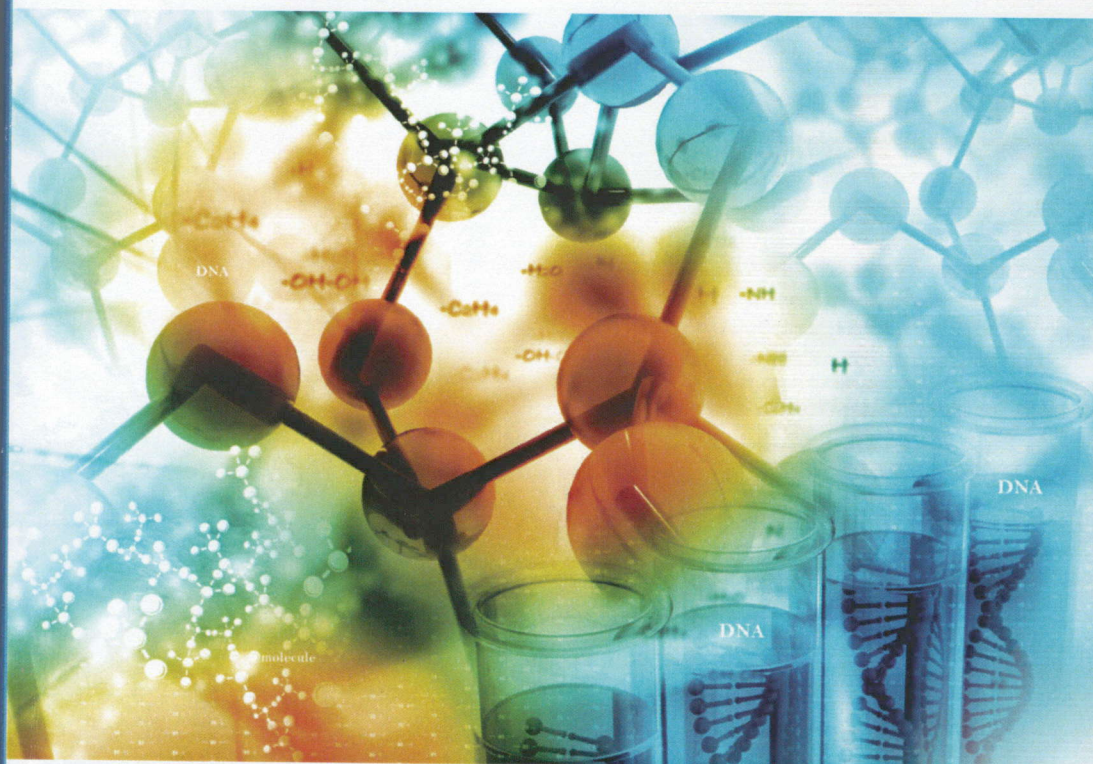


БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



БК 28.701
Б 63

Б 63 Бионеорганическая химия: учебное пособие /
авт.-сост. Неёлова О.В., Кубалова Л.М., Сев.-Осет. гос. ун-т. Владикавказ:
ИПЦ СОГУ, 2018. – 272 с.

ISBN 978-5-8336-0987-3

АВТОРЫ-СОСТАВИТЕЛИ: канд. хим. наук, доц. каф. общей и неорганической
химии ФГБОУ ВО «СОГУ» **О.В. НЕЁЛОВА**,
канд. хим. наук, доцент, зав. каф. общей и неорганической
химии ФГБОУ ВО «СОГУ» **Л.М. КУБАЛОВА**

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР – докт. хим. наук, проф. каф. общей и неорганической химии
ФГБОУ ВО «СОГУ» **К.Б. ДЗЕРАНОВА**.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: докт. хим. наук, проф., зав. каф. химии и физики
ФГБОУ ВО «Северо-Осетинская государственная
медицинская академия» Министерства здравоохранения
Российской Федерации **Р.В. КАЛАГОВА**,
докт. хим. наук, проф., зав. каф. неорганической и
физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Х.Б. КУШХОВ.

Учебное пособие «Бионеорганическая и биофизическая химия» составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по специальности 31.05.03 Стоматология и с рабочей программой дисциплины «Химия». Пособие предназначено для студентов 1 курса для подготовки к лабораторно-практическим занятиям по дисциплине и включает теоретическое обоснование и подробное изложение хода и проведения 15 лабораторных работ по основным разделам курса общей и физической химии, а также контрольные вопросы и задания для рейтингового контроля знаний студентов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО «СОГУ»

БК 28.701

© Издательско-полиграфический центр
Северо-Осетинского государственного
университета имени К. Л. Хетагурова, 2018

ISBN 978-5-8336-0987-3

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Правила техники безопасности и проведения работ в химической лаборатории.....	13
Меры первой помощи при несчастных случаях.....	15
ТЕМА 1.	
Основы химической термодинамики и термохимии.....	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.	
Термохимия. Определение тепловых эффектов химических реакций.....	27
ТЕМА 2.	
Химическое равновесие.....	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2.	
Химическое равновесие. Влияние концентрации веществ, участвующих в реакции, температуры и кислотности среды на смещение равновесия.....	36
ТЕМА 3.	
Основы химической кинетики. Катализ.....	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.	
Химическая кинетика. Определение константы скорости реакции второго порядка.....	49
ТЕМА 4.	
Учение о растворах. Коллигативные свойства растворов.....	54
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4.	
Приготовление растворов заданной концентрации. Коллигативные свойства водных растворов.....	64
ТЕМА 5.	
Растворы электролитов. Ионные равновесия в водных растворах электролитов.....	68

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»**

О.В. НЕЁЛОВА, Л.М. КУБАЛОВА

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

для студентов I курса специальности

31.05.03 Стоматология

**ВЛАДИКАВКАЗ
2018**

Утверждено
решением научно-методического совета СОГУ

Научный редактор – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии СОГУ им. К.Л. Хетагурова **К.Б. Дзеранова**

Рецензенты:

зав. кафедрой химии и физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Осетинская государственная медицинская академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, **д.х.н., профессор Р. В. Калагова;**

зав. кафедрой неорганической и физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», **д. х. н., профессор Х.Б. Кушхов.**

Учебное пособие «Бионеорганическая и биофизическая химия» составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по специальности **31.05.03 Стоматология** и с рабочей программой дисциплины «**Химия**». Пособие предназначено для студентов 1 курса для подготовки к лабораторно-практическим занятиям по дисциплине и включает теоретическое обоснование и подробное изложение хода и проведения 15 лабораторных работ по основным разделам курса общей и физической химии, а также контрольные вопросы и задания для рейтингового контроля знаний студентов.

© Издательство Северо-Осетинского государственного университета
имени Коста Левановича Хетагурова, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	6
Правила техники безопасности и проведения работ в химической лаборатории	14
Меры первой помощи при несчастных случаях	17
Тема № 1. Основы химической термодинамики и термохимии	18
Лабораторная работа № 1. Термохимия. Определение тепловых эффектов химических реакций	32
Тема № 2. Химическое равновесие	41
Лабораторная работа № 2. Химическое равновесие. Влияние концентрации веществ, участвующих в реакции, температуры и кислотности среды на смещение равновесия	45
Тема № 3. Основы химической кинетики. Катализ	53
Лабораторная работа № 3. Химическая кинетика. Определение константы скорости реакции второго порядка	62
Тема № 4. Учение о растворах. Коллигативные свойства растворов	69
Лабораторная работа № 4. Приготовление растворов заданной концентрации. Коллигативные свойства водных растворов	81
Тема № 5. Растворы электролитов. Ионные равновесия в водных растворах электролитов	87
Лабораторная работа № 5. Измерение рН в растворах сильных и слабых кислот и оснований и в растворах гидролизующихся солей потенциометрическим методом	96
Тема № 6. Кислотно-основные буферные системы	102
Лабораторная работа № 6. Приготовление буферных растворов и изучение их свойств	110

Тема № 7. Гетерогенные равновесия в растворах электролитов	117
Лабораторная работа № 7. Гетерогенные равновесия в растворах электролитов	122
Тема № 8. Комплексные соединения. Реакции замещения лигандов	128
Лабораторная работа № 8. Получение комплексных соединений и изучение их свойств	139
Тема № 9. Окислительно-восстановительные процессы	149
Лабораторная работа № 9. Окислительно-восстановительные свойства веществ. Определение направления редокс-процесса	161
Лабораторная работа № 10. Кондуктометрия. Определение степени и константы диссоциации электролитов	166
Тема № 10. Поверхностные явления в гетерогенных системах.	
Поверхностное натяжение и полная поверхностная энергия.	
Поверхностно-активные вещества	172
Лабораторная работа № 11. Измерение поверхностного натяжения жидкости. Определение полной поверхностной энергии	186
Лабораторная работа № 12. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) олеата натрия	192
Тема № 11. Адсорбционные равновесия и процессы на границе раздела фаз	196
Лабораторная работа № 13. Адсорбция. Изучение адсорбции CH_3COOH на поверхности активированного угля	207
Тема № 12. Коллоидно-дисперсные системы, их классификация, получение, способы очистки	213
Лабораторная работа № 14. Получение и устойчивость дисперсных систем. Коагуляция золей электролитами	233

Тема № 13. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их физико-химические свойства	246
Лабораторная работа № 15. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их свойства. Измерение вязкости растворов полимеров	256
Подготовка реферата	267
Тестовые задания	272
Ответы на тестовые задания	305
Список литературы	307
Приложение	310
Таблица 1. Коэффициенты активности ионов при различных ионных силах растворов	310
Таблица 2. Константы диссоциации слабых кислот и оснований (T = 298K)	310
Таблица 3. Произведения растворимости (ПР) некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах (T = 298K)	313
Таблица 4. Общие константы нестойкости ($K_{\text{нест}}$) комплексных ионов (T = 298K)	314
Таблица 5. Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов (T = 298K)	314
Таблица 6. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых реакций (T = 298K)	315

ВВЕДЕНИЕ

1. ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Формирование у будущего врача-стоматолога системных знаний об основных физико-химических закономерностях протекания биохимических процессов (в норме и при патологии) на молекулярном и клеточном уровнях; о строении и механизмах функционирования биологически активных соединений.
2. Формирование естественнонаучного мышления специалистов медицинского стоматологического профиля.
3. Выработка у студента интереса к исследовательской деятельности и активного применения полученных знаний при изучении других дисциплин.

2. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Задача курса – формирование творчески работающих специалистов с развитым научным мышлением, обладающих необходимым запасом знаний в области бионеорганической и биофизической химии, способных использовать теоретические знания при решении практических задач, проявляя при этом самостоятельность и инициативу. При изучении дисциплины необходимо:

1. Ознакомить студентов с принципами организации и работы химической лаборатории.
2. Ознакомить студентов с мероприятиями по охране труда и технике безопасности в химической лаборатории.
3. Сформировать у студентов представление о термодинамических и кинетических закономерностях протекания химических и биохимических процессов.

4. Изучить физико-химические аспекты важнейших биохимических процессов и гомеостаза в организме.
5. Изучить механизмы образования основного неорганического вещества костной ткани и зубной эмали, а также кислотно-основные свойства биожидкостей организма.
6. Изучить важнейшие законы электрохимии, позволяющих прогнозировать коррозионную стойкость и оптимизировать поиск новых конструкционных стоматологических материалов.
7. Изучить роль биогенных элементов и их соединений в живых системах.
8. Изучить физико-химические основы поверхностных явлений и факторов, влияющих на свободную поверхностную энергию; особенности адсорбции на различных границах разделов фаз; особенностей физико-химии дисперсных систем и растворов биополимеров.
9. Сформировать у студентов навыки изучения научной химической литературы.
10. Сформировать у студентов умения для решения проблемных и ситуационных задач.
11. Сформировать у студентов практические умения для постановки и выполнения экспериментальной работы.

3. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП СПЕЦИАЛИТЕТА

Базовая часть Блока 1. Дисциплина «Химия» проводится в 1 семестре.

К исходным требованиям, необходимым для изучения дисциплины, относятся знания, умения, и виды деятельности, сформированные в процессе изучения дисциплин школьных курсов: «Химия», «Математика», «Физика», «Биология». Дисциплина является основой для изучения последующих

дисциплин: «Биохимия», «Физиология», «Фармакология», «Гигиена», «Стоматологическое материаловедение».

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать:

- термодинамические и кинетические закономерности, определяющие протекание химических и биохимических процессов;
- физико-химические аспекты важнейших биохимических процессов и различных видов гомеостаза в организме: теоретические основы биоэнергетики, факторы, влияющие на смещение равновесия биохимических процессов;
- свойства воды и водных растворов сильных и слабых электролитов;
- способы выражения концентрации веществ в растворах, способы приготовления растворов заданной концентрации;
- основные типы равновесий и процессов жизнедеятельности: протолитические, гетерогенные, лигандообменные, редокс;
- механизмы действия буферных систем организма, их взаимосвязь и роль в поддержании кислотно-основного гомеостаза; особенности кислотно-основных свойств аминокислот и белков;
- закономерности протекания физико-химических процессов в живых системах с точки зрения их конкуренции, возникающей в результате совмещения равновесий разных типов;
- роль коллоидных поверхностно-активных веществ в усвоении и переносе малополярных веществ в живом организме;
- строение и химические свойства основных классов биологически важных биологических соединений;

- роль биогенных элементов и их соединений в живых системах;
- физико-химические основы поверхностных явлений и факторы, влияющие на свободную поверхностную энергию;
- особенности адсорбции на различных границах разделов фаз;
- особенности физико-химических свойств дисперсных систем и растворов биополимеров;
- физико-химические методы анализа в медицине (титриметрический, электрохимический, хроматографический, вискозиметрический).

Уметь:

- пользоваться физическим и химическим оборудованием;
- классифицировать химические соединения, основываясь на их структурных формулах;
- прогнозировать результаты физико-химических процессов, протекающих в живых системах, опираясь на теоретические положения;
- научно обосновывать наблюдаемые явления;
- производить физико-химические измерения, характеризующие те или иные свойства растворов, смесей и других объектов, моделирующих внутренние среды организма;
- представлять данные экспериментальных исследований в виде графиков и таблиц;
- производить наблюдения за протеканием химических реакций и делать обоснованные выводы;
- представлять результаты экспериментов и наблюдений в виде законченного протокола исследования;

- решать типовые практические задачи и овладеть теоретическим минимумом на более абстрактном уровне;
- решать ситуационные задачи, опираясь на теоретические положения, моделирующие физико-химические процессы, протекающие в живых организмах;
- уверенно ориентироваться в информационном потоке (использовать справочные данные и библиографию по химии).

Владеть:

- навыками самостоятельной работы с учебной, научной и справочной литературой; вести поиск и делать обобщающие выводы;
- навыками безопасной работы в химической лаборатории;
- навыками работы с химической посудой, реактивами, газовыми горелками и электрическими приборами.

4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Дисциплина «Химия» состоит из двух частей: 1 часть – «Бионеорганическая и биофизическая химия» и 2 часть – «Биоорганическая химия». В учебном пособии рассматривается 1 часть дисциплины «Химия», содержание которой отвечает примерной программе и состоит из следующих разделов.

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1.	Элементы химической термодинамики и кинетики	Предмет химической термодинамики. Типы термодинамических систем и процессов. Основные понятия термодинамики – внутренняя энергия; теплота и работа как формы передачи энергии. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Закон Гесса. Второй закон термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Критерии равновесия и направления самопроизвольного протекания процессов в закрытых

		<p>системах. Роль энтальпийного и энтропийного факторов. Экзэргонические и эндэргонические процессы, протекающие в организме.</p> <p>Термодинамика химического равновесия. Процессы обратимые и необратимые по направлению. Константы химического равновесия. Прогнозирование смещения химического равновесия. Стационарное состояние живого организма.</p> <p>Термодинамика фазовых равновесий. Фазовые превращения и равновесия. Одно- и двухкомпонентные системы. Диаграммы состояния. Твёрдые растворы. Сплавы на основе благородных металлов, кобальта, никеля, хрома, титана, меди, железа и их применение в ортопедической и хирургической стоматологии.</p> <p>Предмет и основные понятия химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скоростей и механизмов биохимических процессов. Скорость реакции, средняя скорость реакции в интервале времени, истинная скорость. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Константа скорости. Кинетические уравнения реакций. Порядок реакции. Период полупревращения. Понятие о фармакокинетике.</p> <p>Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных соударений. Энергетический профиль реакции; энергия активации; уравнение Аррениуса. Понятие о теории переходного состояния.</p> <p>Катализ. Гомогенный, гетерогенный катализ. Энергетический профиль каталитической реакции. Понятие об ингибиторах, промоторах, активаторах. Особенности каталитической активности ферментов. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Химическая кинетика как основа для изучения скоростей и механизмов биохимических процессов.</p>
2.	Учение о растворах. Основные типы химических равновесий и процессов в жизнедеятельности.	<p>Роль воды и растворов в жизнедеятельности. Физико-химические свойства воды. Термодинамика растворения. Законы Генри, Дальтона, Сеченова. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов. Закон Рауля. Изменение температуры фазовых переходов. Осмос. Осмотическое давление, закон Вант-Гоффа. Осмоляльность. Изоосмия. Роль осмоса в биологических системах.</p> <p>Протолитические равновесия и процессы. Элементы теории растворов сильных электролитов (Дебая-Хюккеля). Ионная сила раствора. Активность и коэффициент активности ионов. Константы кислотности и основности. Закон Оствальда. Влияние различных факторов на степень ионизации протолита. Протолитическая теория Брёнстеда-Лоури. Электронная теория (Льюиса) кислот и оснований. Константа автопротолиза воды. Расчёт рН протолитических систем. Буферные системы. Механизм буферного действия, буферная ёмкость. Буферные системы крови, слюны. Кислотно-основные свойства слюны, десневой жидкости, зубного ликвора. Понятие о кислотно-основном гомеостазе организма.</p> <p>Гетерогенные равновесия и процессы. Растворение</p>

		<p>малорастворимых электролитов в воде. Константа растворимости. Условия растворения и образования осадков. Гидроксисапатит и фторапатит – неорганические вещества костной ткани и зубной эмали. Механизм кальцификации и функционирования кальциевого буфера. Явление изоморфизма. Остеотропность металлов. Реакции, лежащие в основе образования конкрементов.</p> <p>Лигандообменные равновесия и процессы. Теория комплексных соединений, устойчивость комплексных соединений в растворе. Константа нестойкости комплексного иона. Инертные и лабильные комплексы. Представления о строении металлоферментов и других биоконплексных соединений (гемоглобин, цитохромы, кобаламины).</p> <p>Редокс-равновесия и процессы. Механизм возникновения электродного потенциала. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента. Понятие о редокс-системе. Окислительно-восстановительные потенциалы как критерий направления редокс-процесса. Уравнение Нернста-Петерса. Возникновение ЭДС в полости рта при металлопротезировании (гальванические процессы в полости рта). Электрохимия и репарация костной ткани. Коррозия химическая и электрохимическая. Коррозийная стойкость конструкционных стоматологических материалов в полости рта.</p>
3.	Физико-химия поверхностных явлений	<p>Термодинамика поверхностного слоя. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение. Методы определения поверхностного натяжения. Поверхностно-активные, неактивные и инактивные вещества. Правило Траубе. Межфазовые границы раздела. Энтальпия смачивания и коэффициент гидрофильности. Адгезия и когезия. Поверхностное натяжение биожидкостей в норме и при патологии.</p> <p>Адсорбция. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Измерение адсорбции на границе раздела твёрдое тело – газ и твёрдое тело – жидкость. Факторы, влияющие на адсорбцию газов и растворённых веществ. Мономолекулярная адсорбция, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция. Капиллярная конденсация, абсорбция, хемосорбция. Адсорбция электролитов. Неспецифическая (эквивалентная) адсорбция ионов. Правило Панета-Фаянса. Ионообменная адсорбция. Физико-химические основы адсорбционной терапии, гемосорбции, применения в медицине ионитов.</p>
4.	Физико-химия дисперсных систем и растворов ВМС	<p>Структура дисперсных систем. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Степень дисперсности. Классификация дисперсных систем: по степени дисперсности, по агрегатному состоянию фаз (аэрозоли, лиозоли, солизоли), по силе межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой необратимые и обратимые, лиофобные и лиофильные коллоиды), по подвижности дисперсной фазы (свободнодисперсные и связнодисперсные коллоидные системы).</p>

		<p>Методы получения и очистки коллоидных растворов. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация.</p> <p>Природа электрических явлений в дисперсных системах. Строение частиц дисперсной фазы лиофобных и лиофильных мицеллярных коллоидных систем. Механизм возникновения электрического заряда коллоидных частиц. Строение двойного электрического слоя. Мицелла, агрегат, ядро, коллоидная частица (гранула). Заряд и электрокинетический потенциал коллоидной частицы. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Явление перезарядки коллоидных частиц. Электрокинетические явления: электрофорез и электроосмос. Связь электрофоретической скорости коллоидных частиц с их электрокинетическим потенциалом (уравнение Гельмгольца-Смолуховского). Электрофоретическая подвижность. Мицеллярное строение слюны.</p> <p>Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов. Агрегация и седиментация частиц дисперсной фазы. Коагуляция и факторы, её вызывающие. Медленная и быстрая коагуляция. Порог коагуляции и его определение. Правило Шульце-Гарди. Чередование зон коагуляции. Коагуляция золью смесью электролитов: аддитивность, антагонизм, синергизм. Пептизация.</p> <p>Свойства растворов ВМС. Особенности растворения ВМС как следствие их структуры. Форма макромолекул. Механизм набухания и растворения ВМС. Зависимость величины набухания от различных факторов. Аномальная вязкость растворов ВМС. Вязкость крови и других биологических жидкостей. Осмотическое давление растворов биополимеров. Изoeлектрическая точка и методы её определения. Мембранное равновесие Доннана. Онкотическое давление плазмы и сыворотки крови. Устойчивость растворов биополимеров. Высаливание. Коацервация и её роль в биологических системах. Застуднение растворов ВМС. Синергизм.</p>
--	--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: усвоить правила работы и техники безопасности в химической лаборатории; правильно использовать химическую посуду и оборудование; научиться выполнять простейшие операции во время химического эксперимента.

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать следующие правила:

1. Перед лабораторной работой студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию.
1. Студент обязан работать в лаборатории в халате, длинные волосы должны быть убраны.
2. Студентам запрещается работать в лаборатории без присутствия преподавателя или учебного мастера.
3. Химическая посуда, необходимая для проведения эксперимента, должна быть чистой.
4. Вещества и растворы должны храниться в склянках, имеющих этикетки с разборчивой надписью.
5. Запрещается выливать избыток реактива из пробирки обратно в склянку с этим реактивом.
6. Сухие вещества отбирают, используя шпатель. Для сжигания некоторых веществ используют пинцет или металлическую ложечку с длинной ручкой.

