}^+)$.

Состояние поверхности стекла определяется главным образом активностью ионов H^+ . Стеклянный электрод с водородной функцией схематически записывается:

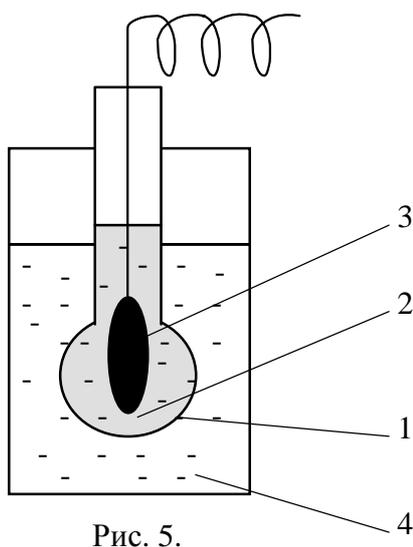
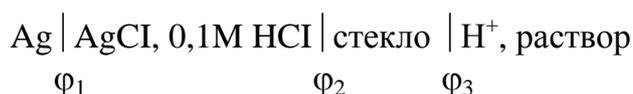


Рис. 5.



Потенциал стеклянного электрода складывается из нескольких потенциалов:

$$\varphi_{\text{стекл.}} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3,$$

где φ_1 – потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода сравнения (величина постоянная); φ_2 – потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (величина постоянная); φ_3 – потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (величина переменная, зависящая от активности H^+ в исследуемом растворе). Объединяя постоянные величины под \mathbf{K} получим уравнение потенциала стеклянного электрода:

$$\varphi_{\text{стекл.}} = K + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \varphi_{\text{стекл.}} = K - 0,059 \text{pH}, \quad \text{где} \quad K = \varphi_1 + \varphi_2.$$

Потенциометрический анализ

Различают **прямую потенциометрию** (ионометрию) и **потенциометрическое титрование**.

Потенциометрические методы анализа основаны на определении зависимости между электрохимическим потенциалом индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор и концентрацией определяемого вещества в этом растворе. Эта зависимость описывается уравнением Нернста. В разбавленных растворах коэффициенты активности ионов близки к единице, а активность близка к концентрации, поэтому можно пользоваться уравнением Нернста в концентрационной форме:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}},$$

где E – ЭДС цепи; E^0 – стандартное значение ЭДС гальванической цепи. При измерении ЭДС в окислительно-восстановительных системах применяют уравнение:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]},$$

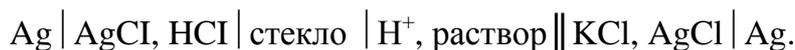
где **[окисл.]**, **[восст.]** – концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе, E^0 – значение ЭДС стандартной окислительно-восстановительной цепи. В этом случае применяют инертный металлический электрод, чаще всего платиновый, потенциал которого зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм веществ. Используя газовый электрод в паре с электродом сравнения возможно прямое потенциометрическое определение содержания газа в образце, т.к. в этом случае ЭДС цепи будет определяться уравнением:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{газ}].$$

Вышеуказанные уравнения лежат в основе потенциометрических методов анализа.

Потенциометрическое определение рН. Для измерения рН в исследуемый раствор с неизвестной концентрацией ионов H^+ помещают электрод сравнения (например, хлорсеребряный) и стеклянный электрод, являющийся ионноселективным электродом определения. Стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод присое-

диняют к разным полюсам. Образуется гальваническая цепь, которая условно записывается так:



ЭДС такой цепи равна разности потенциалов хлорсеребряного электрода сравнения и стеклянного электрода определения:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{стекл.}}$$

Подставим значение $\varphi_{\text{ст.}}$ в выражение, получим:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - (K - 0,059 \text{ рН}).$$