7. Запрещается менять пробки от разных склянок. Пробку необходимо класть на стол внешней поверхностью во избежание её загрязнения.
8. Запрещается отбирать одной и той же пипеткой различные растворы, предварительно не вымыв её после каждого использования.
9. Все работы с опасными веществами необходимо проводить только в вытяжном шкафу.
10. Остатки солей серебра собирают отдельно и сдают учебному мастеру.
11. Металлы, оставшиеся после опытов, не выбрасывают, а собирают в специальные ёмкости.
12. Запрещается выливать в раковину остатки легко воспламеняющихся и токсичных растворителей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду.
13. Если студент пролил на лабораторный стол раствор химического вещества, то под руководством учебного мастера раствор обезвреживают и убирают.
14. При выполнении опытов твердые отходы необходимо выбрасывать в урну.
15. Правила работы со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этиловым спиртом не более $\frac{2}{3}$ её объема, диск должен плотно прикрывать отверстие резервуара спиртовки. Если спиртовка не используется в опыте, то она должна быть закрыта колпачком. Необходимо зажигать спиртовку только от горячей спички или лучинки. Запрещается зажигать ее от зажигалки или другой спиртовки. Гасить горящую спиртовку необходимо, накрыв её колпачком. Запрещается дуть на горящую спиртовку. Нагревание жидкости в пробирке на спиртовке производят следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15–20

- секунд, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки. При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю.
16. При нагревании пробирки необходимо закреплять или в лапке штатива, или в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки студент должен направлять от себя и окружающих, во избежание выброса веществ из пробирки.
 17. Для определения запаха выделяющегося газа необходимо направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда, расположенного от носа на расстоянии 15-20 см, к себе и сделать носом легкий вдох.
 18. Для нагревания легко воспламеняющихся жидкостей необходимо использовать водяную или масляную баню. Запрещается их нагревать на открытом пламени.
 19. В лаборатории запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами.
 20. Запрещается набирать ртом любые жидкости при работе с мерными пипетками. Для этого необходимо использовать резиновую грушу.
 21. Запрещается оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки.
 22. Студентам категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта.
 23. В химической лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу и напитки.
 24. После окончания лабораторной работы необходимо привести в порядок свое рабочее место: вымыть посуду водопроводной водой, а затем промыть её дистиллированной водой, протереть поверхность рабочего лабораторного стола.

25. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки с мылом.

МЕРЫ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

В лаборатории могут возникнуть случаи, требующие неотложной медицинской помощи: порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории должна быть медицинская аптечка. В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу. Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.
2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью – 1%-ным раствором уксусной кислоты, в случае ожога кислотой – 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой.
3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5-10 мин. Затем следует немедленно доставить в ближайшее лечебное учреждение.
4. При попадании химического вещества в глаза их необходимо обильно промыть в течение 10-15 мин. струей холодной воды так, чтобы она стекала от носа к виску. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в глазную клинику.

5. При поражении электрическим током необходимо обесточить лабораторию и немедленно вызвать скорую помощь. Затем вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца.

ТЕМА № 1: «ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Наука «термодинамика» изучает передачу теплоты и рассматривает превращения различных форм энергии в разных процессах.

Организм человека – это открытая термодинамическая система, обменивающаяся с окружающей средой веществом и энергией. Знание термодинамических закономерностей процессов обмена веществ и энергии в организме человека необходимо:

- при оценке эффективности биологических процессов, протекающих в организме;
- для расчета калорийности потребляемой пищи;
- для диагностики ряда заболеваний, для которых термодинамические параметры изменяются в зависимости от течения процесса (нормальный или патологический).

1. Основные понятия химической термодинамики

1.1. Термодинамическая система и ее параметры

Термодинамическая система (или просто система) – это совокупность тел, взаимодействующих между собой и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей).

Различают неизолированные (открытые и закрытые) и изолированные системы. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой массой и энергией. В закрытых системах возможен обмен с окружающей средой лишь энергией. В изолированных системах исключен обмен с окружающей средой и массой и энергией.

Большинство аппаратов и установок – это открытые системы. Закрытые системы – это, например, ампула с лекарственным препаратом. Изолированные системы практически отсутствуют (к ним условно можно отнести содержимое холодильника или термоса), но процессы в них можно представить как идеальные.

Системы могут быть **гомогенными и гетерогенными**. **Гомогенные** системы состоят из одной фазы. **Гетерогенные** системы состоят из двух или более фаз, между которыми имеется поверхность раздела.

Фаза – это часть системы, однородная по физическому состоянию и химическому составу и ограниченная поверхностью раздела. Фаза может состоять из одного или нескольких компонентов.

Компонент – это химически индивидуальное вещество, которое может быть выделено из системы и существовать самостоятельно.

Термодинамическая система описывается определенными термодинамическими параметрами.

Различают **экстенсивные и интенсивные параметры**. **Экстенсивные** параметры зависят от общего количества вещества в системе: это объем V , масса m , количество вещества n (моль) компонентов системы. **Интенсивные** параметры не зависят от количества вещества в системе: это температура T , давление p , мольная доля i -го компонента системы N_i и др.

Окружающая среда, как и система, тоже обладает определенными свойствами и характеризуется параметрами. Эти параметры по отношению к

системе будут внешними. Из внешних параметров чаще других фиксируются давление и температура.

1.2. Термодинамические процессы.

Любое изменение одного или нескольких параметров системы называют термодинамическим процессом. Химическая реакция также является термодинамическим процессом, который заключается в термодинамическом превращении веществ.

Процессы, при осуществлении которых остается неизменным один из следующих параметров, называются **изотермическими** ($T = \text{const}$), **изобарными** ($p = \text{const}$), **изохорными** ($V = \text{const}$).

Процессы, происходящие при постоянной температуре, и при этом сохраняется постоянное давление или объем, называются **изобарно-изотермическими** или **изохорно-изотермическими**.

1.3. Теплота и работа

Теплота и работа характеризуют определенные способы передачи энергии.

Энергия – общая качественная мера движения и взаимодействия всех видов материй. Энергия является неотъемлемым свойством системы. Различают кинетическую энергию, или энергию движения, и потенциальную, или энергию положения и взаимодействия частиц системы.

Теплота Q – это название молекулярно-микроскопического способа передачи энергии. Теплота переходит от одного тела к другому при наличии разности температур между ними. Передача теплоты происходит в результате хаотического движения молекул.

Работа W , в отличие от теплоты, характеризует способ передачи энергии, обусловленный действиями над макроскопическими телами. При совершении работы энергия передается путем упорядоченного движения молекул под действием определенной силы.

Количество теплоты - Q . Единица измерения Джоуль (Дж) (раньше калория (кал)). Теплоту, которую принимает система, считают положительной, т.е. $\Delta Q > 0$. Процесс получения системой теплоты называют **эндотермическим**. Если $\Delta Q < 0$, то теплота выделяется системой, и процесс называют **экзотермическим**.

В термодинамике приняты следующие условия: количество энергии, полученное системой, считают положительной величиной «+», а количество энергии, отданное системой, – отрицательной (знак «-»), т.е. знак энергии рассматривается с позиции системы. В термохимии, где знаки рассматриваются с позиции внешней среды, они меняются на обратные.

Таким образом, положительной ($\Delta W > 0$) считается работа, принимаемая системой, а отрицательной – совершаемая системой над средой, окружающей систему.

2. Функции состояния системы: внутренняя энергия и энтальпия

В термодинамике широко используют функции состояния (ΦC), значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода системы из начального в конечное положение. В общем виде изменение функции состояния системы $\Delta \Phi C$ можно выразить:

$$\Delta \Phi C = \Phi C_2 - \Phi C_1,$$

где ΦC_1 – функция состояния в начальном положении;

ΦC_2 – функция состояния в конечном положении.

Такой первой термодинамической функцией состояния системы является внутренняя энергия, которая обозначается U .

Внутренняя энергия U определяет общий запас энергии всех частиц системы, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, межмолекулярное притяжение и отталкивание, внутримолекулярную и лучистую. Внутренняя энергия не включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения системы, как целого.

Величина внутренней энергии зависит от природы, массы вещества и параметров системы (p , V , T). Нулевое значение внутренней энергии невозможно. По этой причине всегда рассматривают изменение внутренней энергии ΔU , т.е. разность внутренней энергии между ее конечным U_2 и начальным U_1 состояниями:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Абсолютного значения внутренней энергии не известно ни для одного вещества. Можно измерить или рассчитать величину изменения внутренней энергии ΔU в термодинамическом процессе.

Работа и теплота – не являются функциями состояния системы, а только характеризуют различные формы передачи энергии.

Для химических и физико-химических процессов передача теплоты часто происходит при постоянном давлении. Поэтому большое практическое значение по сравнению с внутренней энергией приобретает величина, называемая **энтальпией**, которая является второй функцией состояния системы.

Если система окружена упругой средой (газом, жидкостью), дополнительно к внутренней энергии она обладает и определенным запасом потенциальной энергии, которая равна произведению давления в системе на ее

объем: $p \cdot V$. Полную энергию подобной системы называют энтальпией и обозначают через H :

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V.$$

Единицами измерения ΔU и ΔH , отнесенными к одному молю вещества, являются Дж/моль или кДж/моль.

Различие между величинами ΔU и ΔH существенно для газов, а для жидкостей и, особенно, для твердых тел (объем их незначительно изменяется при нагревании и охлаждении), это различие несущественно.

Величину $p \cdot \Delta V$ можно вычислить по уравнению состояния идеального газа:

$$p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R T,$$

где Δn – изменение числа молей веществ в процессе;

R – универсальная газовая постоянная, равная **8,314 кДж/моль·К**.

Изменение величин ΔU и ΔH легко можно определить в процессе передачи теплоты.

3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики по существу есть выражение закона сохранения энергии и устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или отданной в процессе, работой и изменением внутренней энергии системы.

Существует несколько формулировок I начала.

1. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях.
2. В любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.
3. Невозможно получить работу без затрат энергии.
4. Вечный двигатель I рода невозможен.

5. I начало представляют в виде следующего математического выражения:

$$Q = \Delta U + W$$

Теплота, сообщаемая системе, идет на приращение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой.

$$\Delta U = Q - W$$

т.е. изменение внутренней энергии системы является следствием передачи теплоты и совершения работы.

Для изохорных процессов, когда $V = \text{const}$:

$$Q_v = \Delta U$$

В изохорно-изотермических процессах теплота процесса Q_v выражается изменением внутренней энергии системы.

Для изобарных условий, когда $p = \text{const}$:

$$\Delta Q_p = \Delta H$$

В изобарно-изотермических процессах теплота процесса ΔQ_p выражается изменением энтальпии.

Эти выражения позволяют вести практические расчеты тепловых эффектов различных процессов.

4. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций

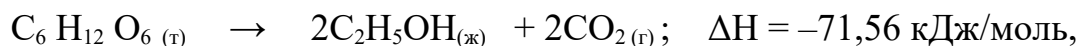
Теплоту, выделяемую или поглощаемую в результате химической реакции, можно определить расчетным путем, не прибегая к эксперименту.

4.1. Термохимические уравнения. Закон Гесса

Любая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением теплоты – **тепловым эффектом**. Термохимическими называют такие уравнения химической реакции, в которых наряду с формулами веществ,

участвующих в реакции, указываются агрегатные состояния веществ и тепловой эффект реакции в виде изменения энтальпии.

Например:



где ΔH – тепловой эффект реакции в изобарно-изотермических условиях.

Тепловой эффект реакции определяют по **закону Гесса**:

При постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.

Если реакция происходит при постоянном давлении то тепловой эффект выражают через изменение энтальпии:

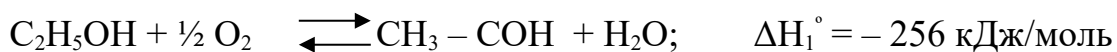
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + \Delta H_n.$$

А если реакция протекает при постоянном объеме, то тепловой эффект отождествляют с изменением внутренней энергии:

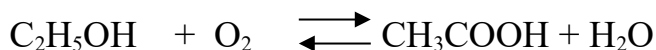
$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \dots + \Delta U_n.$$

Для сравнения тепловых эффектов разных реакций, необходимо точно указать условия, при которых эти реакции протекают. Чтобы установить некоторую шкалу отсчета, вводят понятие «**стандартное состояние**». За стандартное состояние принимают стабильное состояние веществ при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и температуре 25°C (298,13К). Символы термодинамических функций в стандартном состоянии обозначают с верхним индексом «градус»: ΔU° , ΔH° .

Пример: окисление $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в организме человека протекает в две стадии:



Суммарная реакция окисления:



$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} = -256 + (-237) = -493 \text{ кДж/моль.}$$

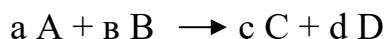
4.2. Первое следствие из закона Гесса

Тепловой эффект любой химической реакции можно определить по теплоте образования веществ, участвующих в реакции. Для этого используют 1 следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ. Стандартная теплота образования (или энтальпия образования) в расчете на 1 моль вещества обозначается через $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ или $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}$ (formation (англ.) – образование) и приводится в справочных таблицах. Теплоты образования простых веществ, таких как H_2 , O_2 , приняты равными 0. $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ зависит от агрегатного состояния и аллотропной модификации веществ.

Представим 1 следствие из закона Гесса для химической реакции в общем виде:



Тепловой эффект реакции для стандартных условий будет равен:

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

Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции, взятому с противоположным знаком.

4.3. Второе следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции можно определить по **теплоте сгорания** веществ, участвующих в реакции. Для этого используют **2 следствие из закона Гесса**:

Тепловой эффект химической реакции равен разности теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

Теплота сгорания – это тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом воздуха с образованием высших оксидов элементов или соединений этих элементов.

Теплота сгорания в стандартных условиях в расчете на 1 моль (или стандартная мольная энтальпия сгорания) обозначается $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$ или $\Delta H^\circ_{\text{с}}$ (combustion (англ.) – сгорание) и приводится в справочных таблицах для всех веществ, которые могут сгорать. Для химической реакции в общем виде:

$$\Delta H^\circ = [a \cdot \Delta H^\circ_{\text{сг}} (A) + b \cdot \Delta H^\circ_{\text{сг}} (B)] - [c \cdot \Delta H^\circ_{\text{сг}} (C) + d \cdot \Delta H^\circ_{\text{сг}} (D)].$$

Значение теплот сгорания используют для определения тепловых эффектов реакций с участием, главным образом, органических соединений. Теплота сгорания оксидов (CO_2 , H_2O , SO_3) равна нулю, как продуктов сгорания.

5. Энтропия

Все процессы, которые совершаются системой, делят на самопроизвольные, равновесные и несамопроизвольные. Возможность самопроизвольных процессов определяется параметрами интенсивности, не зависящими от количества вещества.

Существует некий критерий, который определяет возможность, направление и предел самопроизвольных процессов. Этим критерием для

изолированных систем является **энтропия** S – третья термодинамическая функция состояния системы.

Второе начало термодинамики и связано с величиной энтропии и имеет следующую формулировку:

в изолированных системах самопроизвольно идут процессы только с возрастанием энтропии и до такого состояния, при котором энтропия максимальна для данных условий.

Понятие «энтропия» ввел немецкий физик Клаузиус в 1865 году (с греч. – превращение).

Что же определяет самопроизвольное течение процесса? Согласно I началу термодинамики, внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной, поэтому не может служить причиной самопроизвольного протекания процессов. Однако может происходить перераспределение внутренней энергии за счет ее рассеяния. Степень рассеяния, т.е. **перехода от порядка к беспорядку и определяет энтропия.**

Энтропия – аддитивная термодинамическая функция состояния; она имеет ту же размерность, что и теплоемкость [Дж/(моль · К)].

При переходе системы из одного состояния в другое энтропию можно вычислить на основании статистических законов.

Второе начало термодинамики в отличие от первого носит статистический характер, т.е. неприменимо для систем из малого числа частиц (1 молекула, 1 атом). Такие величины, как температура, концентрация, плотность, давление, а также и энтропия определяются множеством частиц.

В рамках статистического подхода состояние системы определяется не самими значениями физических величин, а вероятностным законом их распределения. Поэтому необходимо рассмотреть **термодинамическую**

вероятность W , которая равна числу микросостояний, при помощи которых реализуется данное макросостояние системы.

Между термодинамической вероятностью W и энтропией S существует соотношение, именуемое формулой Больцмана (1896 г.):

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

где k – **постоянная Больцмана**, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Чем больше термодинамическая вероятность, тем больше неупорядоченность системы и тем больше энтропия, а значит, тем ближе система к равновесному состоянию и тем более устойчива.

Энтропия связана с теплотой обратимого процесса следующим соотношением: $\Delta S = Q_{\text{обр. пр.}} / T$

Энтропия является функцией состояния, она относится к экстенсивным параметрам, т.е. зависит от количества вещества в системе.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии величина энтропии имеет абсолютное значение. Определить величину энтропии позволяет сделать **третье начало термодинамики**, которое имеет следующую формулировку:

при абсолютном нуле температуры энтропия правильно построенного кристалла любого элемента или соединения в чистом состоянии равна нулю.

При абсолютном нуле способность системы к рассеянию энергии иссякает. Например, у совершенного кристалла при абсолютном нуле все атомы фиксированы в узлах кристаллической решетки и лишены возможности совершать какое-либо движение. Термодинамическая вероятность W такого состояния равна 1, поэтому $S = 0$.

Для веществ в стандартном состоянии при $T = 298,15$ К и давлении 1 атм определяют стандартную абсолютную энтропию, которая обозначается S° , относится к 1 моль вещества и приводится в справочных таблицах. Величина

энтропии зависит от агрегатного состояния веществ и от состава веществ. Газы наиболее неупорядочены, и их стандартная энтропия обычно выше энтропии жидкостей и твердых тел. Чем сложнее формула вещества, тем больше величина энтропии.

Для химической реакции можно рассчитать изменение энтропии ΔS , зная стандартные величины исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum S^{\circ}_{\text{прод}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.в-в}}$$

Величина $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$ является критерием ее протекания в изолированной системе. Возможны три случая:

1. Если $\Delta S_{\text{реакции}} > 0$, то это указывает на возможность самопроизвольного процесса.
2. Если $\Delta S_{\text{реакции}} < 0$, то реакция термодинамически невозможна.
3. Если $\Delta S_{\text{реакции}} = 0$, то это равновесное состояние системы.

6. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Для определения направления процесса в неизолированных системах необходимо рассматривать не только систему, но и среду, окружающую эту систему.

Если система отдает теплоту окружающей среде при постоянном объеме, то $Q_v = \Delta U$, и в термодинамике вводится еще одна (четвертая) функция состояния системы, называемая энергией Гельмгольца – F .

$$F = U - T \cdot S, \quad \text{или} \quad \Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S.$$

Если система отдает теплоту окружающей среде при постоянном давлении, то $Q_p = \Delta H$, и в термодинамике вводится пятая функция состояния системы, называемая энергией Гиббса – G .

$$G = H - T \cdot S, \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Энергия Гиббса (или энергия Гельмгольца) – это часть внутренней энергии, которую система может отдать окружающей среде. Поэтому ее называют «свободной». Остальная часть внутренней энергии системы, остается в системе и не может быть использована вне системы. Поэтому ее называют связанной энергией, она контролируется энтропией системы – величиной ($T \cdot \Delta S$).

Если $\Delta H = T \cdot S$ или $\Delta U = T \cdot S$, то это отвечает равновесному состоянию системы.

Величину ΔG для химической реакции при стандартных условиях можно вычислить, используя справочные величины $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ для веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum G^\circ_{\text{прод}} - \sum G^\circ_{\text{исх. в-в.}}$$

Величина $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ является критерием протекания химических реакций в неизолированных системах. Возможны 3 случая:

1. Если $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, то реакция протекает самопроизвольно в неизолированной системе.
2. Если $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$, то реакция термодинамически невозможна в неизолированной системе.
3. Если $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$, то это равновесное состояние системы.

7. Эндэргонические и экзэргонические реакции

Направление химической реакции определяется значением величины ΔG . Если эта величина отрицательна, то реакция протекает самопроизвольно и сопровождается уменьшением свободной энергии. Такие реакции называют экзэргоническими. Если при этом абсолютное значение ΔG велико, то реакция идёт практически до конца, и её можно рассматривать как необратимую.

Если ΔG положительно, то реакция будет протекать только при поступлении свободной энергии извне; такие реакции называют эндэргоническими.

Если абсолютное значение ΔG велико, то система устойчива, и реакция в таком случае практически не осуществляется. Если величина ΔG , равна нулю, то система находится в равновесии.

Сопряжение экзэргонических и эндэргонических процессов в организме

В биологических системах термодинамически невыгодные (эндэргонические) реакции могут протекать лишь за счёт энергии экзэргонических реакций. Такие реакции называют энергетически сопряжёнными. Многие из этих реакций происходят при участии аденозинтрифосфата (АТФ), играющего роль сопрягающего фактора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ТЕРМОХИМИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: выполнение калориметрических измерений и термодинамических расчетов, связанных с энергетикой химических реакций. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

1. Лабораторный калориметр.
2. Термометр с ценой деления 0,1 градус.
3. Мешалка.

4. Мерные цилиндры.

5. Воронка.

РЕАКТИВЫ:

1. 1 М раствор хлороводородной или азотной кислот, приготовленных из фиксанала.

2. 1 М раствор гидроксида натрия или гидроксида калия, приготовленных из фиксанала.

СУЩНОСТЬ РАБОТЫ

Для измерения тепловых эффектов реакций используют калориметры или калориметрическую установку, схема которой приведена на рис. 1.

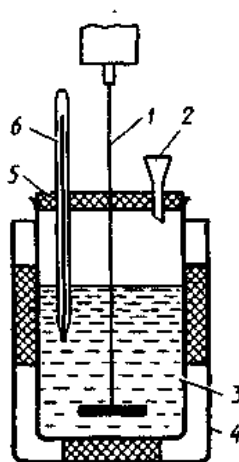
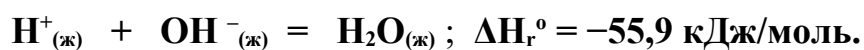


Рис. 1. Схема калориметрической установки

В наружный сосуд [4], представляющий собой термоизоляционный стакан вместимостью 0,4 – 0,6 л, помещается калориметрический стакан меньшей вместимости (0,2 - 0,3 л) [3]. Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрического стакана между сосудами помещают пробковые прокладки. Калориметрический стакан закрывают крышкой [5] из термоизоляционного материала с отверстиями для термометра [6], мешалки [1] и воронки [2]. Мешалку присоединяют к электромотору или приводят в движение вручную.

В данной работе изучается выделение теплоты при реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием по повышению температуры раствора. Выделившаяся в результате реакции теплота идет на разогрев термодинамической системы и окружающей среды. Будем учитывать только теплоту, пошедшую на разогрев раствора и калориметрического стакана.

Согласно теории электролитической диссоциации процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в разбавленном растворе отвечает термохимическому уравнению:



В случае реакции нейтрализации слабых кислот и оснований процесс сопровождается диссоциацией слабого электролита (эндотермический процесс), и измеренная теплота оказывается меньше.