Обозначим постоянные $\varphi_{\text{х.с.}}$ и K постоянной **const**, получим:

$$E = \text{const} + 0,059 \text{ рН}, \text{ откуда}$$

$$\text{рН} = \frac{E - \text{const}}{0,059}.$$

Потенциометрическое титрование. Потенциометрическим титрованием называют метод определения концентрации или количества вещества по потенциометрическим кривым титрования. В анализируемый раствор опускают электроды определения и сравнения, которые составляют гальваническую цепь. После каждого добавления малых порций титранта (по 0,1–0,2 мл) из бюретки в анализируемый раствор измеряют ЭДС или рН. По результатам титрования строят кривую потенциометрического титрования, представляющую собой график зависимости ЭДС в милливольтгах от объема раствора титранта в случае окислительно-восстановительного титрования или рН от объема раствора титранта в случае кислотно-основного титрования (рис. 6). Кривая потенциометрического титрования характеризуется наличием почти вертикального отрезка кривой, называемым скачком титрования. Скачок титрования свидетельствует о резком изменении потенциала индикаторного электрода (скачок потенциала), а это достигается в том случае, когда в области точки эквивалентности наблюдается резкое изменение концентрации титруемых ионов. Середина скачка титрования соответствует точке эквивалентности, для нее $V(\text{титр.}) = V_{\text{экв.}}$. Потенциометрическое титрование основано на реакциях нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения, при этом фиксирование точки эквивалентности проводится безиндикаторным способом.

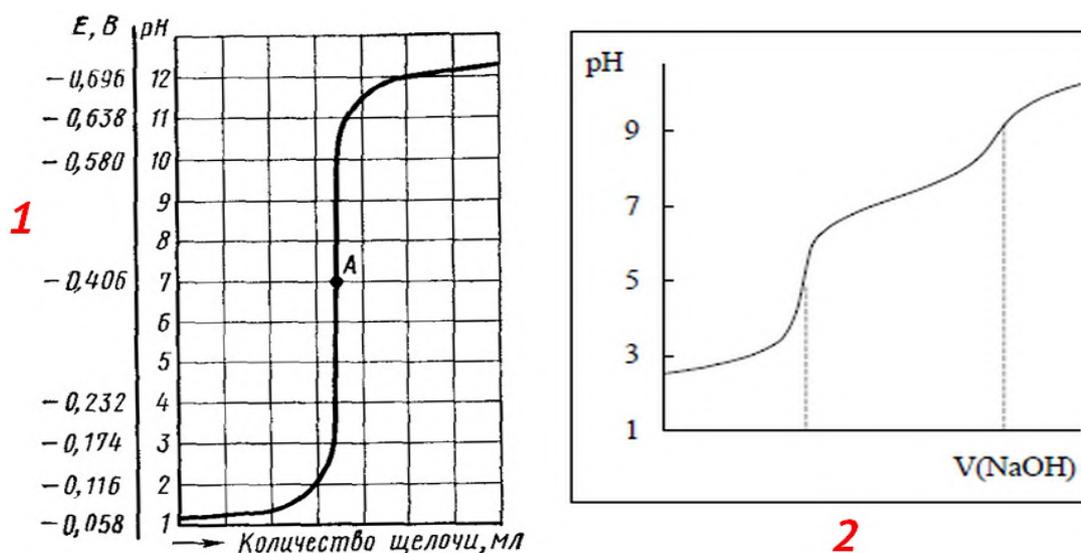


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования.

1 – сильной кислоты; 2 – слабой кислоты

В зависимости от реакций, лежащих в основе титрования, подбирают титранты, способы определения точки эквивалентности. Типом протекающей реакции определяется и выбор электрода определения. При кислотно-основном титровании рН раствора измеряется с помощью стеклянного электрода определения. При окислительно-восстановительном титровании применяют окислительно-восстановительный платиновый электрод определения. В случае комплексометрического титрования в качестве электрода определения используют ионоселективный электрод, чувствительный к концентрации анализируемого иона, участвующего в реакции комплексообразования.

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами анализа. Относительная погрешность при проведении потенциометрического титрования составляет 0,5–1%, что меньше, чем при титровании с индикаторами (1–2%). Потенциометрия выгодно отличается от кондуктометрии тем, что присутствующие в растворе электролиты, как правило, не мешают титрованию. Измеряемая ЭДС не обладает тем свойством аддитивности, которое присуще электрической проводимости.