ХОД РАБОТЫ

1. Измеряют температуру исходных растворов кислоты и щелочи с точностью до 0,1°C.
2. С помощью мерных цилиндров отбирают 40 мл раствора кислоты и 60 мл раствора щелочи.
3. Раствор кислоты переносят в калориметрический стакан.
4. Раствор щелочи быстро приливают при перемешивании к раствору кислоты в калориметрическом стакане и сразу же измеряют максимальную температуру после реакции.
5. Опыт повторяют еще 2 раза.
6. Результаты измерения температуры растворов сводят в таблицу 1:

Таблица 1

	Температура раствора, °C
--	--------------------------

№ опыта	Исходной кислоты	Исходной щелочи	После нейтрализации
1			
2			
3			

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоту, выделившуюся или поглощающуюся в калориметре, вычисляют по формуле:

$$Q = C_m \cdot \Delta T,$$

где C_m – общая теплоемкость калориметра;

$$\Delta T = T_2 - T_1,$$

где T_1 – начальная температура раствора; $T_1 = T_k + T_{ш} / 2$;

T_2 – самая высокая температура после нейтрализации.

Величина C_m учитывает теплоёмкость раствора в калориметре и теплоемкость внутреннего стакана и равна:

$$C_m = C_m(H_2O) \cdot m(\text{раствор}) + C_m(\text{ст}) \cdot m(\text{стакан}),$$

где $m(\text{раствор})$ – масса раствора в калориметре, вычисляемая по объему взятых растворов и их плотности в г;

$m(\text{стакан})$ – масса внутреннего стакана калориметра в г;

$C_m(H_2O)$ – удельная теплоемкость воды, равная 4,184 Дж/(г·К);

$C_m(\text{ст})$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/(г·К).

Теплота Q постепенно, по мере выравнивания температуры передается в окружающую среду и может быть принята равной по абсолютной величине изменению энтальпии системы (калориметра):

$$\Delta H_r = - Q$$

Стандартную энтальпию реакции нейтрализации рассчитывают на 1 моль реагирующей сильной кислоты, что соответствует 1 моль образующейся воды:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_r / n,$$

где n – количество вещества воды, образовавшейся в результате реакции, которое требуется рассчитать по исходным данным.

Раствор щелочи берут в избытке, поэтому количество образовавшейся воды рассчитывают по недостатку, т.е. по кислоте:

$$n = c_k \cdot V_k,$$

где c_k – молярная концентрация кислоты, моль/л;

V_k – объем раствора кислоты, л.

Производят расчет стандартной энтальпии реакции ΔH_r^0 для трех опытов, находят среднее арифметическое значение этой величины – $\Delta H_r^0_{\text{(экспер.)}}$ и сравнивают ее со справочной величиной $\Delta H_r^0_{\text{(теор.)}}$.

Рассчитывают абсолютную D и относительную погрешность $D \%$ опыта по формулам:

$$D = \Delta H_r^0_{\text{(экспер.)}} - \Delta H_r^0_{\text{(теор.)}} ;$$

$$D \% = | (\Delta H_r^0_{\text{(экспер.)}} - \Delta H_r^0_{\text{(теор.)}}) | \cdot 100 / \Delta H_r^0_{\text{(теор.)}}.$$

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы, указав название работы, цель, приборы и реактивы.
2. Привести рисунок калориметрической установки и описать порядок работы.
3. Изложить сущность работы.
4. Привести экспериментальные данные: концентрации растворов, объемы растворов, результаты измерения температуры, масса калориметрического стакана.

5. Привести справочные данные плотности используемых в работе кислот и щелочей и удельной теплоемкости стекла и воды.
6. Привести расчеты всех величин.
7. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что такое теплота нейтрализации?
2. Как можно рассчитать теплоту нейтрализации, не прибегая к эксперименту?
3. Как можно экспериментально определить теплоту реакции нейтрализации?
4. Каковы основные источники ошибок в проведенном эксперименте?
5. Чем объясняется постоянство стандартных теплот реакций нейтрализации для разных сильных кислот и оснований?
6. Как повлияет на точность определения теплоты реакции нейтрализации уменьшение концентрации растворов кислоты и щелочи?
7. Что такое абсолютная и относительная погрешности определения какой-либо величины? Как их можно рассчитать?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

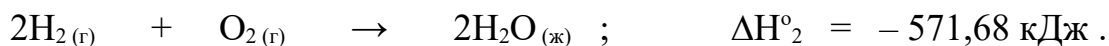
1. Что изучает наука термодинамика?
2. Термодинамическая система. Классификация термодинамических систем.
3. Фаза, компонент.
4. Параметры системы: экстенсивные и интенсивные.
5. Процессы и их классификация.
6. Теплота и работа.
7. Экзотермические и эндотермические процессы.
8. Функции состояния системы.

9. Внутренняя энергия.
10. Энтальпия.
11. Первое начало термодинамики.
12. Теплота процесса Q_v и Q_p .
13. Термохимия. Тепловой эффект реакции. Термохимические уравнения.
14. Закон Гесса и его математическое обоснование.
15. Стандартное состояние вещества.
16. Первое следствие из закона Гесса. Теплота образования веществ.
17. Второе следствие из закона Гесса. Теплота сгорания веществ.
18. Энтропия системы. Термодинамическая вероятность системы.
19. Расчет величины энтропии по уравнению Больцмана и через теплоту обратимого процесса.
20. Второе и третье начала термодинамики. Абсолютная величина энтропии.
21. Расчет $\Delta S^\circ_{\text{реакции}}$ и критерии самопроизвольного протекания процессов в изолированных системах.
22. Процессы в неизолированных системах. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.
23. Расчет $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ по величинам $\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$ веществ, участвующих в реакции.
24. $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ как критерий самопроизвольных процессов в неизолированных системах.
25. Эндергонические и экзергонические реакции.
26. Принцип энергетического сопряжения в биохимических системах.

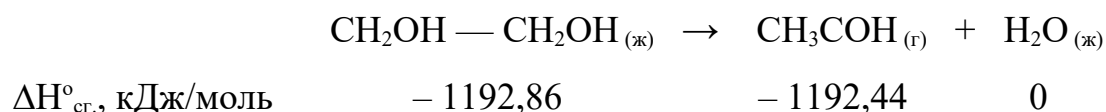
Решить задачи:

1. Вычислить стандартную теплоту образования аммиака при постоянном давлении и постоянном объеме, используя следующие данные:

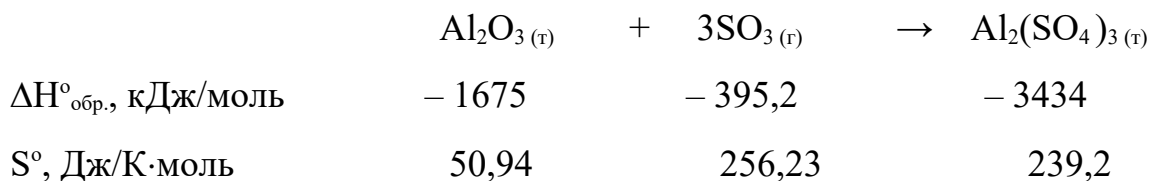




2. Теплоты растворения 1 моль натрия и 1 моль оксида натрия в воде при стандартных условиях равны соответственно $-183,79 \text{ кДж/моль}$ и $-237,94 \text{ кДж/моль}$. Теплота образования воды при стандартных условиях равна $-285,84 \text{ кДж/моль}$. Вычислить стандартную теплоту образования оксида натрия при постоянном давлении ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) и постоянном объеме ($\Delta U^\circ_{\text{обр}}$).
3. Рассчитать энтальпию гидратации сульфата натрия, если известно, что энтальпия растворения безводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ равна $-2,3 \text{ кДж/моль}$, а энтальпия растворения кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ равна $+78,6 \text{ кДж/моль}$.
4. Вычислить тепловой эффект реакции при постоянном давлении (ΔH°) и при постоянном объеме (ΔU°) при стандартных условиях, используя следующие термодинамические величины:



5. Вычислить тепловой эффект реакции при постоянном давлении (ΔH°) и при постоянном объеме (ΔU°), изменение энтропии (ΔS°) и энергии Гиббса (ΔG°) при стандартных условиях, используя следующие термодинамические величины:



Сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в изолированной и неизолированной системе.

6. Вычислить тепловой эффект реакции при постоянном давлении (ΔH°) и при

постоянном объеме (ΔU°), изменение энтропии (ΔS°) и энергии Гиббса (ΔG°) (двумя способами) при стандартных условиях, используя следующие термодинамические величины:

	$2 \text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$+ 3 \text{O}_{2(г)}$	\rightarrow	$2 \text{SO}_{2(г)}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
$\Delta H^\circ_{\text{обр.}}, \text{кДж/моль}$	-20,2	0		-296,9	-241,8
$S^\circ, \text{Дж/К}\cdot\text{моль}$	205,6	205,0		248,1	188,8
$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}, \text{кДж/моль}$	-33,3	0		-300,4	-228,4

Сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в изолированной и неизолированной системе.

ТЕМА № 2: «ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

1. Обратимые и необратимые реакции

Все химические реакции можно разделить на 2 группы: необратимые и обратимые реакции.

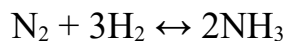
Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции не протекают до конца: ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Необратимая реакция протекает только в одном направлении; обратимая реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении.

Пример необратимой реакции:



Пример обратимой реакции:



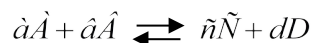
Если для обратимой реакции скорости прямой и обратной реакции одинаковы, то наступает химическое равновесие.

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

2. Константы равновесия

Равновесный процесс – это состояние системы, которое не изменяется во времени и $\Delta G = 0$.

Химическое равновесие численно выражается константами равновесия, постоянными для данной температуры величинами.



Если вещества А, В, С и D – газы, то константа равновесия для данной химической реакции:

$$K_p = \frac{P_N^{\tilde{n}} \cdot P_D^d}{P_A^{\dot{a}} \cdot P_A^{\dot{a}}} \quad - \text{ для газов.}$$

K_p – константа химического равновесия.

P_i – парциальное давление компонентов смеси.

Если количества реагирующих веществ выразить через равновесные концентрации, то константа равновесия будет равна:

$$K_{\tilde{n}} = \frac{\tilde{N}_N^{\tilde{n}} \cdot \tilde{N}_D^d}{\tilde{N}_A^{\dot{a}} \cdot \tilde{N}_A^{\dot{a}}} \quad - \text{ для растворов}$$

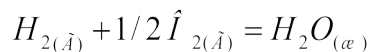
Эти уравнения выражают в различной форме закон действующих масс, который формулируется следующим образом:

в условиях равновесия, когда $\Delta G = 0$ (или $\Delta F = 0$), при данной температуре отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная – K_c или K_p .

Константа равновесия обратной реакции есть величина, обратная константе равновесия прямой реакции.

Не все химические реакции протекают в гомогенной среде. Рассмотрим константу равновесия гетерогенной химической реакции. Если вещество

находится в твердом или жидком состоянии, то его парциальное давление будет величиной постоянной и неизменной в ходе всего процесса. Например, для реакции:



$$\hat{E}'_d = \frac{1}{D_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Есть случаи, когда только одно вещество находится в газовой фазе:



$\hat{E}'_D = D_{\tilde{N}I_2}$ - в этом случае равновесное давление P_{CO_2} при данной температуре является константой равновесия. Его еще называют давлением диссоциации или упругостью диссоциации.

Константы равновесия K_p и K_c связаны с термодинамическими функциями состояния системы следующими соотношениями:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_p;$$

$$-\Delta F^\circ = RT \ln K_c.$$

3. Определение направления протекания реакции

Если концентрации веществ, участвующих в реакции, не равновесные, а какие-либо другие, то можно рассчитать величину Π_c – стехиометрическое произведение концентраций веществ, участвующих в реакции при заданных условиях:

$$\ddot{I}_{\tilde{n}} = \frac{\tilde{N}_{\tilde{N}}^{\tilde{n}} \cdot \tilde{N}_D^d}{\tilde{N}_A^a \cdot \tilde{N}_{\tilde{A}}^{\tilde{a}}}$$

Величина $\Delta G_{\text{реакции}}$ при данных условиях связана с K_c и Π_c следующим соотношением:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = RT \cdot \ln \Pi_c / K_c \text{ – уравнение изотермы реакции.}$$

По этому уравнению можно определить направление протекания химической реакции при заданных концентрациях веществ.

Возможны три случая:

1. Если $P_c / K_c < 1$, то реакция идет в прямом направлении, т.к. $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$.
2. Если $P_c / K_c > 1$, то реакция идет в обратном направлении, т.к. $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$.
3. Если $P_c / K_c = 1$, то $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$, имеет место равновесие в системе.

4. Смещение равновесия – принцип Ле Шателье-Брауна

Формулировка принципа (1884 г.):

если на систему, находящуюся в состоянии подвижного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то положение равновесия смещается в сторону, противодействующую этому воздействию (принцип противодействия).

Для экзотермической реакции повышение температуры сместит равновесие в сторону исходных веществ, а для эндотермической реакции – в сторону продуктов реакции.

При повышении концентрации исходных веществ равновесие сместится в сторону продуктов реакции. И наоборот: увеличение концентрации продуктов реакции сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Смещение равновесия при изменении давления для реакций, когда вещества находятся в газообразном состоянии, зависит от изменения числа молей в процессе реакции: $\Delta n = n_2 - n_1$, где n_1 и n_2 соответственно суммарное число молей исходных газообразных веществ и продуктов реакции.

Если $\Delta n = 0$, то смещение равновесия при изменении давления невозможно. Если $\Delta n < 0$, равновесие будет смещаться в сторону меньшего парциального давления, то есть в сторону прямой реакции, например:



Если $\Delta n > 0$, то равновесие смещается в сторону обратной реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ, УЧАСТВУЮЩИХ В РЕАКЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение влияния концентрации веществ, температуры и кислотности среды на смещение химического равновесия

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. Штатив с пробирками.
2. Спиртовка.
3. Держатель для пробирок.
4. Резиновая пробка с газоотводной трубкой.
5. Стакан стеклянный вместимостью 50 мл.

РЕАКТИВЫ:

1. Хлорид калия.
2. Мрамор.

РАСТВОРЫ:

1. Гидроксид натрия NaOH (2 М).
2. Серная кислота H_2SO_4 (1 М).
3. Соляная кислота HCl (2 М).
4. Йод (0,05 М).
5. Крахмал (0,5 %).

6. Ацетат натрия CH_3COONa (0,1 М).
7. Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,01 М и насыщ.).
8. Известковая вода.
9. Тиоцианат калия KSCN (0,03 М и насыщ.).
10. Фенолфталеин.
11. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.).

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ 1. Изучение влияния концентрации веществ, участвующих в реакции, на смещение химического равновесия

Влияние концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции на химическое равновесие исследуется на примере реакции взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом (роданидом) калия или аммония. По степени интенсивности красного окрашивания тиоцианата железа можно наблюдать за сдвигом химического равновесия при изменении концентрации веществ, участвующих в реакции.

В химическом стакане к 10 мл 0,01 М раствора хлорида железа (III) прибавляют 10 мл 0,03 М раствора тиоцианата калия. Образовавшийся интенсивно окрашенный в красный цвет раствор поровну разливают по четырем большим пробиркам. Первую оставляют для сравнения, во вторую добавляют несколько капель концентрированного раствора хлорида железа (III), в третью - несколько капель концентрированного раствора тиоцианата калия, в четвертую насыпают немного кристаллического хлорида калия. Содержимое второй, третьей и четвертой пробирок взбалтывают и выставляют их в ряд на фоне экрана из белой бумаги.

Сравнивают окраску растворов в трех пробирках с окраской в контрольной пробирке. Результаты опыта вносят в таблицу 2.

Напишите уравнение реакции и объясните наблюдаемые изменения, исходя из принципа Ле Шателье. Напишите выражение для константы химического равновесия. Сместится ли равновесие при разбавлении полученных растворов? Сделайте вывод по работе.

Таблица 2

Номер пробирки	Вещество, добавляемое в систему	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия
1	—	раствор сравнения	—
2	FeCl_3		
3	KSCN		
4	KCl		

ОПЫТ 2. Применение закона действующих масс к реакции взаимодействия оксида углерода (IV) с известковой водой

В стеклянную пробирку налейте 3-4 мл известковой воды. Погрузите в нее конец стеклянной трубки от аппарата Киппа и пропустите углекислый газ до тех пор, пока выпавший сразу в осадок карбонат кальция вновь полностью не растворится. Затем пропускание CO_2 прекратите и нагревайте содержимое пробирки на слабом пламени газовой горелки. Наблюдайте образование при нагревании помутнения, а затем и осадка карбоната кальция.

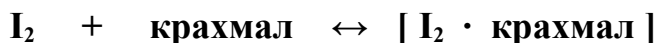
Напишите уравнения протекающих реакций и объясните наблюдаемые явления, учитывая, что при нагревании раствора происходит улетучивание CO_2 , в результате чего происходит смещение химического равновесия. Напишите выражение для константы химического равновесия.

ОПЫТ 3. Изучение влияния температуры на смещение

химического равновесия

3.1. Реакция образования комплексного соединения йода с крахмалом

В стакане вместимостью 250 мл нагрейте воду до кипения. В две пробирки поместите по 2-3 мл 0,5 % раствора крахмала и добавьте в каждую пробирку по 2-3 капли 0,05 М раствора йода. Запишите наблюдаемые явления (цвет образовавшегося раствора). Нагрейте одну из пробирок, опустив ее на несколько минут в стакан с горячей водой. Вторую пробирку оставьте для сравнения. Наблюдайте изменение окраски. Охладите нагретую пробирку. Что происходит? Запишите ваши наблюдения в тетрадь и объясните все изменения окраски в системе, исходя из принципа Ле Шателье, учитывая, что в системе устанавливается следующее равновесие:



Исходя из принципа Ле Шателье, ответьте на вопрос: экзо- или эндотермической является реакция образования йодокрахмала? Напишите выражение для константы химического равновесия.

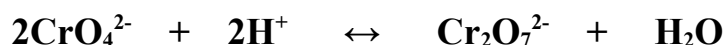
3.2. Смещение ионного равновесия реакции обратимого гидролиза солей

Налейте в пробирку 2-3 мл 0,1 М раствора ацетата натрия и добавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина. Нагрейте раствор до 90-100°C и наблюдайте появление розовой окраски. Затем охладите пробирку с раствором под струей холодной водопроводной воды до обесцвечивания. Как меняется pH раствора при изменении температуры, если известно, что интервал перехода окраски индикатора фенолфталеина при pH 8–10? Как влияет нагревание на равновесие реакции гидролиза? Как влияет на это равновесие охлаждение? По результатам проведенного опыта сделайте вывод о тепловом эффекте реакции гидролиза.

Напишите уравнение реакции гидролиза и объясните наблюдаемые явления, исходя из принципа Ле Шателье. Запишите выражение для константы равновесия реакции.

ОПЫТ 4. Изучение влияния кислотности среды на смещение химического равновесия

Соли хромовой кислоты – хроматы – окрашены в желтый цвет, а соли дихромовой кислоты – дихроматы – в оранжевый цвет. В растворах этих солей имеет место равновесие:



Это равновесие легко смещается при изменении концентрации ионов водорода.

В пробирку поместите 2-3 мл 0,5 М раствора дихромата калия и прибавьте несколько капель 2 М раствора гидроксида калия. Наблюдайте изменение окраски раствора. Затем к этому же раствору по каплям прибавьте 1 М раствор серной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не станет прежней. Объясните, исходя из принципа Ле Шателье, изменение окраски раствора.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Написать необходимые уравнения реакций по каждому опыту и сделать выводы о смещении равновесия по принципу Ле Шателье.
3. Написать выражение для константы химического равновесия.
4. Сделать общий вывод по выполненной работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что такое состояние химического равновесия?

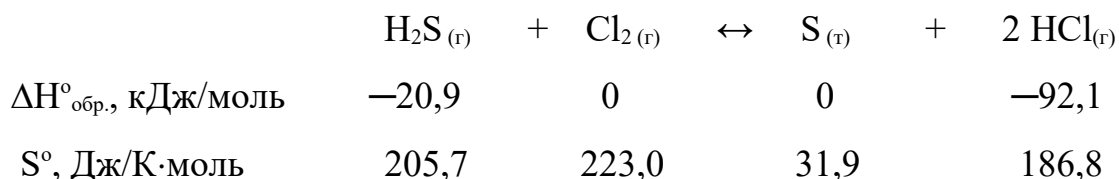
2. Сформулировать закон действующих масс для химического равновесия.
3. Константа равновесия и ее значение.
4. Факторы, влияющие на смещение равновесия. Принцип Ле Шателье-Брауна.
5. Как по изменению окраски продукта реакции можно судить о смещении равновесия при изменении концентрации веществ, участвующих в реакции?
6. Почему в минеральной кальциево-гидрокарбонатной воде при стоянии на воздухе часто возникает помутнение или осадок?
7. Экзо- или эндотермическая реакция образования йод-крахмала?
8. Экзо- или эндо термическая реакция гидролиза водного раствора ацетата натрия?
9. В виде каких ионов соединения хрома (VI) существуют в кислой и щелочной среде? Какую окраску они имеют?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Обратимые и необратимые химические реакции.
2. Состояние химического равновесия.
3. Сформулировать закон действующих масс для химического равновесия.
4. Константы равновесия и их значение.
5. Связь констант равновесия с термодинамическими функциями состояния системы.
6. Уравнение изотермы химической реакции.
7. Определение направления протекания реакции при заданных концентрациях веществ, участвующих в реакции.
8. Смещение химического равновесия: принцип Ле Шателье – Брауна. Влияние параметров системы на смещение равновесия.

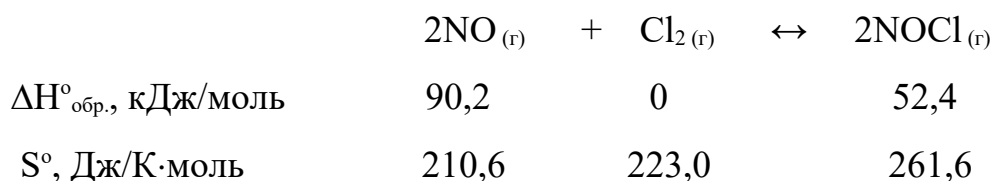
Решить задачи:

1. Вычислить константу равновесия реакции при стандартных условиях, используя справочные данные:



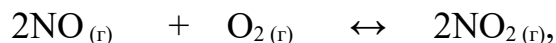
Предложите оптимальное изменение параметров системы (с, Т и р) для увеличения выхода продуктов реакции. Ответ обосновать.

2. Вычислить константу равновесия реакции при стандартных условиях, используя справочные данные:



Как сместится равновесие при снижении температуры и повышении давления в системе и увеличении концентрации хлора? Ответ обосновать.

3. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации оксида азота (II) и кислорода для обратимой реакции:



если в состоянии равновесия равновесные концентрации веществ равны оксид азота (II) – 0,056 моль/л; кислород – 0,02 моль/л; оксид азота (IV) – 0,044 моль/л. В каком направлении протекает данная реакция (оцените положение равновесия)?

4. Начальные концентрации водорода и йода равны соответственно 0,2 и 0,1 моль/л. После установления равновесия концентрация йодоводорода равна 0,08 моль/л. Вычислить константу равновесия и равновесные концентрации водорода и йода.

5. В состоянии равновесия реакции образования аммиака из водорода и азота концентрация азота равна 0,2 моль/л, водорода 0,1 моль/л, аммиака 0,7 моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.
6. Определить направление протекания реакции взаимодействия водорода с йодом с образованием йодоводорода при 298К, если концентрации веществ в системе равны: водорода – 0,01 моль/л, йода – 0,01 моль/л, йодоводорода – 1,0 моль/л. Константа равновесия $K_c = 2$.

ТЕМА № 3: «ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. КАТАЛИЗ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических и биохимических процессов и их зависимость от различных факторов, позволяющих ускорить или замедлить ход реакций.

Врачу-стоматологу необходимо знать основные законы химической кинетики для того, чтобы глубже понимать сущность биохимических процессов, протекающих в организме; определять оптимальные промежутки времени между приемами лекарств; оценивать количество токсичных веществ, которые могут образоваться при отравлении организма или болезни.

1. Основные представления химической кинетики

В ходе химической реакции исходные вещества превращаются в продукты реакции. Химические реакции делятся на простые и сложные, гомогенные и гетерогенные. Простые реакции протекают в одну стадию, сложные – в две и более стадий. Гомогенные реакции – протекают в одной фазе; гетерогенные – на границе раздела фаз. Скорость и механизм гетерогенных реакций определяются не только реакционной способностью веществ, но и процессами, которые протекают на границе раздела фаз.

Скорость химических реакций (v) – это количество вещества, прореагировавшего за единицу времени в единице объема:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau},$$

где dn – изменение количества вещества;

$d\tau$ – изменение времени;

V – объем системы.

Так как $n/V = c$, то скорость гомогенной реакции, идущей при постоянном объеме, есть изменение молярной концентрации компонента в единицу времени: $v = dc/d\tau$. Единица измерения v : [моль/л·с].

Скорость принято всегда считать положительной величиной. Поэтому:

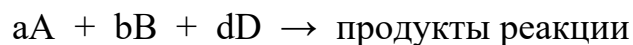
$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Химические реакции классифицируют **по молекулярности и порядку реакции**. **Молекулярность химической реакции** определяется числом частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов), одновременно участвующих в элементарном химическом акте. Молекулярность определяет одновременное участие частиц в химической реакции. Ее нельзя отождествлять со стехиометрическими коэффициентами сложной химической реакции. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Для простых гомогенных реакций зависимость между скоростью химической реакции и концентрацией реагирующих веществ выражается при помощи **закона действующих масс**:

при постоянной температуре скорость простых гомогенных реакций прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степени, равной стехиометрическому коэффициенту.

В общем виде для химической реакции:



$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_D^d,$$

где **k** – константа скорости реакции.

Уравнения зависимости v от c называют кинетическими уравнениями. Величина **k** является постоянной при данной температуре и зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Если концентрации реагирующих веществ равны 1, то $v = k$. Константа скорости химической реакции показывает долю от общего числа молекул, вступивших в реакцию за определенное время при данной температуре, и численно равна скорости реакции, когда концентрации всех реагирующих веществ равны 1.

Для гетерогенной реакции концентрация твердой фазы в кинетическом уравнении учитывается в значении константы скорости.

Различают частный и общий порядки реакции.

Частный порядок реакции n_x – показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении одного из исходных веществ, участвующих в реакции. Для гомогенной простой реакции порядок по данному веществу есть стехиометрический коэффициент этого вещества в уравнении реакции.

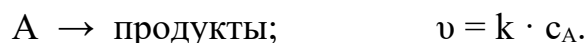
Общий порядок реакции n – сумма показателей степени всех исходных веществ в кинетическом уравнении.

Для реакции, записанной в общем виде, он равен:

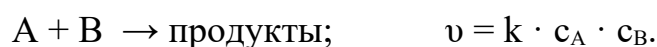
$$n = a + b + d.$$

Различают реакции первого, второго и третьего порядка.

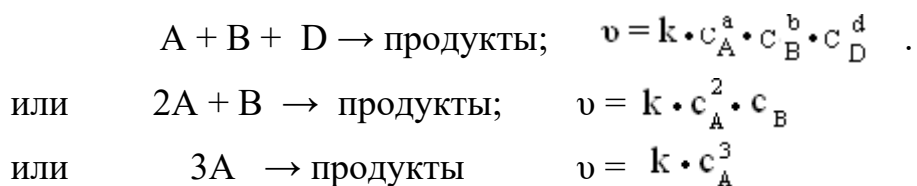
1. Реакции первого порядка, $n = 1$:



2. Реакции второго порядка, $n = 2$:



3. Реакции третьего порядка, $n = 3$:



Константы скорости химических реакций различного порядка имеют разную размерность: $n = 1$, то $[c^{-1}]$; $n = 2$, то $[л/моль \cdot с]$; $n = 3$, то $[л^2/моль^2 \cdot с]$.

Для сложных реакций (многостадийных) общий порядок реакции не определяется суммой стехиометрических коэффициентов.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора. В некоторых случаях на скорость реакции оказывают влияние давление (если реакция протекает в газовой фазе), природа растворителя (если реакция протекает в растворе) и вид излучения (солнечная энергия, радиоактивное излучение). Скорость гетерогенных реакций зависит также от площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

2. Механизм химических реакций. Энергия активации

Механизм реакции – это совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в продукты реакции. Реагирующие частицы в процессе реакции используют только ту энергию, которой они располагают.

Частицы, которые способны участвовать в элементарном акте химического взаимодействия, должны обладать некоторой энергией, именуемой энергией активации и обозначаемой E^* .

Энергия активации – это избыточное количество энергии по сравнению с некоторой средней величиной, которым должна обладать реагирующая частица, чтобы осуществить химическую реакцию.

Между константой скорости реакции k и энергией активации E^* существует связь. Аррениус установил зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k = B' \cdot e^{-E^*/RT} - \text{уравнение Аррениуса,}$$

где B' - постоянная, учитывающая стерический фактор (определенную пространственную ориентацию взаимодействующих частиц) и число эффективных столкновений между частицами.

Скорость химической реакции зависит от температуры. Существует приблизительное эмпирическое правило Вант-Гоффа: **при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает в 2-4 раза:**

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}},$$

где v_2 и v_1 – скорости реакций при температурах t_2^0 и t_1^0 ;

γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10° .

С ростом температуры увеличивается энергия частиц и растет доля активных частиц. Увеличение доли активных частиц приводит к росту числа активных столкновений и соответственно к увеличению константы скорости и скорости химической реакции.

Энергию активации можно связать с тепловым эффектом реакции ΔH . На рис. 2 показано изменение потенциальной энергии системы в ходе элементарного акта химической реакции.

По оси абсцисс отложена координата, характеризующая состояние системы, например, химическая переменная. Энергия реакционной системы должна пройти через максимум – потенциальный (энергетический) барьер. В ходе элементарного акта химической реакции система преодолевает этот

барьер. Величина барьера соответствует энергии активации. Если через E^*_1 и E^*_2 обозначить соответственно энергии активации прямой и обратной реакций, то тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta H = E^*_1 - E^*_2$$

Для экзотермической реакции $E^*_1 < E^*_2$ и $\Delta H < 0$, для эндотермической реакции $E^*_1 > E^*_2$ и $\Delta H > 0$.

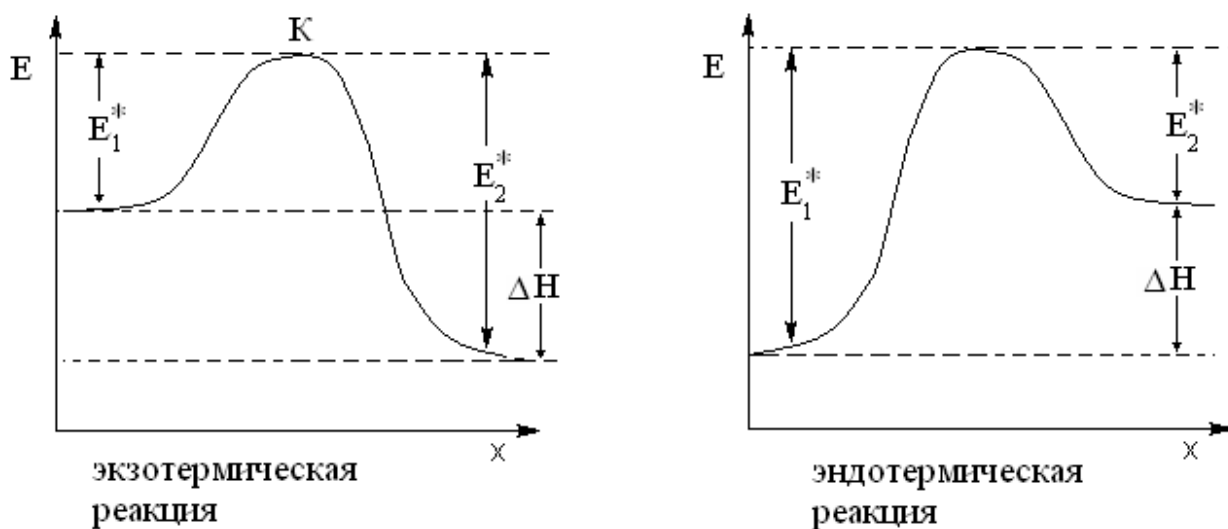
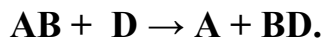


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии системы в ходе элементарного акта химической реакции

Высота потенциального барьера определяется точкой **K**, соответствующей энергетическому уровню на пути реакции, когда $E = E^*$. Ниже этой точки энергия частиц меньше энергии активации $E < E^*$, и реакция невозможна. Реакция произойдет, если $E \text{ частиц} \geq E^*$.

Состояние системы, соответствующее точке **K**, называют переходным состоянием или активированным комплексом. Рассмотрим взаимодействие двухатомной молекулы **AB** с атомом **D**:



Для осуществления этой реакции система должна пройти через переходное состояние, когда расстояния между атомами А и В будут того же порядка, что и между атомами В и D. На сближение атома D с молекулой АВ должна быть затрачена энергия, необходимая для ослабления, а затем и разрыва связи АВ. В процессе реакции связь АВ ослабевает, а связь ВD усиливается. В результате атом А удаляется от вновь образованной молекулы ВD, и исходные вещества превращаются в продукты реакции. Этот процесс можно представить следующей схемой:



где $[ABD]^*$ – переходное состояние или активированный комплекс.

Активированный комплекс не является реальным промежуточным соединением. Он представляет собой молекулу в процессе разрыва старых и образования новых связей.

В организме человека процессы метаболизма лекарственных препаратов протекают, в основном, в соответствии с уравнением реакции первого порядка. Период, за который превращению подвергается половина действующего начала препарата, называется **периодом полувыведения $\tau_{1/2}$** , или **полуэлиминации**. Определив величины k_1 и $\tau_{1/2}$, можно рассчитать оптимальные промежутки времени между приемами лекарственного средства.

3. Катализ

Катализ – это изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

В живой природе вся система управления жизненными процессами в организмах основана на катализе. Такие процессы, как брожение, дыхание, пищеварение, синтез белков и других соединений осуществляется с помощью ферментов, называемых **энзимами**.

Механизм каталитического взаимодействия. Виды катализаторов

Различают **гомогенный** и **гетерогенный катализ**. При **однородном** (гомогенном) катализе катализатор и реагенты образуют однородную систему. При гетерогенном – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и отделены границей раздела. При этом катализатором является твердое тело, а реагенты находятся либо в газовой, либо в жидкой фазе. Существует еще **микроретерогенный катализ**, при котором катализатор находится в коллоидном или в высокомолекулярном состоянии. Например, биокаталитический процесс, катализаторами служат ферменты (энзимы). Есть еще автокаталитические процессы, когда катализатором является продукт самой реакции.

Рассмотрим механизм каталитического взаимодействия. Пусть дана химическая реакция: $A + B = AB$.

Без катализатора реакция протекает медленно. Катализатор взаимодействует с одним из реагентов, образуя промежуточные соединения по реакции: $A + K = AK$. Затем это соединение реагирует с другим исходным веществом, при этом образуется продукт реакции AB и выделяется еще катализатор. Катализатор – это вещество, активно участвующее в химической реакции, но регенерирующееся (восстанавливающееся) после ее завершения, что наблюдается в ходе реакции: $AK + B = AB + K$.

Главное преимущество катализатора состоит в том, что он уменьшает энергию активации, увеличивая скорость реакции, но не влияет на термодинамические величины: ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF .

Ферментативный катализ

Катализатором называется вещество, которое ускоряет реакцию, но само в ходе реакции не расходуется. Хотя механизмы каталитических реакций могут сильно различаться, но общим является то, что в присутствии катализатора

понижается энергия активации, т. е. в присутствии катализатора процесс идет по другому пути, отличающемуся от пути реакции в отсутствие катализатора.

Реакции, катализируемые ферментами, обычно характеризуются очень сильным ускорением ($10^4 - 10^5$ раз) и высокой специфичностью. Под специфичностью понимается способность ферментов ускорять реакцию только между определенными веществами, называемыми **субстратами**.

Ферменты бывают двух типов:

- простые – это белковые молекулы, содержащие один (трипсин) или несколько (уреаза-4) активных центров;
- сложные, состоящие из белка и небелкового компонента (витамины, атомы металлов, нуклеотиды и др.).

Активные центры имеют жесткую структуру, на их поверхности и происходит превращение субстратов.

Ферментативный процесс можно представить следующим образом:



где E, S – фермент и субстрат;

P – продукт реакции;

ES – фермент-субстратный комплекс.

Скорость ферментативного процесса можно рассчитать по уравнению Михаэлиса-Ментен:

$$v = v_{max} \cdot \frac{C(S)}{k_s + C(S)}, \quad ($$

где $C(S)$ – концентрация субстрата;

v_{max} – максимальная скорость реакции, т. е. скорость, когда весь фермент находится в составе фермент-субстратного комплекса.

Из уравнения Михаэлиса-Ментен можно сделать следующие выводы:

а) при большой концентрации субстрата скорость реакции будет практически равна максимальной скорости, т. е. $v = v_{max}$;

б) при малой концентрации субстрата скорость реакции будет прямо пропорциональна его концентрации, т. е.:

$$v = v_{max} \cdot \frac{C(S)}{k_s}$$

Уравнение Михаэлиса-Ментен достаточно точно описывает только начальный период ферментативного процесса, так как в нем не учитывается влияние и взаимодействие с ферментом продуктов реакции.

Ферменты в сравнении с обычными катализаторами, применяемыми в химической технике, имеют две характерные особенности: 1) они проявляют каталитическую активность в довольно мягких условиях температур, давлений и кислотности среды; 2) обладают высокой специфичностью, избирательно ускоряя только вполне определенные биохимические реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с методом определения константы скорости реакции второго порядка на примере реакции окисления иодида калия персульфатом калия. Рассчитать константу скорости этой реакции.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

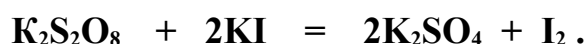
1. Колбы стеклянные конические вместимостью 250 мл – 6 штук, нумерованные.
2. Пипетки вместимостью 25 мл.
3. Цилиндр стеклянный вместимостью 100 мл.

4. Бюретка вместимостью 25 мл.
5. Штатив лабораторный.
6. Пробирки мерные.
7. Груша резиновая.
8. Секундомер.

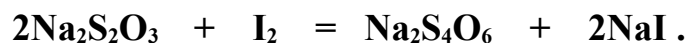
РАСТВОРЫ:

1. 0,05 н. раствор персульфата калия.
2. 0,1 н. раствор иодида калия.
3. 0,01 н. раствор тиосульфата натрия.
4. 1 % раствор крахмала.

Удобным объектом для исследования кинетики реакции второго порядка является реакция окисления иодида калия персульфатом калия:



Одним из продуктов реакции является свободный йод, позволяющий легко измерять скорость химической реакции. Способ определения количества йода, образовавшегося в ходе реакции, заключается в добавлении к реакционной смеси заданного количества тиосульфата натрия и определении времени его нейтрализации йодом в соответствии с реакцией:



В момент, когда тиосульфат будет полностью нейтрализован, в растворе появится свободный йод, который в присутствии крахмала окрасит раствор в синий цвет. Количество моль-эквивалентов тиосульфата натрия, добавленного к реакционной смеси, равно числу моль-эквивалентов иодида калия или персульфата калия, прореагировавших ко времени появления синей окраски раствора. Таким образом, время от начала реакции до появления синей окраски

будет характеризовать время, за которое в реакцию вступило число моль-эквивалентов тиосульфата натрия, добавленного к реакционной смеси.

Кинетическое уравнение второго порядка, если реагирующие вещества берутся в одинаковых количествах, в интегральной форме имеет вид:

$$\underline{k \cdot \tau = \frac{x}{a(a-x)}}$$

где k - константа скорости реакции, л/моль·с;

τ - время реакции, с;

x - концентрация прореагировавшего иодида калия, моль-экв/л;

a - исходная концентрация иодида калия, моль-экв/л.

Из уравнения видно, что зависимость между отношением количеств прореагировавшего вещества к непрореагировавшему $x/(a-x)$ и временем τ имеет линейный характер, причем наклон прямой линии связан с константой скорости выражением:

$$\text{tga} = a \cdot k.$$

ХОД РАБОТЫ

В шесть колб с помощью пипетки вводят по 50 мл раствора персульфата калия. Затем из бюретки добавляют последовательно в каждую из колб 3, 5, 10, 15, 20 и 25 мл раствора тиосульфата натрия. С помощью цилиндра разбавляют содержимое колб дистиллированной водой, добавляя в них соответственно 97, 95, 90, 85, 80 и 75 мл воды. Таким образом, объем раствора во всех колбах будет одинаковым. Затем прибавляют в каждую колбу по 2 мл раствора крахмала. С помощью пипетки вводят в каждую колбу 25 мл раствора иодида калия. В момент вливания иодида калия включают секундомер и фиксируют время появления синей окраски раствора, свидетельствующей о нейтрализации данной

порции тиосульфата в реакционной смеси.

РАСЧЕТЫ

Исходную концентрацию иодида калия в моль-экв/л (величина a) рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{0,1 \cdot V_{\text{KI}}}{V_{\text{общ.}}}$$

где V_{KI} - объем раствора иодида калия, мл;

$V_{\text{общ.}}$ - общий объем раствора в колбе, мл.

Концентрацию прореагировавшего иодида калия (величина x) в моль-экв/л рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{0,01 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{общ.}}}$$

где $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - объем раствора тиосульфата натрия, мл;

$V_{\text{общ.}}$ - общий объем раствора в колбе, мл.

Экспериментальные и расчетные данные представляют в виде таблицы 3. На миллиметровой бумаге строят график зависимости величины $x/(a-x)$ от времени τ . По точкам проводят усредненную прямую линию и определяют тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg}\alpha$. Константу скорости реакции k рассчитывают по формуле: $k = \text{tg}\alpha / a$ в л/моль·с.

Таблица 3

№	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	τ , с	x , моль-экв/л	$(a-x)$, моль-экв/л	$x/(a-x)$
1	3				
2	5				

3	10				
4	15				
5	20				
6	25				

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Произвести измерение времени протекания реакции τ от момента приливания раствора иодида калия в реакционную смесь до изменения окраски раствора и внести эти данные в таблицу.
3. Выполнить расчеты величин x , $(a-x)$ и $x/(a-x)$ и внести их в таблицу.
4. Построить график зависимости величины $x/(a-x)$ от τ на миллиметровой бумаге и определить графически $\operatorname{tg} \alpha$.
5. Вычислить константу скорости реакции k .
6. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Какие реакции называют гомогенными, какие гетерогенными?
2. Что называют скоростью химической реакции?
3. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
4. Как формулируется закон действующих масс? К каким системам он применим?
5. Что называется порядком реакции и молекулярностью реакции?
6. Соплассуетса ли экспериментально найденный порядок реакции с уравнением, описывающим реакцию в целом?
7. Какой физический смысл константы скорости химической реакции? От

- каких факторов она зависит?
8. Чем объясняется увеличение скорости реакции с ростом температуры?
 9. Каким правилом определяется зависимость скорости реакции от температуры? Сформулируйте это правило и напишите математическую формулу этой зависимости.
 10. Что называется энергией активации химической реакции?

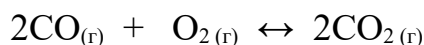
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Основные представления химической кинетики: простые и сложные реакции, гомогенные и гетерогенные реакции, скорость химических реакций.
2. Молекулярность и порядок реакции.
3. Закон действующих масс для простых гомогенных реакций. Константа скорости реакции.
4. Кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков. Период полупревращения.
5. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции.
6. Механизм химических реакций. Энергия активации реакции. Уравнение Аррениуса.
7. Понятие о теории активных соударений.
8. Роль стерического фактора.
9. Энергетический профиль экзотермической и эндотермической реакции.
10. Понятие о теории переходного состояния.
11. Катализ. Гомогенный и гетерогенный катализ.
12. Энергетический профиль каталитической реакции.

13. Особенности ферментативного катализа.
14. Уравнение Михаэлиса-Ментен и его анализ.

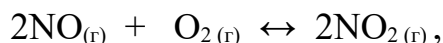
Решить задачи:

1. Вычислить среднюю скорость реакции $A \rightarrow B$, если начальная концентрация исходного вещества 6 моль/л, а через 2 минуты - 2 моль/л.
2. Как изменится скорость прямой реакции:



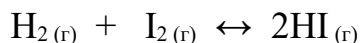
при увеличении концентрации CO в 3 раза?

3. Как изменится скорость прямой реакции:



если объем реакционного сосуда увеличится в 2 раза?

4. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 30°C скорость реакции уменьшилась в 8 раз.
5. Константа скорости реакции



при 714 К равна 0,111 л/моль·с. В сосуд объемом 2 л ввели по 2 моль водорода и йода. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль йодоводорода?

ТЕМА № 4: «УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

1. Основные понятия и определения

Раствор – это термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, образованная из двух или более компонентов.

Раствор состоит из растворенного вещества и растворителя. Растворы могут быть: жидкими, твердыми и газообразными.

Твердые растворы – это системы, состоящие из твердых компонентов. Газовые растворы – это растворы газов, жидкостей и твердых тел в газах.

Наибольшее распространение получили жидкие и, в частности, водные растворы. В случае растворов «жидкость – газ», «жидкость – твердое тело» растворителем принято считать жидкость. У растворов «жидкость – жидкость» растворителем считают компонент, который находится в избытке по сравнению с другими компонентами, именуемыми «растворенными веществами».

Содержание растворенного компонента в растворе оценивают концентрацией. Основными способами выражения концентрации растворов являются следующие:

1. **Массовая доля вещества $\omega(x)$** – это отношение массы данного компонента x , содержащегося в системе, к общей массе этой системы:

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m_{\text{д-д}}} \quad \text{или} \quad \omega(x) = \frac{m(x)}{m_{\text{д-д}}} \cdot 100\%$$

Выражается в долях единицы или в %.