Метод потенциометрического титрования позволяет определить концентрацию веществ в мутных и окрашенных растворах, допускает автоматизацию титрования и определение концентрации нескольких веществ в одной порции исследуемого раствора. Этот метод используется для определения констант диссоциации и констант гидролиза биологически активных веществ (аминокислот, полисахаридов, белков, жиров, нуклеиновых кислот); для определения констант равновесия отдельных стадий биологического окисления; для определения констант нестойкости и состава хелатных комплексных соединений биометаллов с аминокислотами, белками, ферментами. Этот метод используют для изучения кинетики и механизма биохимических реакций, для контроля за физиологическими процессами, связанными с переносом либо электронов, либо ионов. Потенциометрическое титрование применяют в санитарной практике для анализа и контроля за состоянием окружающей среды.

Основные вопросы темы

1. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнения Нернста и Петерса для вычисления значений потенциалов.
2. Гальванические элементы (химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ-потенциалов.
3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлорсеребряный). Ионоселективные электроды (стеклянный электрод). Устройство и механизм возникновения потенциала.
4. Электроды сравнения и электроды определения (индикаторные), применяемые в потенциометрии.
5. Сущность потенциометрического определения рН.
6. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

Экспериментальные работы

Работа № 1. Определение концентрации раствора слабой кислоты и ее константы диссоциации методом потенциометрического титрования.

Цель работы. Научиться определять концентрацию слабой кислоты в растворе и ее константу диссоциации методом потенциометрического титрования.

Приборы и реактивы. Иономер, магнитная мешалка, бюретка для титрования, пипетка Мора на 10 мл, стакан для титрования, раствор уксусной кислоты неизвестной концентрации, 0,1000 н раствор гидроксида натрия.

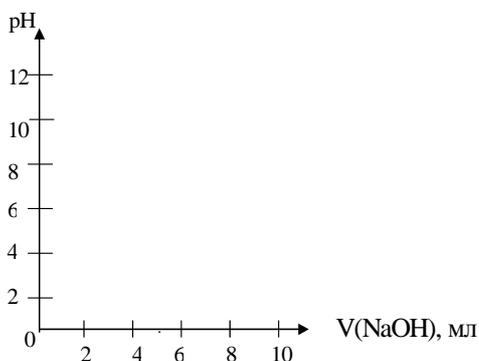
Задание 1. Определить концентрацию уксусной кислоты в растворе.

В стакан для титрования с помощью пипетки Мора отмерить 10 мл исследуемого раствора уксусной кислоты, а затем 10 мл воды. С помощью магнитной мешалки перемешать раствор и измерить значение рН исходного раствора на ионометре, **работая строго по инструкции**. Далее титровать раствор кислоты, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице:

№ п/п	Объем каждой порции добавляемого титранта, мл	Общий объем титранта по бюретке, мл	рН раствора
1	0	0	
2	4	4	
3	2	6	
4	2	8	
5	1	9	
6	0,2	9,2	
7	0,2	9,4	
8	0,2	9,6	
9	0,2	9,8	
10	0,2	10,0	
11	0,2	10,2	
12	0,2	10,4	

При этом протекает реакция: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$.

После добавления каждой порции титранта, раствор перемешивают и измеряют его рН. Результаты измерений записать в вышеуказанную таблицу. По данным таблицы построить кривую зависимости рН раствора от общего объема добавляемого раствора титранта:



По кривой потенциометрического титрования определить эквивалентный объем титранта, опуская с середины скачка титрования на кривой титрования перпендикуляр на ось абсцисс. По закону эквивалентов рассчитать концентрацию кислоты:

$$C_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где $V(\text{NaOH})$ – эквивалентный объем титранта.

Задание 2. Определить константу диссоциации уксусной кислоты.

В стакан с помощью пипетки Мора отмеряют 10 мл раствора уксусной кислоты, добавляют 10 мл воды и приливают из бюретки половину объема титранта гидроксида натрия, пошедшего на титрование в первом задании для достижения эквивалентной точки. Раствор перемешивают и измеряют его pH. В этом случае 50% кислоты прореагировало и соответственно столько же образовалось соли, т.е.

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COO}^-),$$

тогда из уравнения $K_{\text{д.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ следует, что $K_{\text{д.}} = [\text{H}^+]$

или логарифмируя, получаем $\text{pH} = \text{p}K$. Отсюда, $K_{\text{д.}} = 10^{-\text{p}K} = 10^{-\text{pH}}$.

Работа № 2. Стеклоанный электрод. Зависимость потенциала стеклоанного электрода от концентрации ионов водорода.

Цель работы. Экспериментально установить зависимость потенциала стеклоанного электрода от концентрации ионов водорода.

Порядок выполнения работы. В растворы соляной кислоты с концентрацией от 0,00001 до 1 моль/л последовательно опускают стеклоанный электрод и электрод сравнения, например, хлорсеребряный и измеряют значение pH и ЭДС цепи для каждого из указанных растворов, начиная с самого разбавленного. Полученные данные вносят в таблицу. Рассчитывают величину потенциала стеклоанного электрода в растворах соляной кислоты разной концентрации по формуле: $\varphi_{\text{ст.}} = E - 0,055 \text{ (В)}$, где E – значение ЭДС в гальванической цепи.

По расчетным значениям $\varphi_{\text{ст.}}$ строят график зависимости $\varphi_{\text{ст.}}$ от pH, откладывая на оси абсцисс величины pH, а на оси ординат – значения $\varphi_{\text{ст.}}$. Из графика определяют величину стандартного потенциала стеклоанного электрода ($\varphi_{\text{ст.}}^0$) как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (рис. 7).

Экспериментальные результаты зависимости потенциала стеклоанного электрода от концентрации ионов водорода

№ п/п	С(НСl) моль/л	pH	E цепи, В	$\varphi_{\text{ст.}}$, В
1	0,00001			
2	0,0001			
3	0,001			
4	0,01			
5	0,1			
6	1,0			

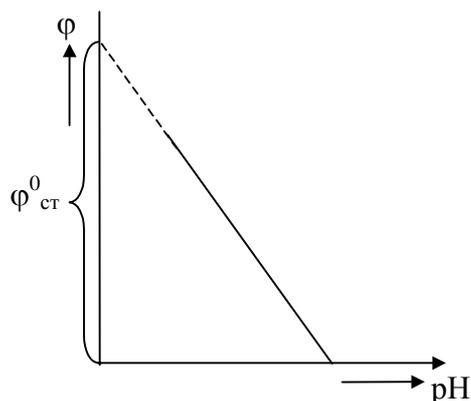


Рис. 7. График зависимости потенциала стеклянного электрода от pH

Делают вывод о зависимости потенциала стеклянного электрода от концентрации ионов водорода.

Тестовый самоконтроль

- Значение электродного потенциала при погружении металлической пластинки в раствор соли этого металла зависит от:**
 - величины заряда катиона металла;
 - величины заряда аниона соли;
 - активности катиона металла в растворе;
 - температуры.
- Уравнение для вычисления ОВ потенциала имеет вид:**
 - $\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$;
 - $\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$;
 - $\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{восст}}}{a_{\text{окисл}}}$;
 - $\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{восст}}}{a_{\text{окисл}}}$.
- Укажите схему водородного электрода:**
 - $(\text{Pt}) \text{H}_2^+ | \text{H}_2$;
 - $\text{Pt} | \text{H}_2, \text{H}^+$;
 - $\text{H}_2 | 2\text{H}^+$;
 - $(\text{Pt}) \text{H}_2 | 2\text{H}^+$.
- Электрод $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$ является:**
 - электродом I рода;
 - электродом II рода;
 - электродом сравнения;
 - электродом определения.
- Стандартный потенциал никелевого электрода $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$ составляет $-0,23\text{В}$. Потенциал никелевого электрода $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$ при температуре 298К и активности ионов никеля $0,1$ моль/л равен:**
 - $-0,2005\text{ В}$;
 - $-0,171\text{ В}$;
 - $-0,289\text{ В}$;
 - $-0,2595\text{ В}$.
- Укажите процессы, протекающие на электродах в кадмий-цинковом гальваническом элементе ($\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,45\text{В}$):**
 - $\text{Cd} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$;
 - $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$;
 - $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;
 - $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$.
- У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:**
 - $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$;
 - $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$;
 - $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$;
 - $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$.