2. **Молярная концентрация раствора $C(x)$** – это отношение количества вещества компонента $n(x)$ к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C(x) = \frac{n(x)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad [\text{моль/л}]$$

3. **Молярная концентрация эквивалента $C(\frac{1}{Z}x)$** – это отношение количества

эквивалента вещества $n(\frac{1}{Z}x)$ к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C(\frac{1}{Z}x) = \frac{n(\frac{1}{Z}x)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(x)}{M(\frac{1}{Z}x) \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad [\text{моль/л}]$$

4. **Титр $T(x)$** – это отношение массы вещества к объему раствора (в мл):

$$T(x) = \frac{m(x)}{V_{\text{р-ра}}}; \quad [\text{г/мл}]$$

5. **Моляльная концентрация (моляльность) $C_m(x)$** – это отношение количества растворенного вещества (в молях) к массе m растворителя:

$$\tilde{C}_m(x) = \frac{n(x)}{m_{\text{д-р}}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot m_{\text{д-р}}}; \quad [\text{моль/кг}]$$

6. **Молярная доля $N(x)$** – это отношение количества вещества данного компонента, содержащегося в системе, к общему количеству веществ системы:

$$N(x_i) = \frac{n(x)}{\sum n(x_i)}$$

Выражается в долях единицы или в %.

Максимальную равновесную концентрацию называют растворимостью.

Растворимость – это способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях (вода) и наоборот. Мерой растворимости вещества при данных условиях служит содержание его в насыщенном растворе при данной температуре. Растворимость вещества измеряют концентрацией насыщенного раствора при данной температуре. Эту концентрацию выражают коэффициентом растворимости – это масса вещества в граммах, способная раствориться в 100 г растворителя. Иногда растворимость выражают также числом граммов или молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Процесс растворения всегда сопровождается выделением или поглощением теплоты, т.е. тепловым эффектом растворения в виде $\Delta H_{\text{раст.}}$. – это теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моль вещества. С тепловым эффектом растворения связано согласно принципу Ле Шателье увеличение или уменьшение растворимости веществ с повышением температуры. Так как при растворении большинства твердых веществ теплота поглощается (эндотермический процесс, $\Delta H_{\text{раст.}} > 0$), то растворимость их увеличивается с повышением температуры. Если $\Delta H_{\text{раст.}} < 0$ (экзотермический процесс), то с ростом температуры растворимость уменьшается.

Зависимость растворимости от температуры изображают графически в виде так называемых кривых растворимости. Пользуясь кривыми растворимости, можно определить растворимость вещества при любой температуре, лежащей в пределах кривой. При растворении твердого вещества в

воде объем системы обычно меняется незначительно, поэтому растворимость этих веществ практически не зависит от давления.

2. Коллигативные свойства растворов твердых веществ в жидкостях

Некоторые свойства растворов обусловлены природой растворителя и концентрацией растворенного вещества и не зависят от свойств растворенного вещества. Их принято называть коллективными или (коллигативными). Это следующие свойства:

1. Понижение давления насыщенного пара над раствором.
2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания жидких растворов.
3. Осмос и осмотическое давление.

Давление насыщенного пара над раствором

Обозначим давление насыщенного пара над чистым растворителем P_A^O и над раствором P_A .

$$P_A = N_A \cdot P_A^O \text{ - закон Рауля.}$$

Давление насыщенного пара растворителя над раствором равно произведенного его давления над чистым растворителем на его мольную долю. Или относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

$$\frac{(P_A^O - P_A)}{P_A^O} = N_B,$$

где разность $(P_A^O - P_A)$ характеризует понижение давления насыщенного

пара над раствором; отношение $\frac{(P_A^O - P_A)}{P_A^O}$ - относительное понижение

давления насыщенного пара над раствором; N_B - мольная доля растворенного вещества.

Закон Рауля применим к идеальным и сильно разбавленным растворам.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов

По сравнению с чистым растворителем у раствора наблюдается повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ и понижение температуры замерзания ΔT_z . Понижение температуры замерзания раствора объясняется тем, что растворенное вещество препятствует кристаллизации растворителя, т.е. переходу из жидкого в твердое состояние. Повышение температуры кипения происходит вследствие присутствия в растворе нелетучего растворенного вещества, которое понижает давление пара растворителя. Поэтому давление пара над раствором будет достигнуто при более высокой температуре, чем при температуре кипения чистого растворителя.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{RT_{\text{кип.}}^2}{\Delta \bar{H}_v} \cdot i_A \cdot \tilde{N}_m,$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ — температура кипения растворителя;

$\Delta \bar{H}_v$ — мольная энтальпия испарения растворителя;

M_A — молярная масса растворителя;

C_m — моляльная концентрация растворенного вещества.

$$E = \frac{RT_{\text{кип.}}^2}{\Delta \bar{H}_v} \cdot i_A,$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная для данного растворителя, не зависит от природы растворенного вещества. Размерность E : $K \cdot \text{кг/моль}$.

Или $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m$; $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 K \cdot \text{кг/моль}$; $E_{\text{бензол}} = 5,12 K \cdot \text{кг/моль}$.

Для понижения температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_3 = \frac{RT_{\text{с}}^2}{\Delta \dot{I}_{\text{с}}} \cdot M_A \cdot C_m,$$

где ΔT_3 – температура замерзания растворителя;

ΔH_3 – молярная энтальпия замерзания (плавления) растворителя;

C_m – молярная концентрация растворенного вещества.

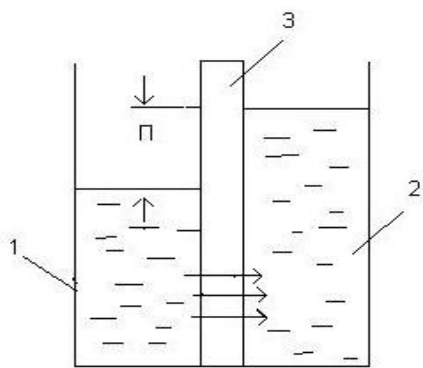
$K = \frac{RT_{\text{с}}^2}{\Delta \dot{I}_{\text{с}}} \cdot \dot{I}_A$ – криоскопическая постоянная с размерностью $[K \cdot \text{кг/моль}]$.

Или $\Delta T_3 = K \cdot C_m$; $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 K \cdot \text{кг/моль}$; $K_{\text{фенол}} = 7,27 K \cdot \text{кг/моль}$.

На основе этих зависимостей разработаны физико-химические методы исследования состава и свойств растворов нелетучих веществ. Эти методы получили название: *эбуллиоскопия* (по измерению $T_{\text{кип}}$) и *криоскопия* (измерение T_3), которые позволяют определять молярную массу растворенного вещества.

Осмоз и осмотическое давление

В сосуд, разделённый полупроницаемой перегородкой (мембраной) [3] помещены раствор [2], а с другой стороны – чистый растворитель [1] (рис. 3). Мембрана может пропускать молекулы растворителя и задерживать молекулы растворенного вещества. (Впервые в 1748 г. А. Нолле наблюдал это явление).



Чистый растворитель [1], раствор [2], мембрана [3]

Рис. 3. Установка для осмоса

Концентрация растворителя по обе стороны будет неодинакова. $C_2 < C_1$. Поэтому растворитель из области более высокой концентрации будет самопроизвольно перемещаться в область меньшей концентрации. Это перемещение растворителя на рисунке показано стрелками.

Осмоз – это самопроизвольный процесс перехода растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану) из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный.

Разность между уровнями жидкостей 1 и 2, при которой прекращается переход растворителя, определяет величину **осмотического давления**. Осмотическое давление обозначают π и выражают:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ – уравнение Вант-Гоффа}$$

(впервые измерил π немецкий физиолог Пфевфер).

Если концентрация $C = \frac{n}{V}$, то уравнение примет вид: $\pi = c \cdot R \cdot T$, где C – молярная концентрация растворенного вещества в растворе.

Роль осмоса в биосистемах

Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Клетки имеют оболочки, которые обладают

свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются изотоническими.

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

При помещении клеток в изотонический раствор клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют. При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию их содержимого. Такое разрушение клеток называют **лизисом**. В случае эритроцитов этот процесс называют **гемолиз**. При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание (высушивание) клеток. Это явление называется **плазмолизом**.

Осмотическое давление крови человека при 310 К составляет 740-780 кПа. Такое же давление создает 0,9 % водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который изотоничен с кровью (его называют физиологический раствор).

3. Особенности водных растворов электролитов. Изотонический коэффициент

Электролиты – это вещества, которые в жидком растворе подвергаются при взаимодействии с растворителем *электролитической диссоциации* – распаду на электрически заряженные частицы (ионы), способные к самостоятельному существованию.

Диссоциация электролитов наблюдается в полярных растворителях и зависит от их диэлектрической проницаемости ϵ . Чем выше ϵ , тем полнее

диссоциация. Основные теоретические положения электролитической диссоциации разработаны Аррениусом.

При растворении не все молекулы электролитов распадаются на ионы. Доля молекул, распадающихся на ионы, оценивается степенью электролитической диссоциации α , которая выражают в долях или %. Значение α зависит от природы растворителя и электролита. В большинстве случаев, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше степень диссоциации.

По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые. Принято считать сильными электролитами те, у которых степень диссоциации больше 0,3 ($\alpha > 0,3$), а слабыми, когда $\alpha < 0,03$. Если $0,3 < \alpha < 0,03$, то это электролиты средней силы.

В результате электролитической диссоциации увеличивается число частиц, т.к. из одной молекулы образуются два иона. Если $\alpha = 1$, то в растворе будут находиться одни ионы. Число частиц в растворе учитывается при помощи изотонического коэффициента i , который равен отношению числа частиц Σn

(ионов и молекул) в растворе к числу растворенных молекул n_0 : $i = \frac{\Sigma n}{n_0}$

$$i = 1 + \alpha (\beta - 1),$$

где β - число ионов, на которые диссоциирует электролит.

Изотонический коэффициент всегда больше 1 ($i > 1$). При полной диссоциации бинарного электролита ($\alpha = 1$, $\beta = 2$), $i = 2$. Однако это наблюдается только для идеальных растворов. Для всех реальных растворов $i < 2$. **Величина i определяет эффективное число частиц в растворе электролита и характеризует такие коллигативные свойства растворов электролитов, как повышение $T_{\text{кип}}$, понижение T_z , осмотическое давление и давление пара растворителя над раствором.**

Для растворов электролитов:

$$1) \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m ; \quad 2) \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K \cdot C_m ; \quad 3) \pi = i \cdot c \cdot RT ;$$

$$4) \frac{D_A^0 - D_A}{D_A^0} = i \cdot N_B - \text{закон Рауля для растворов электролитов.}$$

Очевидно, что изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных частиц. Активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембрану, выражают через **осмолярность или осмоляльность**.

Осмолярностью (осмоляльностью) раствора называется суммарная концентрация всех кинетически активных частиц в растворе, определяющих его осмотическое давление.

Математически величины осмолярности и осмоляльности рассчитываются следующим образом:

$$i \cdot C = i(x) \cdot C(x) + i(y) \cdot C(y) + \dots \quad ($$

$$i \cdot \tilde{N}_m = i(x) \cdot \tilde{N}_m(x) + i(y) \cdot \tilde{N}_m(y) + \dots \quad ($$

Единицы измерения этих величин совпадают с единицами измерения молярной и моляльной концентрации, соответственно. В медицинской литературе эти величины принято выражать в Осмоль/л и Осмоль/кг. В норме осмолярная концентрация плазмы крови равна 0,29–0,31 осмоль/л, а осмоляльная концентрация – 0,275–0,29 осмоль/кг.

В разбавленных водных растворах осмолярность и осмоляльность приблизительно равны.

4. Теория растворов сильных электролитов

Сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы на ионы. Это достоверно установлено рядом физико-химических исследований. Однако,

в ходе некоторых экспериментов было отмечено, что величины электропроводности, значения изотонических коэффициентов и другие параметры оказывались несколько заниженными по сравнению с теоретически рассчитанными для условий 100%-й диссоциации.

Кажущееся противоречие объясняется в **теории Дебая-Хюккеля**. В основу данной теории был положен очевидный факт, что в концентрированных растворах сильных электролитов, вследствие их полной диссоциации, содержится значительно большее количество ионов по сравнению с растворами слабых электролитов. Это приводит к тому, что в растворах сильных электролитов наблюдается межионное взаимодействие, в результате которого вокруг каждого иона концентрируются ионы противоположного знака, образуя так называемую «ионную атмосферу». Как следствие, в растворах сильных электролитов реализуется ситуация, когда число кинетически самостоятельных ионов, участвующих в различных физико-химических процессах, несколько занижено по сравнению с общим числом ионов, образующихся при 100%-й диссоциации электролита. Таким образом, экспериментально определяемая степень диссоциации оказывается меньше 100% и потому она называется **кажущейся степенью диссоциации α_k** .

В этой связи было введено понятие **активности** ионов, которое отражает количество ионов, не занятых в межионных взаимодействиях.

Активность иона $a(X)$ связана с его концентрацией следующим соотношением:

$$a(X) = f(X) \cdot C(X), \quad ($$

где $a(X)$ – активность иона X, моль/л;

$C(X)$ – молярная концентрация иона X, моль/л;

$f(X)$ – коэффициент активности иона X.

Коэффициент активности $f(X)$ показывает степень отклонения раствора с концентрацией $C(X)$ от поведения раствора при бесконечном разбавлении.

В растворах сильных электролитов коэффициенты активности определяют при помощи **предельного закона Дебая-Хюккеля**:

$$\lg f(X) = -0,5 \cdot Z^2(X) \cdot \sqrt{I}$$

где 0,5 – множитель, учитывающий влияние температуры;

$f(X)$ – коэффициент активности иона X;

$Z(X)$ – заряд иона X;

I – ионная сила раствора.

Ионная сила раствора представляет собой полусумму произведений концентраций всех ионов раствора и квадратов их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} \left(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots \right) \quad ($$

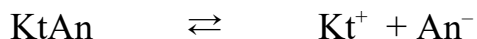
В бесконечно разбавленных растворах сильных электролитов концентрации ионов составляют величины, близкие к нулю, следовательно, $I \rightarrow 0$ и $f(X) \rightarrow 1$. В таких растворах $a(X) \approx C(X)$.

С увеличением концентрации раствора значения коэффициента активности снижаются и в этом случае $a(X) < C(X)$. Имеются справочные таблицы, в которых приведены коэффициенты активности ионов различных зарядов при различных значениях ионной силы раствора.

5. Закон разбавления Оствальда

В. Оствальд в 1888 году применил к диссоциации слабых электролитов **закон действующих масс**. В результате было выведено соотношение между константой равновесия (K_C) и степенью диссоциации электролита (α) – **закон разбавления Оствальда**.

При растворении слабого бинарного электролита типа $KtAn$ с концентрацией c в воде равновесные концентрации Kt^+ и An^- составляют $\alpha \cdot c$. Равновесная концентрация недиссоциированного электролита равна: $c(1 - \alpha)$.



Выражение константы равновесия имеет вид:

$$K_c = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c}$$

и сокращая на c , получаем:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Степень диссоциации слабых электролитов в не слишком разбавленных растворах обычно мала ($\alpha \ll 1$), что позволяет пренебречь величиной α в знаменателе выражения. Если $(1 - \alpha) \approx 1$, то $K_c \approx \alpha^2 \cdot c$, откуда

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}}$$

Константы диссоциации слабых кислот называются **константами кислотности** и обозначаются K_a (от англ. *acid* — кислота). Соответственно, константы диссоциации слабых оснований называются **константами основности** и обозначаются K_b (от англ. *base* — основание). Чем выше значение K_a кислоты или K_b основания, тем более сильным является данный электролит и тем больше его степень диссоциации при данных условиях.

Для слабой кислоты **HAn**, диссоциирующей по уравнению:



константа диссоциации K_a выражается соотношением:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

Аналогично для слабого основания **KtOH**, диссоциирующего по уравнению:



выражение для константы диссоциации имеет вид:

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приготовить следующие водные растворы:

1. 80 мл 5 % раствора сахара (плотность раствора 1,1 г/мл).
2. 200 мл 0,1 М раствора ацетата натрия (плотность раствора 1,02 г/мл).
3. 100 мл 0,2 н. раствора карбоната натрия (плотность раствора 1,05 г/мл).
4. 50 г 40 % раствора этилового спирта (плотность раствора 0,92 г/мл, плотность спирта 0,79 г/мл).

Вычислить соответственно моляльную, молярную концентрации этих растворов, массовую долю растворенного вещества и мольные доли компонентов в растворе. Рассчитать относительное понижение давления насыщенного пара, осмотическое давление, температуру замерзания и температуру кипения полученных растворов. Для электролитов считать степень электролитической диссоциации равной 1 и учесть изотонический коэффициент в расчетах.

ХОД РАБОТЫ

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА №1

Оборудование и посуда: электронные весы, бюкс стеклянный, стакан стеклянный вместимостью 200 мл, цилиндр мерный вместимостью 100 мл, стеклянная палочка, промывалка с дистиллированной водой.

Производят расчет навески сахара и объема воды, необходимые для приготовления раствора. Взвешивают на электронных весах пустой бюкс, а затем бюкс с навеской. Навеску вещества из бюкса переносят в стакан. С

помощью цилиндра отмеривают необходимый объем дистиллированной воды. Водой из цилиндра трижды смывают в стакан остатки вещества на стенках бюкса. Оставшуюся в цилиндре воду выливают в стакан. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения вещества.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ №2 И №3.

Оборудование и посуда: электронные весы, бюкс стеклянный, колба мерная вместимостью 100 мл, воронка стеклянная, промывалка с дистиллированной водой.

Производят расчет навески вещества. Взвешивают на электронных весах пустой бюкс, а затем бюкс с навеской. В мерную колбу помещают стеклянную воронку. Навеску из бюкса переносят с помощью воронки в мерную колбу. Используя промывалку, остатки вещества в бюксе трижды смывают водой, а затем доливают воду до половины объема колбы. Перемешивают содержимое колбы до полного растворения вещества. Затем содержимое колбы доводят до метки водой, колбу закрывают пробкой и перемешивают.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА №4.

Оборудование и посуда: стакан стеклянный вместимостью 100 мл, цилиндр мерный вместимостью 25 мл, стеклянная палочка, промывалка с дистиллированной водой.

Производят расчет объемов спирта и воды, необходимых для приготовления раствора. Рассчитанные объемы этилового спирта и дистиллированной воды отмеряют с помощью цилиндра и переносят в стакан. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Представить необходимые расчеты навески вещества и объемов жидкостей, необходимых при приготовлении указанных растворов, и описать ход работы.
2. Вычислить соответственно моляльную, молярную концентрации этих растворов, массовую долю растворенного вещества и мольные доли компонентов в растворе.
3. Рассчитать относительное понижение давления насыщенного пара, осмотическое давление, температуру замерзания и температуру кипения растворов № 1, 2 и 3. Для электролитов считать степень электролитической диссоциации равной 1 и учесть изотонический коэффициент в расчетах.
4. Сделать вывод по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Массовая доля растворенного вещества в растворе.
2. Молярная концентрация.
3. Молярная концентрация эквивалента вещества или нормальная концентрация.
4. Моляльная концентрация.
5. Мольная доля растворенного вещества и растворителя.
6. Какие свойства растворов называют коллигативными?
7. Сформулируйте закон Рауля для идеальных растворов.
8. Сформулируйте следствия из закона Рауля о температурах кипения и замерзания идеальных растворов.
9. Что такое осмос? Как можно рассчитать осмотическое давление растворов неэлектролитов и электролитов?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Основные понятия и определения: раствор, растворитель, растворенное вещество, растворимость. Классификация растворов.
2. Способы выражения концентрации растворов: массовая доля, молярная и моляльная концентрации, молярная концентрация эквивалента вещества (нормальность), мольные доли компонентов системы.
3. Роль воды и растворов в жизнедеятельности.
4. Физическая теория растворения веществ.
5. Процесс растворения как физико-химическое явление.
6. Тепловые эффекты при растворении твердых веществ и газов в жидкостях. Влияние температуры на растворимость.
7. Термодинамика процесса растворения.
8. Растворы твердых веществ в жидкостях. Понятие о коллигативных свойствах идеальных растворов.
9. Понижение давления насыщенного пара над раствором. Закон Рауля.
10. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. Эбулиоскопия и криоскопия.
11. Осмос и осмотическое давление.
12. Роль осмоса в биосистемах. Гипо-, гипер- и изотонические растворы.
13. Тургор, лизис, гемолиз, плазмолиз.
14. Особенности водных растворов электролитов. Изотонический коэффициент.
15. Коллигативные свойства растворов электролитов.
16. Теория растворов сильных электролитов.
17. Ионная сила растворов, коэффициент активности и активность ионов.
18. Осмолярность и осмоляльность биологических жидкостей.
19. Закон разбавления Оствальда для слабых электролитов.

Решить задачи:

1. Вычислить осмотическое давление 20 % водного раствора глюкозы (плотность 1,08 г/мл) при 310 К, применяемого для внутривенного введения. Каким будет этот раствор (гипо-, гипер-, изотоническим) по отношению к крови, если учесть, что осмотическое давление крови равно 740-780 кПа?
2. Вычислить температуру кипения и замерзания 5% водного раствора глюкозы.
3. Вычислить все коллигативные свойства 0,9% раствора хлорида натрия (физиологический раствор) при стандартных условиях. Плотность раствора 1,005 г/мл. Степень диссоциации считать равной 1.
4. Водный раствор сульфата меди (II) с массовой долей 1% (плотность 1,009 г/мл) назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе.
5. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,001 М растворе серной кислоты и в 0,01 М растворе гидроксида бария.
6. Вычислить молярную массу вещества-неэлектролита, если 1,9 г этого вещества растворили в 43 г воды, а температура кипения этого раствора равна 100,3°C.

ТЕМА № 5: «РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

1. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури

Согласно *протолитической теории Бренстеда—Лоури* кислотой является вещество, отдающее протон (донор протона), а основанием — вещество, присоединяющее протон (акцептор протона). Молекула кислоты и её ион или молекула основания и её ион образуют *сопряженную кислотно-основную пару*. Отдавая протон, сопряженная кислота превращается в сопряженное основание. А сопряженное основание, присоединяя протон, превращается в сопряженную кислоту. Оба этих процесса можно представить как следующее равновесие:



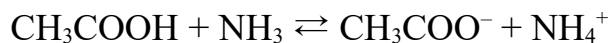
Например, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, где уксусная кислота является сопряженной кислотой, а ацетат-иону — сопряженным основанием.

Аммиак NH_3 является основанием, т.к. может присоединять протон:

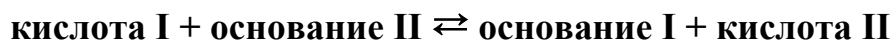


А ион NH_4^+ является сопряженной кислотой по отношению к молекуле NH_3 .