8. Стандартный потенциал медного электрода $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+} +0,34\text{В}$. Стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}|\text{Ag}^+ +0,8\text{В}$. Стандартная ЭДС серебряно-медного гальванического элемента $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+|\text{Ag}$ при стандартных условиях равна:
 а) 0,46 В; б) – 0,46 В; в) 1,14 В; г) – 1,14 В.
9. Стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}|\text{Ag}^+ +0,8\text{В}$. ЭДС концентрационного гальванического элемента $\text{Ag}|\text{Ag}^+ (0,1\text{моль/л}) \parallel \text{Ag}^+(1\text{моль/л})|\text{Ag}$ при 25°C равна:
 а) – 0,059 В; б) 0,0295 В; в) 0,059 В; г) – 0,0295 В.
10. Определить концентрацию уксусной кислоты в растворе, если при потенциометрическом титровании 10 мл этого раствора 0,1 н раствором КОН кривая потенциометрического титрования имеет вид :
- а) 0,0100 моль/л; б) 0,0500 моль/л;
 в) 0,1000 моль/л; г) 0,5000 моль/л.

ЗАДАЧИ

1. Вычислите рН мочи, если потенциал водородного электрода, погруженного в нее, равен –0,354В при 25°C .
 Ответ: рН = 6.
2. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода равен +0,24В. Рассчитайте потенциал хлорсеребряного электрода, заполненного раствором HCl с активностью Cl^- -ионов 0,01 моль/л при 25°C .
 Ответ: 0,358 В.
3. Стандартный потенциал ОВ системы $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$ равен +0,77В. Рассчитайте ОВ потенциал электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ при 298К, если активность Fe^{3+} -ионов равна 0,1 моль/л, а Fe^{2+} -ионов равна 0,01 моль/л.
 Ответ: 0,829 В.
4. Стандартный ОВ потенциал системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ равен +1,52 В. Рассчитать ОВ потенциал этой системы при 298 К, если концентрацию KMnO_4 уменьшить до 0,1 моль/л (считать, что коэффициент активности равен 1).
 Ответ: 1,508 В.
5. Составлена цепь из двух водородных электродов, опущенных в растворы соляной кислоты с различными значениями рН. Рассчитайте ЭДС цепи $(\text{Pt})\text{H}_2 | 2\text{H}^+(\text{C}_1) \parallel 2\text{H}^+(\text{C}_2) | \text{H}_2(\text{Pt})$ при 298 К, если рН первого раствора равен 3, а рН второго раствора равен 1.
 Ответ: 0,118 В.

Эталонные решения задач

Задача 1. Вычислить потенциал медного электрода, если медная пластинка опущена в раствор медного купороса с активностью ионов меди 0,02 моль/л при 25°C. Стандартный потенциал медного электрода равен +0,34 В.

Дано:
 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,02$ моль/л
 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$

$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = ?$

Решение:

Уравнение Нернста для расчета значения электродного потенциала, возникающего на границе металл-раствор, имеет вид:
 $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$. Переходя от натурального логарифма к десятичному получаем:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Схема медного электрода: $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ и на электроде протекает процесс $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$, отсюда $n = 2$. При 298 К сомножитель $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$, а уравнение примет вид:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Отсюда находим, что $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = +0,34 + 0,0295 \cdot \lg 2 \cdot 10^{-2} = 0,34 + 0,029 \cdot (-1,7) = 0,34 - 0,05 = 0,29\text{В}$. Ответ: 0,29 В.

Задача 2. Найти ЭДС элемента при 25°C, составленного из серебряного и свинцового электродов, металлические пластинки которых погружены в раствор нитрата серебра с концентрацией 0,1 моль/л и раствор нитрата свинца (II) с концентрацией 0,25 моль/л (считать, что коэффициент активности в обоих случаях равен 1), если значения стандартных электродных потенциалов серебра и меди соответственно равны + 0,80В и -0,13 В.

Дано:
 $C(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/л
 $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,25$ моль/л
 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$
 $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}$

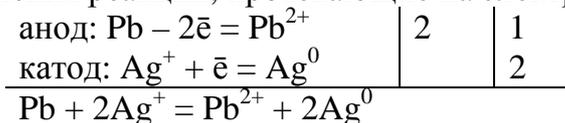
$E = ?$

Решение:

Так как $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 > \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$, то катодом является серебряный электрод, а анодом – свинцовый электрод. Записываем схему гальванического элемента:



Записываем уравнения реакций, протекающие на электродах:



ЭДС гальванического элемента равен: $E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$ или в нашем случае
 $E = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$.

1. При 25°C потенциал серебряного электрода: $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ag}^+}$, где

$a_{\text{Ag}^+} = C \cdot f_a$, отсюда $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 \cdot 1 = 0,8 + 0,059 \cdot (-1) = 0,741\text{ В}$.

2. Для свинцового электрода: $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,25 \cdot 1 = -0,13 + 0,0295 \cdot (-0,6) = -0,3 - 0,0177 = -0,3177 \text{ В.}$

3. $E = 0,741 - (-0,3177) = 1,0587 \text{ В.}$

Ответ: 1,0587 В.

Задача 3. Определите ЭДС концентрационного гальванического элемента при 25°C, составленного из двух серебряных электродов, погруженных в растворы нитрата серебра с активностью ионов серебра 1 моль/л и 0,5 моль/л. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода равен +0,80 В.

<p style="text-align: center;">Дано:</p> $a_1(\text{Ag}^+) = 0,5 \text{ моль/л}$ $a_2(\text{Ag}^+) = 1,0 \text{ моль/л}$ $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}$	<p style="text-align: center;">Решение</p> <p>Записываем схему гальванического элемента:</p> $\ominus \text{Ag} \mid \text{Ag}^+(0,5 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ моль/л}) \mid \text{Ag} \oplus$ <p>ЭДС концентрационного гальванического элемента равна:</p> $E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_2}{a_1}, \text{ где } n = 1, \text{ а } a_2 > a_1$
<hr/> <p>$E = ?$</p>	

При 25°C $E = \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{0,5} = 0,059 \lg 2 = 0,059 \cdot 0,3 = 0,0177 \text{ В.}$

Ответ: 0,0177 В.

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

<p style="text-align: center;">Дано:</p> $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,52 \text{ В}$ <p style="text-align: center;">$\text{pH} = 5$</p> <hr/> $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = ?$	<p style="text-align: center;">Решение:</p> <p>Уравнение Петерса для расчета ОВ потенциала данной системы имеет вид:</p> $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}, \text{ где } n = 5$
--	---

По сравнению со стандартными условиями изменилась только активная концентрация H^+ – ионов: т.к. $\text{pH} = 5$, то $a_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ моль/л. Поэтому

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-5})^8}{1} = 1,52 + 0,0118 \cdot \lg 10^{-40} = 1,52 - 0,472 = 1,048 \text{ В.}$$

Ответ: 1,048 В.