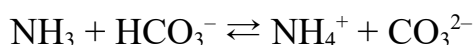
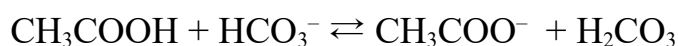
Согласно протолитической теории, реакция нейтрализации представляет собой перенос протона от кислоты к основанию. Например:



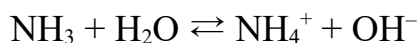
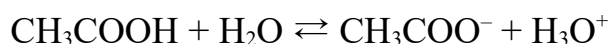
При этом образуются две сопряженных кислотно-основных пары: кислота CH_3COOH превращается в сопряженное основание CH_3COO^- , а основание NH_3 — в сопряженную кислоту NH_4^+ . В общем случае подобное равновесие может быть представлено в следующей форме:



Некоторые молекулы и ионы могут проявлять свойства как кислот, так и оснований. Такие частицы называют **амфолитами**. Например, гидрокарбонат-ион HCO_3^- :



Типичным амфотерным соединением является вода, молекулы которой выступают в роли акцепторов протонов по отношению к кислотам и в роли доноров протонов — к основаниям, например:



2. Диссоциация воды. Водородный показатель

Вода является очень слабым электролитом, молекулы которого подвергаются обратимой ионизации по схеме:



Константа равновесия имеет вид:

$$K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

и при 25°C равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Т.к. степень диссоциации воды очень мала, то величину $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать равной количеству воды, занимающей объем 1 л: $\approx 55,35$ моль/л. Т.к. величины $K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ зависят только от

температуры, то их произведение представляет собой константу, называемую *ионным произведением воды* (K_w):

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = \text{const}$$

При 25°C значение K_w равно $1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,35 = 1 \cdot 10^{-14}$.

В чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны при 25°C $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Постоянство величины K_w при заданной температуре означает, что изменение концентрации одного из ионов H^+ или OH^- в водном растворе будет всегда приводить к соответствующему изменению концентрации другого. Если в некотором водном растворе $[H^+] > [OH^-]$, то раствор имеет кислую реакцию среды. Если $[H^+] < [OH^-]$, то реакция среды щелочная. Это означает, что при 25°C в разбавленных растворах кислот $[H^+] > 10^{-7}$ и $[OH^-] < 10^{-7}$, а в разбавленных растворах оснований $[H^+] < 10^{-7}$ и $[OH^-] > 10^{-7}$.

Реакцию среды водных растворов принято характеризовать **отрицательным десятичным логарифмом** концентрации ионов $[H^+]$ или $[OH^-]$.

Отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации (активности) ионов водорода называют **водородным показателем (pH)**:

$$pH = -\lg a(H^+) \approx -\lg[H^+].$$

Это понятие было введено в 1909 году датским химиком Сёренсеном.

Соответственно, **гидроксильным показателем (pOH)** называется отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации (активности) гидроксид-ионов:

$$pOH = -\lg a(OH^-) \approx -\lg[OH^-].$$

Аналогично отрицательный десятичный логарифм константы K_w можно выразить:

$$pK_w = -\lg K_w, \text{ а } pH + pOH = pK_w.$$

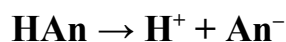
При температуре 25°C:

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

При 25°C в нейтральном растворе $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. В кислом растворе $\text{pH} < 7$ и $\text{pOH} > 7$, а в щелочном $\text{pH} > 7$ и $\text{pOH} < 7$.

3. Расчет pH растворов кислот и оснований

Сильные кислоты. Процесс диссоциации сильной одноосновной кислоты HAn, протекающий по схеме:

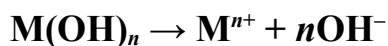


Если концентрация кислоты не слишком мала ($> 10^{-6}$ моль/л), то в этом случае $[\text{H}^+] = c(\text{HAn})$. Логарифмируя это выражение, получим:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HAn})$$

В качестве примера рассчитаем значения pH для 0,001 М раствора HCl.
 $\text{pH} = -\lg(0,001) = -\lg(10^{-3}) = 3,0$.

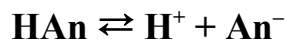
Сильные основания. В водных растворах сильные основания подвергаются полной ионизации (M^{n+} — катион металла):



$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = K_w/(n \cdot c\{\text{M}(\text{OH})_n\})$. Подставляя $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ и логарифмируя, находим:

$$\text{pH} = 14 + \lg(n \cdot c\{\text{M}(\text{OH})_n\}) = 14 - \text{pOH}$$

Слабые кислоты. Диссоциация слабой кислоты HAn в водном растворе является обратимым процессом:



и характеризуется константой кислотности K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

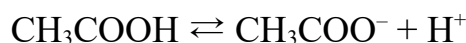
Т.к. при диссоциации одной молекулы HAn образуется один ион H^+ и один ион An^- , то $[An^-] = [H^+]$, поэтому $[H^+]^2 = K_a \cdot [HAn]$. Если $c(HAn) \gg K_a$, то степень диссоциации кислоты мала, и $[HAn] \approx c(HAn)$. Тогда $[H^+]^2 = K_a \cdot c(HAn)$, поэтому:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c(HAn)}$$

Для вычисления pH удобно использовать выражение:

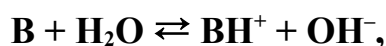
$$pH = \frac{1}{2}\{pK_a - \lg c(HAn)\}$$

В качестве примера рассчитаем pH 0,01 М раствора уксусной кислоты ($pK_a = 4,76$):



$$pH = \frac{1}{2}(4,76 - \lg 0,01) \approx 3,4.$$

Слабые основания. Растворимые слабые основания в водных растворах подвергаются частичной ионизации:



в результате которой основание **B** превращается в сопряженную кислоту **BH⁺**. Константа протолитического равновесия представляет собой константу ионизации **K_b** слабого основания **B**:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

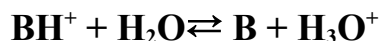
Как и в случае слабых кислот можно считать, что $[BH^+] = [OH^-]$ и $[OH^-]^2 = K_b \cdot [B]$:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c(B)}$$

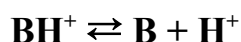
$pOH_c = \frac{1}{2}\{pK_b - \lg c(B)\}$, где $pK_b = -\lg K_b$. Подстановка $pOH = 14 - pH$ приводит к уравнению, которое можно использовать для расчета pH водных растворов слабых оснований:

$$pH = 14 + \frac{1}{2}\{\lg c(B) - pK_b\}$$

Для слабых оснований обычно приводятся не константы их основности, а константы кислотности соответствующих сопряженных кислот. Диссоциация слабой кислоты BH^+ выражается уравнением:



или упрощенно:



и характеризуется константой равновесия:

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Перемножив величины K_b и K_{BH^+} получим, что:

$$K_b \cdot K_{\text{BH}^+} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

Логарифмируя последнее выражение и подставляя $\text{p}K_w = 14$, получаем, что при 25°C справедливо следующее соотношение:

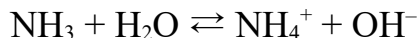
$$\text{p}K_b + \text{p}K_{\text{BH}^+} = 14$$

Таким образом, для любой сопряженной кислотно-основной пары достаточно знать лишь одну из двух констант ($\text{p}K_b$ или $\text{p}K_{\text{BH}^+}$), поскольку значение другой константы всегда можно рассчитать.

Для расчета pH раствора слабого основания можно использовать следующее уравнение:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\{14 + \text{p}K_{\text{BH}^+} + \lg c(\text{B})\}$$

В качестве примера рассмотрим протолитическое равновесие, определяющее реакцию среды в 0,01 М растворе аммиака ($\text{p}K_b = 4,75$):



Находим, что для NH_3 величина $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 14 - 4,75 = 9,25$.

В 0,01 М растворе NH_3 величина $\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 9,25 + \lg 0,01) = 10,6$.

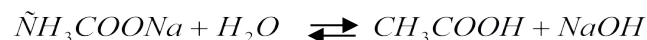
4. Гидролиз солей

Гидролизом называется реакция взаимодействия соли с водой, при которой образуются слабые электролиты. В результате реакции гидролиза изменяется величина pH раствора.

Различают три случая гидролиза солей:

1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (CH_3COOK , KCN , Na_2SO_3 , Na_2S и др.).

Уравнение гидролиза для соли CH_3COONa имеет вид:

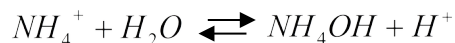
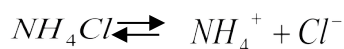


В ионно-молекулярной форме:



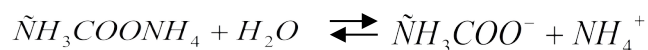
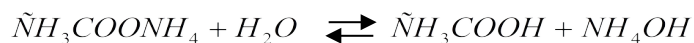
В результате реакции гидролиза накапливаются ионы OH^- , реакция среды – щелочная ($\text{pH} > 7$).

2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2 и др.).



В результате реакции гидролиза накапливаются ионы H^+ , среда – кислая ($\text{pH} < 7$).

3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Соли такого типа гидролизуются в большей степени, так как их ионы связывают и ионы H^+ и ионы OH^- (например, соль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$):

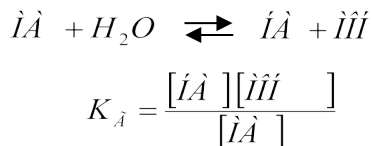




В зависимости от констант диссоциации образующихся кислоты и основания, реакция среды будет или слабокислая или слабощелочная.

Гидролизу подвергается не все количество соли, а ее часть. Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, называется степенью гидролиза. Степень гидролиза зависит от температуры и концентрации соли.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде:



Чем больше $K_{\ddot{A}}$, тем сильнее протекает гидролиз.

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

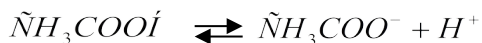


$$K_{\ddot{A}} = \frac{[\tilde{N}H_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$K_{\ddot{A}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\dot{e}-\dot{o}\ddot{u}}}$$

$$[OH^-] = K_{H_2O} / [H^+]$$

$$K_{\ddot{A}} = \frac{[\tilde{N}H_3COOH] \cdot K_{H_2O}}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\dot{e}-\dot{o}\ddot{u}}}$$



$$K = \frac{[\tilde{N}H_3COO^-][H^+]}{[CH_3COO\dot{I}]}$$

Степень гидролиза α_{Γ} , концентрация ионов H^+ и pH рассчитываются:

1. Соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием:

$$\hat{E}_{\ddot{A}} = \frac{\hat{E}_{H_2O}}{\hat{E}_{\ddot{i}\ddot{i}\ddot{i}\ddot{a}}}$$

$$\alpha_{\hat{A}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{\hat{A}}}{\tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{H_2O}}{\hat{E}_{\tilde{m}\tilde{i}} \cdot \tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\hat{E}_{\hat{A}} \cdot \tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{H_2O} \cdot \tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}}{\hat{E}_{\tilde{m}\tilde{i}}}}$$

$$\partial \hat{I} = -\lg [\hat{I}^+]$$

2. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой:

$$\hat{E}_{\hat{A}} = \frac{\hat{E}_{H_2O}}{\hat{E}_{\hat{e}-\partial\hat{u}}}$$

$$\alpha_{\hat{A}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{\hat{A}}}{\tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{H_2O}}{\hat{E}_{\hat{e}\partial\tilde{n}\tilde{e}} \cdot \tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\hat{E}_{\hat{A}} \cdot \tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{H_2O} \cdot \tilde{N}_{\tilde{m}\tilde{e}\tilde{e}}}{\hat{E}_{\hat{e}\partial\tilde{n}\tilde{e}}}}$$

$$\partial O\hat{I} = -\lg [O\hat{I}^-]$$

$$\partial \hat{I} = 14 - pOH$$

3. Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием.

K_{Γ} не зависит от $C_{\text{соли}}$.

$$\hat{E}_{\hat{A}} = \frac{\hat{E}_{H_2O}}{\hat{E}_{\hat{e}-\partial\hat{u}} \cdot \hat{E}_{\tilde{m}\tilde{i}}}$$

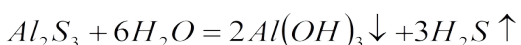
$$\alpha_{\hat{A}} = \sqrt{\hat{E}_{\hat{A}}} = \sqrt{\frac{\hat{E}_{H_2O}}{\hat{E}_{\hat{e}-\partial\hat{u}} \cdot \hat{E}_{\tilde{m}\tilde{i}}}}$$

$$[\hat{I}^+] = \sqrt{\frac{\hat{E}_{H_2O} \cdot \hat{E}_{\hat{e}-\partial\hat{u}}}{\hat{E}_{\tilde{m}\tilde{i}}}}$$

$$\partial \hat{I} = -\lg [\hat{I}^+].$$

Для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. С разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы или образуют летучие соединения, то гидролиз соли часто протекает необратимо, т.е. протекает с полным разложением соли. Например:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ИЗМЕРЕНИЕ pH В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ И В РАСТВОРАХ ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: произвести измерения величины pH в растворах сильных и слабых кислот и оснований и в растворах гидролизующихся солей потенциометрическим методом. Сравнить полученные экспериментальные данные с расчетными.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. pH-метр-милливольтметр pH-150-МВ.
2. Стаканы стеклянный вместимостью 50 мл.
3. Универсальная индикаторная бумага.
4. Промывалка с дистиллированной водой.
5. Бумага фильтровальная.
6. Штатив с пробирками.

РАСТВОРЫ:

1. Гидроксид натрия (0,1, 0,01 и 0,001 М).
2. Соляная кислота (0,1, 0,01 и 0,001 М).
3. Гидроксид аммония (0,1 и 0,01 М).
4. Уксусная кислота (0,1 и 0,01 М).

5. Хлорид натрия (0,1 М).
6. Сульфат натрия (0,1 М).
7. Сульфит натрия (0,1 М).
8. Сульфид натрия (0,1 М).
9. Карбонат натрия (0,1 М).
10. Гидрокарбонат натрия (0,1 М).
11. Фосфат натрия (0,1 М).
12. Гидрофосфат натрия (0,1 М).
13. Дигидрофосфат натрия (0,1 М).
14. Ацетат натрия (0,1 М).
15. Силикат натрия (0,1 М).
16. Хлорид аммония (0,1 М).
17. Сульфат цинка (0,1 М).
18. Сульфат меди (II) (0,1 М).
19. Хлорид алюминия (0,1 М).
20. Хлорид железа (III) (0,1 М).
21. Нитрат хрома (III) (0,1 М).

ХОД РАБОТЫ

1. ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ

С помощью универсальной индикаторной бумаги и pH-метра измеряют pH растворов сильных и слабых кислот и оснований различных концентраций и растворов солей. Экспериментальные данные вносят в таблицу 4. Рассчитывают величину pH в растворах сильных кислот и оснований без учета коэффициента активности f_a и с его учетом и данные расчетов вносят в таблицу. Рассчитывают

величину pH для растворов слабой кислоты и слабого основания, а также солей ацетата натрия и хлорида аммония и данные вносят в таблицу.

Составьте уравнения реакций гидролиза солей в ионной и молекулярной форме и объясните закономерности изменения pH в растворах этих солей. Почему раствор дигидрофосфата натрия имеет кислую реакцию среды?

Таблица 4

№ п/п	Электролит и его кон- центрация	Величина pH, измеренная универ. инд. бумагой	Величина pH, измеренная на pH-метре	Величина pH, вычисленная без учета f_a	Величина pH, вычисленная с учетом f_a
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
.....					

2. РЕАКЦИИ НЕОБРАТИМОГО ГИДРОЛИЗА

Опыт 1. Внесите в пробирку 1 – 2 мл раствора хлорида алюминия и прилейте равный объем раствора сульфида натрия. Наблюдайте образование осадка и выделение газа. Внесите в другую пробирку 1 – 2 мл раствора нитрата хрома (III) и прилейте равный объем раствора сульфида натрия. Наблюдайте выпадение осадка и выделение газа. Для доказательства факта выделения сероводорода поднесите к отверстию пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором сульфата меди (II) (сульфид меди CuS —

черного цвета). Каков состав осадков в первой и второй пробирке?

Можно ли получить сульфид алюминия и сульфид хрома (Ш) обменной реакцией в водном растворе? Как будет взаимодействовать с водой сульфид алюминия состава Al_2S_3 , полученный непосредственным взаимодействием простых веществ (алюминия и серы)?

Составьте уравнения реакций необратимого гидролиза в ионной и молекулярной форме.

Опыт 2. Выполните аналогичный опыт, используя растворы хлорида железа (Ш) и карбоната натрия, хлорида железа (Ш) и силиката натрия, нитрата хрома (Ш) и карбоната натрия, хлорида алюминия и сульфита натрия.

Составьте уравнения реакций необратимого гидролиза в ионной и молекулярной форме.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Вычислить величину рН в растворах кислот, оснований и солей.
3. Внести все экспериментальные и расчетные данные в таблицу.
4. Составить все уравнения реакций обратимого и необратимого гидролиза в молекулярной и ионной форме.
5. Сделать общий вывод по выполненной работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что называется величиной рН раствора? Какие значения она может принимать в водных растворах?
2. От каких факторов зависит величина рН?

3. Как влияет природа электролита на величину pH его водного раствора? Дать объяснение.
4. Что называется гидролизом?
5. Приведите примеры солей, которые подвергаются гидролизу, и солей, которые не подвергаются гидролизу. Объясните эти процессы.
6. Почему раствор хлорида алюминия окрашивается в красный цвет при добавлении лакмуса?
7. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу: Na_2SiO_3 , K_2CO_3 , NaBr , CoSO_4 , LiNO_3 ? Дать объяснение.
8. Какова реакция среды в растворах следующих солей: K_2S , Cs_2SO_3 , KI , FeSO_4 , NaCN , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Дать объяснение.
9. Что происходит при сливании растворов сульфата железа (III) и карбоната калия, хлорида хрома (III) и сульфида калия, нитрата алюминия и сульфита натрия? Дать объяснение.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Основы теории электролитической диссоциации Аррениуса. Электролиты и неэлектролиты.
2. Механизм процессов диссоциации молекул электролитов. Ион гидроксония.
3. Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах.
4. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации.
5. Особенности водных растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Коллигативные свойства растворов электролитов.
6. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Роль величины pH в медицине.

7. Растворы слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда.
8. Теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури.
9. Сопряженные кислоты и основания. Константа кислотности и основности.
10. Реакции гидролиза солей. Константа и степень гидролиза.
11. Расчет величины рН в растворах сильных и слабых кислот и оснований и в растворах гидролизующихся солей.

Решить задачи:

1. Вычислить рН раствора, полученного растворением 0,1 г гидроксида бария в 1 л воды. Учесть коэффициент активности.
2. Вычислить рН 0,5 % раствора соляной кислоты без учета коэффициента активности и с его учетом.
3. Вычислить рН раствора, содержащего 0,1 моль/л аммиака. $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
4. Вычислить рН 6 % раствора уксусной кислоты. Плотность раствора 1,01 г/мл. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
5. Вычислить рН 0,5 М раствора хлорида аммония. $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Составить уравнение реакции гидролиза соли в молекулярной и ионной форме.
6. Вычислить рН 2,5 % раствора ацетата натрия. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Плотность раствора 1,01 г/мл. Составить уравнение реакции гидролиза соли в молекулярной и ионной форме.
7. Вычислить рН 0,1 М раствора ацетата аммония. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Составить уравнение реакции гидролиза соли в молекулярной и ионной форме.

ТЕМА № 6: «КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Свойством всех живых организмов является постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов. Это постоянство поддерживается их буферными системами и необходимо для обеспечения нормальной деятельности ферментов, регулирования осмотического давления и других показателей.

Буферные системы обеспечивают состояние кислотно-основного равновесия, соответствующего норме – протолитический гомеостаз. Смещение протолитического равновесия в кислую область вызывает ацидоз, в щелочную – алкалоз. Постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих биообъектов.

1. Буферные системы (растворы)

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении. Способность буферных систем сохранять постоянство рН называется **буферным действием**.

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда и Лоури буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия:

$\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ – кислота - сопряженное основание;

$\text{B} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{BH}^+$ – основание - сопряженная кислота.

Сопряженные кислотно-основные пары HA/A^- и B/BH^+ называют буферными системами. Буферные системы делятся на два основных типа: **кислотные HA/A^- (I тип)** и **основные B/BH^+ (II тип)**, которые можно представить следующими видами:

а) слабая кислота и сопряженное с ней основание HA/A^- . Например, ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COO}^-$, гидрокарбонатная буферная система $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, формиатная буферная система HCOOH/HCOO^- ;

б) слабое основание и сопряженная с ним кислота B/BH^+ . Например, аммиачная буферная система $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O/ NH}_4^+$;

в) анионы кислой и средней соли или двух кислых солей. Например, карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$); фосфатная буферная система $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$;

г) ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изoeлектрическом состоянии (суммарный заряд биполярного иона равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислота) переходит из изoeлектрического состояния в форму «белок-кислота» (катионная форма аминокислоты) или в форму «белок-основание» (анионная форма аминокислоты). При этом образуется смесь: слабая «белок-кислота» + соль этой слабой кислоты; слабое «белок-основание» - соль этого слабого основания.

Некоторые примеры буферных систем приведены в таблице 5.

Таблица 5

I. Слабая кислота и её анион HA/A^-

Название	Состав	Протолитическое равновесие	Зона буферного действия
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	pH=3,8-5,8
Гидро-карбонатная	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	pH=5,4-7,4
Фосфатная	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	pH=6,2-8,2
Гемоглобиновая	$\text{HHb} + \text{KHb}$	$\text{HHb} \rightleftharpoons \text{Hb}^- + \text{H}^+$	pH=7,2-9,2
Оксигемоглобиновая	$\text{HHbO}_2 + \text{KHbO}_2$	$\text{HHbO}_2 \rightleftharpoons \text{HHbO}_2^- + \text{H}^+$	pH=6,0-8,0
II. Слабое основание и его катион В/ВН ⁺			
Аммонийная	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	pH=8,2-10,2

2. Расчет pH в буферных растворах

Для буферных систем I типа HA/A^- концентрацию ионов H^+ в растворе можно вычислить, исходя из константы диссоциации слабой кислоты K_a :



$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

отсюда:

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HA}) \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита – равновесие диссоциации слабой кислоты HA , согласно принципу Ле Шателье, смещено влево. Поэтому можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул HA практически равна концентрации кислоты в буферном растворе, а концентрация ионов A^- равна концентрации соли. Поэтому концентрацию ионов H^+ можно рассчитать по уравнению:

$$[H^+] = K_a(\text{кислоты}) \cdot \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})},$$

где $C(\text{кислоты})$ и $C(\text{соли})$ – молярные концентрации кислоты и соли.

При логарифмировании уравнения получим:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{кислоты})}.$$

pH фосфатной буферной системы состава $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ можно рассчитать по уравнению:

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)},$$

где $pK_a(H_2PO_4^-)$ – показатель константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени.

Для буферной системы II типа B/BH^+ , например аммонийной, pH и pOH вычисляют по уравнениям:

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})},$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})},$$

где pK_b – показатель константы диссоциации основания.

В общем виде уравнение для расчета pH буферных систем выглядит следующим образом:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{сопряженного основания})}{C(\text{кислоты})},$$

и называется **уравнением Гендерсона-Гассельбаха**.

Показатель константы диссоциации слабого электролита определяет область буферного действия раствора, т.е. тот интервал значений pH, в котором сохраняются буферные свойства системы. Максимально допустимое соотношение компонентов раствора, при котором он проявляет буферное

действие, составляет 10:1. Поэтому область (зона) буферного действия отличается от pK_a на 1 единицу:

$$pH = pK_a \pm 1 \quad (\text{для буферных систем I типа});$$

$$pH = 14 - (pK_b \pm 1) \quad (\text{для буферных систем II типа}).$$

Амфолиты могут иметь несколько зон буферного действия, каждая из которых отвечает соответствующей константе K_{a_n} :

$$pH = pK_{a_n} \pm 1.$$

4. Механизм буферного действия

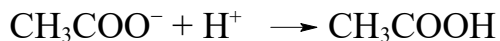
Рассмотрим механизм буферного действия буферной системы на примере раствора, содержащего CH_3COONa и CH_3COOH . Уксусная кислота – слабый электролит, частично диссоциирующий на ионы:



Ацетат натрия – сильный электролит, полностью распадающийся на ионы:



При добавлении сильной кислоты (например, HCl) сопряженное основание CH_3COO^- связывает ионы H^+ в молекулы слабой кислоты:

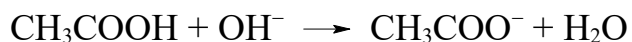


Таким образом, концентрация свободных ионов H^+ в растворе, а следовательно, и величина pH практически не изменяется.

Следует отметить, что при этом в буферной системе снижается концентрация анионов CH_3COO^- и повышается концентрация молекул CH_3COOH . В результате происходит небольшое изменение в соотношении

концентраций слабой кислоты и ее соли и, как следствие, наблюдается незначительное изменение рН.

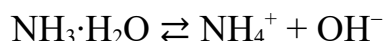
При добавлении сильной щелочи (например, КОН) усиливается диссоциация уксусной кислоты, поскольку выделяющиеся в раствор ионы H^+ реагируют с ионами OH^- , образуя воду:



В этом случае также не происходит существенного изменения концентрации ионов H^+ в растворе, т.к. добавленные ионы OH^- оказываются связанными в молекулы слабого электролита – воды, но небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли (уменьшение концентрации CH_3COOH и увеличение концентрации CH_3COO^-) приводит к незначительному повышению рН.

Механизм действия буферных систем II типа рассмотрим на примере раствора, содержащего аммиак и хлорид аммония.

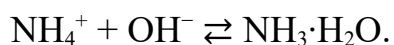
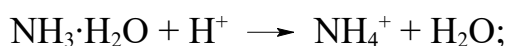
В водном растворе гидратная форма аммиака проявляет свойства частично распадающегося на ионы слабого основания, тогда как хлорид аммония является сильным электролитом, полностью диссоциирующим на ионы:



При добавлении сильной кислоты введенные в раствор ионы H^+ реагируют с ионами OH^- , образуя воду. При этом равновесие диссоциации слабого основания смещается вправо, и в раствор переходит дополнительное количество ионов OH^- , компенсируя их затрату на реакцию. Поэтому значительного изменения рН не происходит, хотя из-за изменения соотношения

между концентрациями основания и катиона наблюдается небольшое снижение рН.

При добавлении сильного основания равновесие диссоциации аммиака смещается влево, и добавленные в раствор ионы OH^- оказываются связанными в молекулы присутствующими в растворе катионами NH_4^+ , поэтому существенного отклонения рН не происходит. Небольшое повышение рН связано с изменением соотношения между молекулами аммиака и катионами аммония в растворе. Эти процессы описываются уравнениями:



Значительное изменение рН буферного раствора произойдет только в том случае, когда большая часть одного или другого компонента раствора (более 90%) будет израсходована на связывание добавленных ионов в молекулы.

На основании приведенных примеров механизм буферного действия в общем случае можно определить следующим образом:

Буферное действие осуществляется за счет связывания добавляемых в раствор ионов H^+ или OH^- в малодиссоциированные соединения в результате реакций этих ионов с соответствующими компонентами буферной системы.

4. Буферная емкость

Величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называется **буферной емкостью (В)**. Различают буферную емкость по кислоте ($\text{В}_\text{К}$) и по щелочи ($\text{В}_\text{Щ}$).

Буферная емкость (В) измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или ммоль эквивалента), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу.

Величину буферной емкости (B_K или $B_{Щ}$) рассчитывают по формулам:

$$B_K = \frac{C(\frac{1}{z} \kappa - \text{ты}) \cdot V(\kappa - \text{ты})}{|pH - pH_0| \cdot V(\text{буфера})};$$

$$B_{Щ} = \frac{C(\frac{1}{z} \text{щел}) \cdot V(\text{щел})}{|pH - pH_0| \cdot V(\text{буфера})},$$

где $C(\frac{1}{z} \kappa - \text{ты})$, $C(\frac{1}{z} \text{щел})$ – молярные концентрации эквивалента кислоты и щелочи (моль/л);

$V(\kappa - \text{ты})$, $V(\text{щел})$ – объемы добавленных растворов кислоты или щелочи (л; мл);

$V(\text{буфера})$ – объем буферного раствора (л; мл);

pH_0 и pH – значения рН буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи.

Буферную емкость выражают в [моль/л] или в [ммоль/л].

5. Буферные системы крови

Нормальное значение рН крови составляет $7,40 \pm 0,05$. Это означает, что значения активной кислотности $a(H^+)$ должны находиться в интервале от $3,7 \cdot 10^{-8}$ до $4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Присутствующие в крови электролиты (HCO_3^- , H_2CO_3 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , белки, аминокислоты) диссоциируют в такой степени, что активность $a(H^+)$ находится в рамках приведенного выше диапазона.

Кислотно-основное равновесие в плазме крови человека в основном обеспечивается гидрокарбонатной, фосфатной, белковой и аминокислотной буферными системами.

6. Буферные системы слюны

Поддержание постоянства рН слюны в пределах нормы (6,35-6,85) обеспечивается, главным образом, тремя буферными системами: гидрокарбонатной, фосфатной и белковой. Главную роль в нейтрализации кислотно-основных метаболитов играет гидрокарбонатная буферная система, которая обеспечивает 80% буферной емкости слюны. Второй по значимости является фосфатная система, третьей – белковая. Буферная емкость слюны может варьировать и зависит от характера питания, состояния желудочно-кишечного тракта и других факторов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приготовить буферные растворы, работающие в разной области рН, и исследовать свойства буферных растворов. Сравнить полученные экспериментальные данные с расчетными.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. рН-метр-милливольтметр рН-150-МВ.
2. Стаканы стеклянный вместимостью 50 мл.
3. Пипетки вместимостью 5 и 20 мл.
4. Бюретки вместимостью 25 мл.
5. Цилиндр вместимостью 100 мл.

6. Промывалка с дистиллированной водой.
7. Бумага фильтровальная.
8. Палочка стеклянная.

РАСТВОРЫ:

1. Гидроксид натрия (0,1 М).
2. Соляная кислота (0,1 М).
3. Гидроксид аммония (0,1 М).
4. Хлорид аммония (0,1 М).
5. Уксусная кислота (0,1М).
6. Ацетат натрия (0,1 М).
7. Хлорид натрия (0,1 М).
8. Гидрофосфат натрия (0,1 М).
9. Дигидрофосфат натрия (0,1 М).

ХОД РАБОТЫ

1. Приготовление ацетатного буферного раствора с различным значением рН

В три стакана наливают из бюретки 0,1 М растворы уксусной кислоты и ацетата натрия в объемах, указанных в таблице 1. С помощью рН-метра измеряют рН приготовленных буферных растворов и данные измерений вносят в таблицу. Предварительно рассчитывают величину рН в указанных буферных растворах ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$) и результаты расчетов вносят в таблицу.

Буферный раствор № 2 разбавляют водой в 5 и 10 раз. Для этого к 5 мл этого раствора прибавляют 20 мл воды и перемешивают (разбавление в 5 раз), или к 5 мл этого раствора прибавляют 45 мл воды и перемешивают (разбавление в 10 раз). Измеряют рН разбавленных буферных растворов и

данные измерений вносят в таблицу 6. Делают выводы о свойствах ацетатного буферного раствора.

Таблица 6

Ацетатный буфер, его состав и свойства	№ 1	№ 2	№ 3
Объем 0,1 М раствора CH_3COOH , мл	4	20	36
Объем 0,1 М раствора CH_3COONa , мл	36	20	4
Соотношение [кислота] : [соль]	1:9	1:1	9:1
Величина pH эксперимент.			
Величина pH вычисленная			
Величина pH эксперим. после разбавления в 5 раз	-		-
Величина pH эксперим. после разбавления в 10 раз	-		-

2. Приготовление аммиачного буферного раствора и изучение влияния сильных кислот и оснований на его величину pH

Готовят 60 мл аммиачного буфера смешиванием равных объемов 0,1 М растворов аммиака и хлорида аммония. Измеряют его pH. Для сравнения измеряют pH дистиллированной воды и 0,1 М раствора хлорида натрия. Результаты измерений вносят в таблицу 7.

К 20 мл аммиачного буфера, воды и раствора хлорида натрия поочередно прибавляют по 5 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты и измеряют pH в каждом растворе. Результаты измерений вносят в таблицу 7.

К 20 мл аммиачного буфера, воды и раствора хлорида натрия поочередно прибавляют по 5 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия и измеряют рН в каждом растворе. Результаты измерений вносят в таблицу 7.

Рассчитывают величину рН в исходных растворах аммиачного буфера ($K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$), воды и хлорида натрия, а также после прибавления растворов HCl и NaOH. Результаты расчетов вносят в таблицу 7.

Таблица 7

Величина рН	Аммиачный буфер	Вода дистиллированная	0,1 М раствор NaCl
Величина рН _{эксперим.} в исходных растворах			
Величина рН вычисленная в исходных растворах			
Величина рН _{эксперим.} после прибавления HCl			
Величина рН вычисленная после прибавления HCl			
Величина рН _{эксперим.} после прибавления NaOH			
Величина рН вычисленная после прибавления NaOH			

Вычисляют буферную емкость аммиачного буфера по кислоте и по основанию. Делают выводы из проведенных экспериментов и вычислений.

3. Приготовление фосфатного буферного раствора

Готовят 50 мл фосфатного буфера смешиванием равных объемов 0,1 М растворов дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и измеряют его pH. Рассчитывают величину pH данного буферного раствора и объясняют механизм его буферного действия. $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,23 \cdot 10^{-8}$.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Вычислить величину pH во всех изучаемых буферных системах и небуферных системах, как в исходном состоянии, так и после разбавления и добавления сильных кислоты и основания.
3. Внести все экспериментальные и расчетные данные в таблицы.
4. Вычислить буферную емкость аммиачного буфера по кислоте и основанию.
5. Сделать общий вывод по выполненной работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что называется буферной системой?
2. В чем заключается буферное действие?
3. Приведите примеры буферных систем, имеющих $\text{pH} > 7$ и $\text{pH} < 7$. Укажите сопряженные протолитические пары.
4. Рассмотрите на примере фосфатного буфера механизм его действия при добавлении небольших количеств HCl и KOH .
5. От чего зависит pH буферной системы?
6. Что называется буферной емкостью системы? От чего она зависит?
7. Как экспериментально можно определить буферную емкость?
8. Охарактеризуйте буферные системы, функционирующие в живых организмах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ

ЗНАНИЙ:

1. Что называют буферными растворами?
2. Чем обусловлено буферное действие с точки зрения протонной теории?
3. Какие типы кислотно-основных буферных систем известны?
4. Приведите механизм буферного действия для ацетатного и аммонийного буферных растворов.
5. Расчет pH в буферных системах «слабая кислота – соль этой кислоты» и «слабое основание – соль этого основания». Уравнение Гендерсона – Гассельбаха.
6. От чего зависит pH буферной системы?
7. Что называется буферной емкостью системы? От чего она зависит?
8. Расчет буферной емкости по кислоте и по щелочи.
9. Перечислите основные буферные системы организма. Укажите их сопряженные кислотно-основные пары.
10. Механизм буферного действия гидрокарбонатного буфера и его биологическая роль.
11. Механизм буферного действия гидрофосфатного буфера и его биологическая роль.
12. Механизм буферного действия гемоглобинового буфера и его биологическая роль.
13. Механизм буферного действия белкового буфера и его биологическая роль.
14. Буферные системы слюны и их значение.

Решить задачи:

1. Вычислить pH буферного раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,15 М раствора уксусной кислоты и 50 мл 0,25 М раствора ацетата натрия.

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH этого раствора, если к нему добавить 5 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия? Ответ подтвердить расчетом.

2. Вычислить pH буферного раствора, полученного смешиванием 40 мл 0,1 М раствора гидроксида аммония и 30 мл 0,2 М раствора бромид аммония. $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH этого раствора, если к нему добавить 5 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты? Ответ подтвердить расчетом.
3. Вычислить pH буферного раствора, полученного смешиванием 50 мл 0,1 М раствора дигидрофосфата натрия и 70 мл 0,2 М раствора гидрофосфата натрия. $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,23 \cdot 10^{-8}$. Как изменится pH раствора при разбавлении его в два раза?
4. При добавлении к 500 мл буферного раствора 20 мл 0,1 н. раствора HCl значение pH изменилось на 0,2. При добавлении к этому же раствору 10 мл 0,1 н. раствора KOH значение pH изменилось на 0,15. Вычислить буферную емкость этого раствора по кислоте и по щелочи.

ТЕМА № 7: «ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

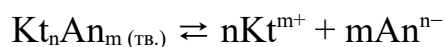
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Равновесия, которые устанавливаются на границе раздела фаз, называют **гетерогенными равновесиями**.

Гетерогенные равновесия играют существенную роль в жизнедеятельности организмов. Наиболее распространены гетерогенные равновесия, связанные с образованием твердой фазы малорастворимых соединений, контактирующих с раствором. Формирование костной ткани, неорганическую основу которой составляет гидроксиапатит, является наиболее типичным примером гетерогенного равновесия в живом организме.

1. Произведение растворимости

Раствор, находящийся при определенных условиях в термодинамическом равновесии с твердым электролитом, является насыщенным относительно этого электролита. Если растворимость электролита мала, то степень его диссоциации обычно близка к 100%, поэтому можно считать, что в равновесии с твердым веществом находятся только продукты его диссоциации. Гетерогенное равновесие между осадком и насыщенным водным раствором электролита Kt_nAn_m может быть представлено следующей схемой:



насыщенный
раствор

осадок

Константа равновесия будет равна отношению концентраций ионов Kt^{m+} и An^{n-} в насыщенном растворе к концентрации электролита Kt_nAn_m в твердой фазе:

$$K = \frac{[Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m}{[Kt_nAn_m]_{(тв.)}}.$$

Твердая фаза представляет собой индивидуальное вещество Kt_nAn_m , и его концентрация является постоянной величиной. Тогда произведение величины K и $[Kt_nAn_m]_{(тв.)}$ также представляет собой константу, называемую **произведением растворимости ПР** или **константой растворимости K_s** электролита Kt_nAn_m :

$$\text{ПР} (A_nB_m) = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m.$$

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита при данной температуре произведение молярных концентраций его ионов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная – произведением растворимости.

Произведение растворимости **ПР** количественно характеризует растворимость данного вещества при данной температуре. Величина ПР зависит от природы электролита, растворителя и температуры. С ростом температуры ПР обычно увеличивается, так как при нагревании раствора для большинства твердых веществ характерно увеличение растворимости.

Зная растворимость электролита при определенной температуре, можно рассчитать величину его ПР. А по величине ПР можно рассчитать величину растворимости **S** малорастворимого электролита.

Для бинарного электролита $KtAn$ растворимость **S** в моль/л равна:

$$S = \sqrt{iD}.$$

Для электролита состава Kt_nAn_m растворимость **S** в моль/л равна:



$$S_{Kt_nAn_m} = \sqrt[n+m]{\frac{PP_{Kt_nAn_m}}{n^n \cdot m^m}}$$

2. Условия образования и растворения осадка

В насыщенном растворе:

$$PP_{Kt_nAn_m} = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m = C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-})$$

В ненасыщенном или пересыщенном растворе величина $C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-})$ называется **произведение концентраций ионов** и обозначается **ПС_i**.

Из уравнения изотермы следует, что если $ПС_i > PP$ (пересыщенный раствор), то $\Delta G > 0$ и, следовательно, процесс самопроизвольно протекает в обратном направлении, т.е. в сторону образования твердой фазы.

В ненасыщенном растворе $ПС_i < PP$ и $\Delta G < 0$ и процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. в сторону растворения осадка.

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление смещения гетерогенного равновесия:

1. Условие выпадения осадка:

Если произведение концентраций ионов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, превышает произведение растворимости, то происходит образование твердой фазы (осадка):

$$C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-}) = ПС_i_{KtnAnm} > PP_{KtnAnm}.$$

2. Условие растворения осадка:

Если произведение концентраций ионов, возведенных в степени стехиометрических коэффициентов, не превышает произведение растворимости, то осадок не образуется, а при наличии в системе твердой фазы (осадка) происходит ее растворение:

$$C^n(Kt^{m+}) \cdot C^m(An^{n-}) = PC_{i\ Ktn\ Anm} < PP_{Ktn\ Anm}.$$

Для растворения осадка достаточно уменьшить концентрацию одного из ионов, например, добавляя реагент, связывающий ион малорастворимого электролита в растворимое малодиссоциирующее соединение или газообразное вещество.

3. Смещение гетерогенного равновесия

1. Влияние одноименного иона.

В присутствии одноименных ионов растворимость малорастворимых электролитов снижается. Это вызвано тем, что избыток одного из продуктов диссоциации электролита приводит к сдвигу соответствующего гетерогенного равновесия в сторону образования осадка.

2. Влияние посторонних ионов.

Введение в насыщенный раствор электролита, не содержащего одноименных ионов с осадком повышает, повышает растворимость соединения (*солевой эффект*). Причиной солевого эффекта является усиление межионных взаимодействий, способствующих переходу ионов вещества из кристаллической решетки (твердой фазы) в раствор.

3. Влияние кислотности среды.

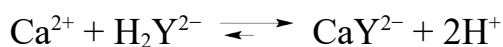
В некоторых случаях малорастворимые соли слабых кислот растворяются в более сильных кислотах. Добавление сильной кислоты повышает концентрацию ионов H^+ , которые с анионами соли образуют малодиссоциированную слабую кислоту. При этом концентрация аниона

понижается, и гетерогенное равновесие смещается в сторону растворения осадка.

4. Биологическая роль гетерогенных равновесий

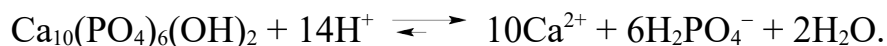
Важную роль в организме играют гетерогенные равновесия между ионами Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- и костной тканью, основу которой составляет гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Для нормального функционирования организма вреден как недостаток кальция, так и его избыток. В первом случае для смещения гетерогенного равновесия в сторону образования гидроксиапатита внутрь принимают растворимые соли кальция.

При избытке ионов Ca^{2+} в организме самопроизвольно происходит смещение гетерогенного равновесия в сторону образования осадка, что может сопровождаться окостенением скелета, артритом и другими физиологическими отклонениями. В этом случае применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которую также называют трилон Б (H_2Y^{2-}). При этом ионы Ca^{2+} сыворотки крови связываются в прочный комплекс:



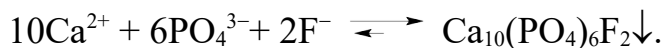
и выводятся из организма. Потеря ионов Ca^{2+} возмещается за счет мобилизации кальция из костной ткани и избыточных отложений солей кальция в организме.

При кариесе зубов эта патология также связана со смещением гетерогенного равновесия. Кариес зубов начинается с образования на поверхности зуба поврежденного участка эмали. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит частичное **растворение гидроксиапатита**, который входит в состав зубной эмали:

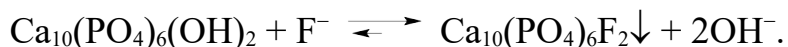


В качестве средства, корректирующего нарушение гетерогенного равновесия и повышающего сопротивляемость зубов к кариесу, используют

фторид натрия NaF, который вводят в состав зубных паст. Применение NaF способствует осаждению фторапатита, тем самым ускоряя **процесс реминерализации** (образование кристаллов):



Кроме того, фторид-ионы легко замещают гидроксид-ионы в гидроксиапатите, образуя менее растворимый (и более твердый) защитный слой фторапатита:



Однако содержание фторид-ионов в питьевой воде не должно превышать 1 мг/л, иначе это может привести к другому заболеванию – **фторозу**.

В жидких средах организма содержатся значительные количества ионов, способных образовывать малорастворимые соединения при взаимодействии друг с другом. Произведения концентраций некоторых катионов (преимущественно Ca^{2+} и Mg^{2+}) и анионов (PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , уратов и др.) часто близки к величинам ПР соответствующих солей или даже несколько превышают их, однако в норме это не приводит к образованию осадков. Высокое содержание белков в плазме крови и других биологических жидкостях препятствует формированию кристаллов малорастворимых соединений и способствует удержанию избытка электролитов в коллоидно-дисперсном состоянии. Данное явление получило название **коллоидной защиты**.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить термодинамические условия образования и растворения осадков, изучить влияние различных факторов на растворимость малорастворимых соединений.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. Штатив с пробирками цилиндрическими.
2. Штатив с пробирками градуированными.
3. Пипетки капельные.
4. Палочки стеклянные.
5. Промывалка с дистиллированной водой.

РАСТВОРЫ:

1. Хлорид кальция (0,01 и 1 М).
2. Сульфат натрия (0,01 и 1 М).
3. Оксалат натрия (0,01 и 1 М).
4. Нитрат свинца (II) (0,2 М).
5. Хлорид натрия (0,2М и насыщенный).
6. Хромат натрия (1 М).
7. Спирт этиловый.

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ 1. Условия образования осадков

В две пробирки наливают по 2 мл 0,01 М раствора хлорида кальция. В одну из пробирок добавляют 2 мл 0,01 М раствора оксалата натрия, в другую – 2 мл 0,01 М раствора сульфата натрия. Результаты наблюдений, справочные данные и результаты вычислений величины ПС вносят в таблицу 8.

Составляют уравнения реакций образования осадков и показывают гетерогенное равновесие между осадком и ионами, находящимися в растворе. Приводят выражения для величин произведения растворимости малорастворимых электролитов.

Таблица 8

Исходная концентрация Ca^{2+} , моль/л	Исходная концентрация аниона, моль/л	ПС	ПР	Результаты наблюдений
0,01	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 0,01$		$2,3 \cdot 10^{-9}$	
0,01	$\text{SO}_4^{2-} - 0,01$		$2,5 \cdot 10^{-5}$	

ОПЫТ 2. Изучение влияния одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита

В пробирку вносят 3-4 капли 0,2 М раствора нитрата свинца (II), добавляют несколько капель 0,2 М раствора хлорида натрия до образования осадка. К содержимому пробирки приливают 1–2 мл дистиллированной воды до растворения осадка, после чего прибавляют несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия. Отмечают и объясняют изменения, произошедшие в пробирке. Составляют уравнение реакции образования осадка и показывают гетерогенное равновесие между осадком и ионами, находящимися в растворе. Приводят выражение для величины произведения растворимости хлорида свинца (II).

ОПЫТ 3. Изучение зависимости последовательности выпадения осадков от их констант растворимости

В пробирку вносят по 10 капель 1 М растворов сульфата и хромата натрия. После перемешивания к содержимому пробирки добавляют по каплям

0,2 М раствор нитрата свинца (II). Отмечают изменения, происходящие в пробирке. Последовательность выпадения осадков объясняют с помощью констант растворимости ($ПР(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$, $ПР(PbCrO_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$). Составляют уравнения реакций образования осадков и показывают гетерогенное равновесие между осадком и ионами, находящимися в растворе. Приводят выражения для величин произведения растворимости.