Ответы

ГЛАВА I. Элементы химической термодинамики

Номер тестового вопроса																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
б	а, в	а, г	а, б, в	а, г	в	в	б, в	а	а, б, в	в	в	а, в, г	а, г	г	б	г	в	а, в	б

Основные термодинамические константы некоторых веществ			
Вещество	S ⁰ Дж/моль.град	ΔH ⁰ кДж/моль энтальпия	ΔG ⁰ кДж/моль св. энергия Гиббса
Cl ₂ (г)	223,0	0	0
F ₂ (г)	203	0	0
H ₂ (г)	130,6	0	0
O ₂ (г)	205,0	0	0
O ₃ (г)	238,8	142,3	163,2
S(ромб)	31,6	0	0
CO(г)	197,4	-110,5	-137,2
CO ₂ (г)	213,6	-393,5	-394,3
CH ₄ (г)	186,2	-74,85	-50,75
C ₂ H ₄ (г)	219,4	52,28	68,11
HCl(г)	186,7	-92,3	-95,2
HF(г)	173,5	-268,6	-269,9
H ₂ O(г)	188,7	-241,8	-228,6
H ₂ O(ж)	70,08	-285,8	-237,3
H ₂ O ₂ (ж)	105,8	-187,0	-120,4
H ₂ S(г)	205,6	-20,15	-33,0
H ₂ SO ₄ (ж)	156,9	-821,3	-690,1
NH ₃ (г)	192,5	-46,19	-16,6
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	220,3	-1179,0	-900,8
NO(г)	210,6	90,37	86,57
NO ₂ (г)	240,4	33,89	51,84
N ₂ O(г)	220,0	81,555	103,6
SO ₂ (г)	248,1	-296,9	-300,4
SO ₃ (г)	256,1	-395,2	-370,4
CCl ₄ (ж)	214,4	-139,3	-68,2
CaO(к)	—	-635,1	—

ГЛАВА II. Химическая кинетика и катализ

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
а, г	в	а	б	б	б	г	б	б	г

ГЛАВА III. Учение о растворах. Термодинамика образования растворов. Коллигативные свойства растворов. Законы Вант-Гоффа и Рауля

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
б, в, г	в	в	д	б, г	а, б, в	б, в	в	а	г

ГЛАВА IV. Учение о растворах. Теория растворов слабых электролитов. Теория растворов сильных электролитов. Протонная теория кислот и оснований. Типы протолитических реакций. Ионное произведение воды и водородный показатель

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
в	б	а, в	а	а, в, г	а, б, в	а, в	б	в	а	г	а	а	в	а, г

ГЛАВА V. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
а, б	г, д	б, в, г	а, в, г	а, г	б, в, г	а	в	б	а, г	а, б, г, д	б, д	в	а	г

ГЛАВА VI. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
а, б, г	а, в	а, б, г	г	г	в, г	б, г	б	б	в	б, в	а, б, в	б	в	в

ГЛАВА VII. электрическая проводимость

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
а, б, в, г	а, в	в	а, г	б, г	г	б	г	г	г

ГЛАВА VIII. Потенциометрия

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
а, в, г	в	г	б, в	г	б, в	г	а	в	в

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ		3
Глава I.	Элементы химической термодинамики	5
Глава II.	Химическая кинетика и катализ	30
Глава III.	Учение о растворах. Термодинамика образования растворов. Коллигативные свойства растворов	51
Глава IV.	Учение о растворах. Теория растворов слабых и сильных электролитов. Протонная теория кислот и оснований	68
Глава V.	Учение о растворах. Буферные растворы	80
Глава VI.	Гетерогенные равновесия	95
Глава VII.	Электрическая проводимость растворов электролитов	110
Глава VIII.	Электрохимические методы исследования. Потенциометрия	126
ОТВЕТЫ		144

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Паневич Лариса Ивановна
Ткачев Сергей Викторович и др.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск **Е.В. Барковский**
Редактор **Л.И. Жук**
Компьютерный набор **О.И. Смирновой**
Компьютерная верстка **Н.М. Федорцовой**

Подписано в печать _____. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Печать офсетная.
Гарнитура “Times”. Усл. печ. л. _____. Уч.-изд. л. _____. Тираж _____ экз. Заказ _____.

Издатель и полиграфическое исполнение –
Белорусский государственный медицинский университет.
ЛВ № 410 от 08.11.99; ЛП № 51 от 17.11.97.
220050, г. Минск, Ленинградская, 6.