ОПЫТ 4. Изучение влияния природы растворителя на растворимость осадка

В две пробирки вносят по 3–4 капли 1 М раствора хлорида кальция. В одну из пробирок добавляют 4–6 капель этанола, а в другую – 4–6 капель дистиллированной воды. Затем в каждую пробирку добавляют по 2–3 капли 1 М раствора сульфата натрия. Отмечают изменения, происходящие в пробирках, и объясняют их. Приводят выражение для величины произведения растворимости малорастворимого электролита.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Вычислить величину ПС при проведении реакций в опыте № 1.
3. Внести все экспериментальные и расчетные данные в таблицу.
4. Привести выражения для констант растворимости малорастворимых электролитов и составить уравнения химических реакций получения осадков.
5. В каждом опыте объяснить наблюдаемые явления.
6. Сделать общий вывод по выполненной работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что называется константой или произведением растворимости?

2. Каковы условия выпадения и растворения осадков?
3. Как изменится растворимость осадка при добавлении одноименного иона?
4. Приведите примеры электролитов, которые могут уменьшить или увеличить растворимость сульфата кальция в воде.
5. Как изменится растворимость хлорида серебра при добавлении к жидкости над осадком следующих солей: CaCl_2 , KNO_3 ?
6. Пользуясь значениями ПР, приведенными в справочных таблицах, объясните, почему BaSO_4 осаждается из раствора хлорида бария при добавлении разбавленной серной кислоты, тогда как для осаждения CaSO_4 требуется добавление концентрированной H_2SO_4 .
7. К раствору, содержащему сульфат- и оксалат-ионы в равных концентрациях, добавляют по каплям раствор соли кальция. Какой из осадков образуется в первую очередь? Объясните, почему.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Равновесие между раствором и осадком малорастворимого сильного электролита. Произведение растворимости.
2. Условия образования и растворения осадков.
3. Расчет растворимости малорастворимых веществ.
4. Гетерогенные процессы в организме.
5. Состав минеральных веществ костной ткани.
6. Как изменится растворимость фосфата кальция при добавлении к раствору фосфата калия?
7. Какова биологическая роль гетерогенных равновесий? Приведите примеры.

8. Какие профилактические меры используют для предотвращения образования камней в почках?
9. Чем обусловлен кариес зубов?
10. Какие профилактические меры используются для предотвращения кариеса?

Решить задачи:

1. Вычислить константу растворимости (величину ПР) фторида кальция, если его растворимость составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
2. Образуется ли осадок сульфата кальция при смешивании равных объемов серной кислоты и хлорида кальция, если исходные концентрации их равны 0,02 моль/л? ПР (CaSO_4) = $2,5 \cdot 10^{-4}$.
3. Вычислить растворимость гидроксида кальция в насыщенном растворе в моль/л и г/л. ПР (Ca(OH)_2) = $5,5 \cdot 10^{-6}$.
4. Концентрация ионов стронция в насыщенном растворе SrCO_3 равна $9,2 \cdot 10^{-4}$ г/л. Вычислить ПР SrCO_3 .

ТЕМА № 8: «КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Комплексные соединения играют большую роль в биохимических процессах. Гемоглобин, хлорофилл, витамин В₁₂ и многие другие биологически важные соединения относятся к разряду комплексных. Будущему врачу необходимо четко представлять химизм протекающих в организме человека процессов, в большинстве из которых участвуют комплексные соединения.

1. Строение комплексных соединений

Первые представления о строении комплексных соединений были предложены швейцарским ученым А. Вернером. Основу координационной теории Вернера составляют следующие положения:

1. Комплексное соединение всегда содержит центральный атом или ион, который называется **комплексообразователем**. В качестве комплексообразователя могут выступать атомы или ионы металлов (Fe^{3+} , Pt^{4+}) и неметаллов (Si^{+4} , I^-).

2. Комплексообразователь окружен **лигандами**, в качестве которых могут выступать отрицательно заряженные ионы (Br^- , NO_2^- , CN^-) и нейтральные молекулы (H_2O , CO , NH_3). Важной характеристикой лиганда является его **дентатность** – число химических связей, которые лиганд может образовать с комплексообразователем.

Лиганды, образующие с комплексообразователем только одну связь, называют **монодентатными**. К числу монодентатных лигандов относят все галогенид-ионы, ионы NO_2^- , CN^- , SCN^- и др., а также нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO и др.

Лиганды называют **бидентатными**, если они могут образовывать две связи с комплексообразователем: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.

Лиганды, способные образовывать несколько связей с комплексообразователем, называют **полидентатными**. Например, этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТА.

Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химические связи с комплексообразователем посредством разных атомов. Такие лиганды называются **амбидентатными**. Таковыми являются, например, анионы NCS^- , CN^- , NO_2^- . Так, тиоцианат-анион в зависимости от природы комплексообразователя может быть связан с ним либо через атом азота $\text{M} - \text{NCS}$, либо через атом серы $\text{M} - \text{SCN}$.

3. Комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу** комплекса, образуя комплексный ион: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или молекулу: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Внутреннюю сферу принято заключать в квадратные скобки.

Комплексный ион может быть заряжен как положительно (комплексный катион), например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; так и отрицательно (комплексный анион), например, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

4. Ионы, которые находятся за пределами внутренней сферы, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения. В нее могут входить как положительно заряженные ионы (H^+ , Na^+ , K^+), так и отрицательно заряженные ионы (Cl^- , SO_4^{2-}), а также нейтральные молекулы, например, H_2O .

2. Основные характеристики комплексных соединений

1. Заряд комплексного иона численно равен, но противоположен по знаку сумме зарядов ионов во внешней сфере комплекса. Например, в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ заряд внешней сферы равен $4 \cdot (+1) = +4$, следовательно, заряд внутренней сферы равен -4 .

2. Заряд комплексообразователя определяют из алгебраической суммы зарядов ионов во внутренней сфере комплекса. Так, в соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ заряд комплексного аниона равен -3 и представляет собой сумму зарядов ионов во внутренней сфере. Заряд цианид-ионов равен -1 . Если обозначить заряд комплексообразователя, т. е., иона железа, как x , тогда $x + 6 \cdot (-1) = -3$ и $x = +3$.

Таким образом, заряд комплексообразователя равен $+3$, т. е., Fe^{3+} .

3. Координационное число (к.ч.) комплексообразователя отражает число связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.

Координационное число может варьировать в пределах от 2 до 12. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Координационное число определяется природой комплексообразователя и лигандов и, как правило, чем больше степень окисления комплексообразователя, тем выше его к.ч.

3. Классификация комплексных соединений (КС)

3.1. Классификация по заряду комплексных ионов:

- катионные КС – имеют в составе комплексный катион, например, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;
- анионные КС – имеют в составе комплексный анион, например, $H_2[PtCl_4]$;
- нейтральные КС – состоят только из внутренней сферы и не имеют внешней сферы, например, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$;

- катионно-анионные КС – имеют в составе комплексный катион и комплексный анион, например, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4[\text{PtCl}_4]$.

3.2. Классификация по природе лигандов:

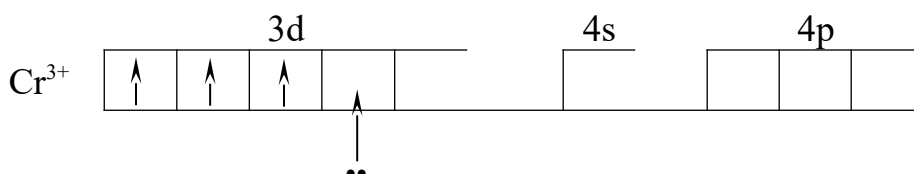
- аквакомплексы – лигандом является H_2O , например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
- аммиакаты – лигандом является NH_3 , например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- гидроксокомплексы – лигандом является OH^- , например, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;
- ацидокомплексы – лигандом является кислотный остаток, например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- смешанные КС – лигандами являются разные ионы и молекулы, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_2$;
- хелатные КС – лигандами являются би- и полидентатные соединения, например, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$.

4. Природа химической связи в комплексных соединениях

Рассмотрим образование комплексных соединений с точки зрения теории валентных связей.

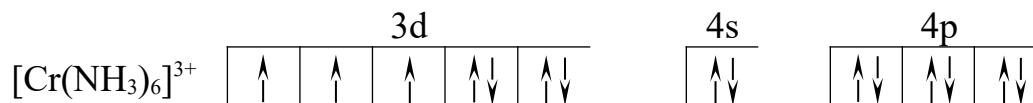
В комплексных соединениях связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму. **Лиганды** имеют неподеленные электронные пары и являются **донорами электронных пар**. **Ион комплексообразователя** имеет свободные орбитали (является **акцептором**), на которых могут размещаться электронные пары лигандов. Такую связь еще называют **координационной**.

Например, в образовании комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ участвуют 3d, 4s и 4p орбитали иона Cr^{3+} :





которые взаимодействуют с неподеленными электронными парами аммиака, образуя комплексный ион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



В процессе образования химических связей между комплексообразователем и лигандами происходит **гибридизации орбиталей**. Гибридизация заключается в том, что все электронные орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании связей, становятся совершенно одинаковыми, за исключением их направлений. Гибридные орбитали вытягиваются по направлению к лигандам, что способствует большему перекрыванию с орбиталями лигандов, т.е. способствует упрочению связей.

В рассмотренном случае гибридизации подвергаются две d-орбитали, одна s-орбиталь и три p-орбитали иона Cr^{3+} . Такой тип гибридизации называют **d^2sp^3 -гибридизация**.

Тип гибридизации орбиталей комплексообразователя определяет его координационное число и общую геометрию комплексного соединения. Примеры типов гибридизации орбиталей и соответствующие им пространственные конфигурации связей приведены в таблице 9.

Таблица 9

Тип гибридизации	Координационное число	Пространственная конфигурация связей	Пример
sp	2	Линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
sp^2	3	Треугольник	$[\text{HgI}_3]^-$

sp^3	4	Тетраэдр	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
sp^2d	4	Квадрат	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^+$
sp^3d	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
d^2sp^3 или sp^3d^2	6	Октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Самую большую группу комплексообразователей образуют d- и f-элементы в разнообразных степенях окисления. Реже встречаются комплексные соединения, в которых комплексообразователями являются s- и p-элементы (например, щелочные и щелочно-земельные металлы) и ионы с отрицательным зарядом (например, I^-).

5. Номенклатура комплексных соединений

При составлении названия комплексного соединения следует руководствоваться следующими правилами:

1. В комплексных соединениях сначала называют анион, затем – катион.

2. Порядок названия комплексного иона:

- сначала называют лиганды, обозначая их количество при помощи греческих числительных: моно – 1 (обычно не называют), ди – 2, три – 3, тетра – 4, пента – 5, гекса – 6 и т. д.;
- в смешанных комплексах сначала называют анионы, прибавляя к латинскому названию окончание «-о», затем – нейтральные лиганды, начиная с NH_3 :

H_2O – аква

CN^- – циано

NO_2^- – нитро (связь через N)

NH_3 – аммин

NO_3^- – нитрато

ONO^- – нитрито (связь через O)

CO – карбонил

SO_4^{2-} – сульфато

SCN^- – тиоцианато

OH^- – гидроксо

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато

CH_3COO^- – ацетато

F^- – фторо

CO_3^{2-} – карбонато

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато

- в последнюю очередь называют комплексообразователь, указывая его заряд римской цифрой в скобках.
- если комплексообразователь входит в состав комплексного катиона, то название дается русское. Если комплексообразователь входит в состав комплексного аниона, то в его латинском названии суффикс «-ум» заменяют на суффикс «-ат», например, Fe – феррат, Cr – хромат, Cu – купрат.

3. Катиону внешней сферы дается русское название в родительном падеже, например:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия;

$[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$ – хлорид хлородиамминаквапалладия (II);

$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ – тетратиоцианатодиаминхромат (III) аммония;

$H_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат (IV) водорода или гексахлорплатиновая (IV) кислота.

Названия комплексных соединений без внешней сферы состоят из одного слова, без указания заряда комплексообразователя, например:

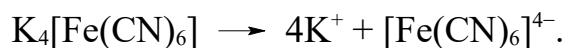
$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонилникель;

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – диамминдихлороплатина.

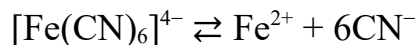
6. Ионные равновесия в растворах комплексных соединений

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют ступенчато. Различают **первичную** и **вторичную** диссоциацию.

Первичная диссоциация – это диссоциация комплексного соединения на комплексный ион и внешнюю сферу по типу сильных электролитов:



Вторичная диссоциация протекает в очень малой степени из-за высокой прочности комплексного иона по типу слабых электролитов с установлением равновесия:



Константа химического равновесия для реакции вторичной диссоциации называется **константой нестойкости** комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Величина, обратная константе нестойкости, называется **константой устойчивости** комплексного иона:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Величины констант нестойкости и устойчивости могут являться мерой термодинамической прочности комплексного иона. Оценить возможность самопроизвольного протекания процесса диссоциации комплексного иона можно по величине изменения энергии Гиббса, которая связана с $K_{\text{нест}}$ и $K_{\text{уст}}$ соотношением:

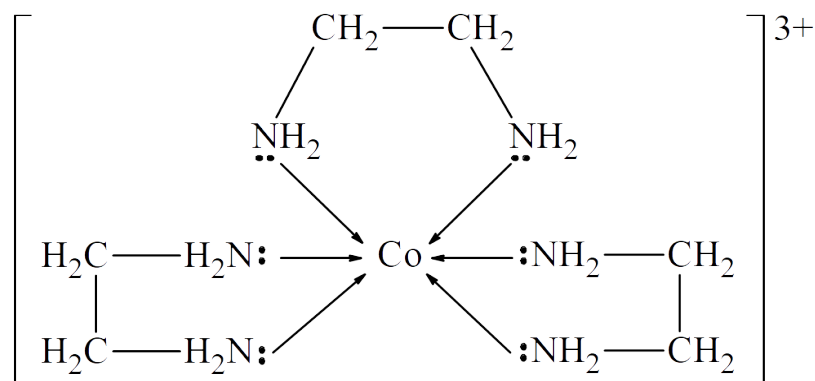
$$\Delta G_{\text{дисс}}^0 = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{нест}} = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{уст}}$$

Комплексный ион тем прочнее, чем меньше величина константы нестойкости и чем больше величина константы устойчивости. Обе константы являются индивидуальными характеристиками комплексных ионов и приведены в справочниках.

7. Хелаты и внутрикомплексные соединения

Циклические комплексные соединения, в образовании которых принимают участие полидентатные лиганды, называются **хелатами**.

Полидентатные лиганды обычно представляют собой многоатомные спирты, амины и их производные. Электронодонорные атомы лиганда (N, O, S и др.) расположенные на некотором расстоянии друг от друга, за счет донорно-акцепторных связей образуют с комплексообразователем циклы (один или несколько). Например, 1,2-диаминоэтан, в котором два донорных атома разделены двумя CH_2 -группами $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, с ионами кобальта Co^{3+} образует хелатный комплекс:



Хелатные комплексы отличаются повышенной прочностью, особенно с пяти- и шестичленными циклами (правило циклов Чугаева).

8. Биологическая роль комплексных соединений

В биологических системах огромную роль играют комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают сложные органические молекулы, обладающие полидентатными свойствами.

Металлопротеины

К **металлопротеинам** относят биополимеры, которые, помимо белка, содержат простетическую группу (компонент небелкового характера), включающую ионы металлов.

Отдельную группу металлопротеинов составляют **гемопротеины**, содержащие в качестве простетической группы соединения железа. Одним из важнейших гемопротеинов является **гемоглобин**. Он состоит из белка (глобина)

и комплекса железа с порфирином (гема) (рис. 4). В геме ион Fe^{2+} (комплексобразователь), связан с двумя атомами азота, принадлежащими порфириновому кольцу, ковалентной связью, а еще с двумя – координационной. Координационное число Fe^{2+} равно шести: в порфириновом комплексе пятое координационное место занимает гистидиновая группа белка, образуя координационную связь атома азота с Fe^{2+} . В отсутствие кислорода шестым лигандом является вода. В случае, когда вода замещается на кислород, образуется оксигемоглобин. Кроме воды и кислорода ион Fe^{2+} может связывать и некоторые другие лиганды, например, CO , CN^- и оксиды азота. Так, с молекулами угарного газа гемоглобин образует карбоксигемоглобин, а с оксидами азота – метгемоглобин, содержащий ионы Fe^{3+} . Накопление этих видов гемоглобина в крови приводит к снижению снабжения тканей кровью.

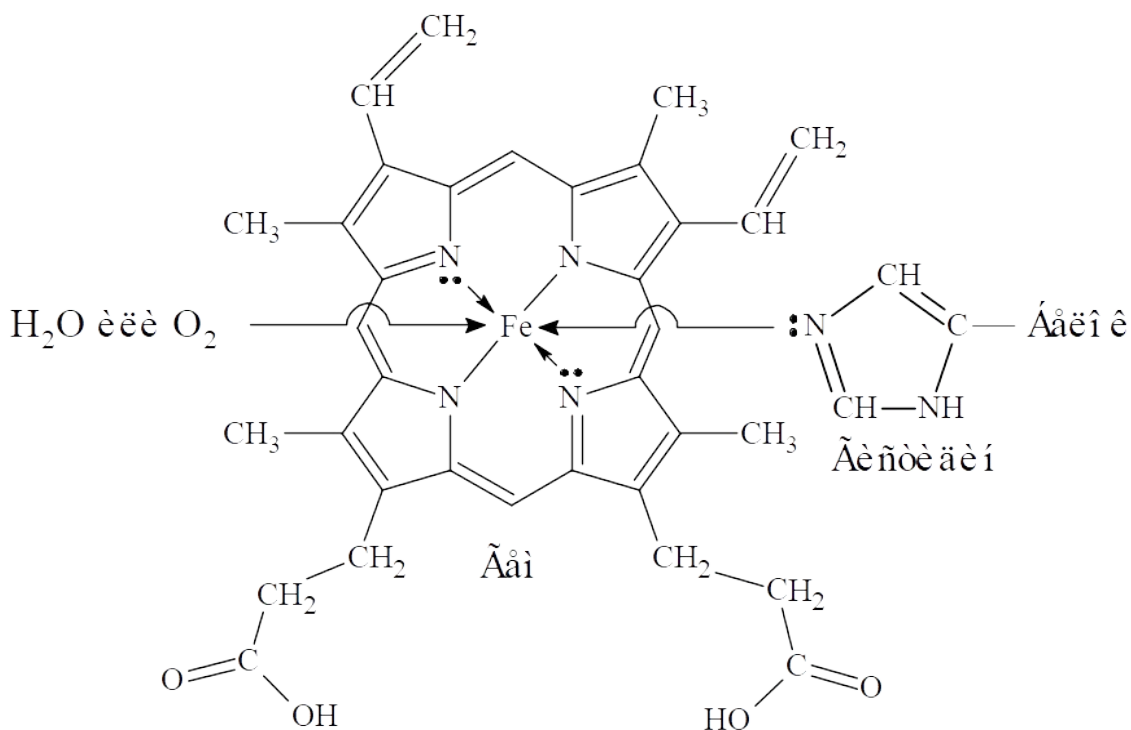
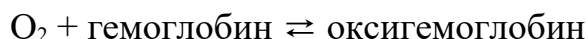


Рис. 4. Схема образования связей в гемоглобине

Гем в виде гемпорфирина является простетической группой производных гемоглобина: **миоглобина, каталазы, пероксидазы и цитохромов.**

Отличительной особенностью гемоглобина (миоглобина) является постоянство степени окисления железа Fe^{2+} . Равновесие:



в легких смещено вправо, а в клетках – влево.

К комплексным соединениям относится гормон инсулин – комплекс ионов цинка с белками.

Витамины

Единственным витамином, содержащим в своей структуре металл, является **витамин В₁₂ (кобаламин)**. В его состав входит ион Co^{3+} , который находится в центре плоской корриновой системы (подобна порфириновой) и связан с атомами азота восстановленных пиррольных колец. Перпендикулярно плоскости корриновой системы расположен нуклеотидный лиганд, состоящий из 5,6-диметилбензимидазола и рибозы с остатком фосфорной кислоты. Наконец, шестым лигандом является цианид-ион.

Витамин В₁₂ содержится в ферментных системах в виде В₁₂-коферментов.

Ферменты

Большинство ферментов являются белками, но активные участки ферментов могут содержать атомы различных металлов (металлоферменты).

Комплексы белков с катионами металлов играют роль металлоферментов, катализирующих большинство биохимических превращений. В качестве центрального иона металлофермента выступают катионы Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др. Например, действующим началом фермента **карбоксипептидазы**, катализирующего процессы гидролиза, является ион Zn^{2+} . Ионы цинка также входят в состав фермента **карбоангидразы**, который катализирует гидратацию

CO_2 , т. е. образование иона HCO_3^- , и в тоже время участвует в каталитическом разложении HCO_3^- , которое сопровождается выделением CO_2 . Первая реакция протекает в альвеолах легких, вторая (обратная) – в клетках.

Токсикологическая роль комплексообразования

Токсическое действие большинства тяжелых металлов (ртуть, свинец, таллий и др.) объясняется способностью ионов этих металлов образовывать прочные комплексы с белками, ферментами и аминокислотами. В результате подавляется активность ферментов и происходит свертывание белков.

Некоторые агенты, способные образовывать прочные комплексы с ионами металлов, используются в качестве антидотов при бытовых и профессиональных отравлениях соединениями тяжелых металлов, а также при хронических интоксикациях, вызванных передозировкой лекарственных препаратов. Например, при отравлениях соединениями ртути, сурьмы и мышьяка внутривенно вводят димеркапрол (2,3-димеркаптопропанол-1), который не только снижает токсическое действие этих элементов, но и выводит их из организма в виде комплексов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить способы получения и свойства комплексных соединений.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. Штатив с пробирками.

РЕАКТИВЫ:

1. Цинк.

РАСТВОРЫ:

1. Гидроксид натрия NaOH (2 М).
2. Аммиак водный (2 М).
3. Азотная кислота HNO_3 (2 М).
4. Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (2 М).
5. Нитрат висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 М).
6. Сульфат железа (II) FeSO_4 (0,5 М).
7. Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 М).
8. Иодид калия KI (насыщ. и 0,1М).
9. Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 М).
10. Тиоцианат калия KSCN (насыщ. и 0,5 М).
11. Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (0,5 М).
12. Хлорид натрия NaCl (2 М).
13. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 М).
14. Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 М)
15. Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 М).
16. Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 М).

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ 1. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ

1.1. Получение аммиачного комплекса серебра (I)

Налить в пробирку 1-2 мл раствора AgNO_3 и добавить немного раствора NaCl . К образовавшемуся осадку приливать раствор аммиака до его растворения. Составить уравнения реакций, учитывая, что координационное число Ag^+ равно двум. Объяснить происходящие изменения. Назвать данное

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

1.2. Получение аммиачного комплекса меди (II)

Налить в пробирку 1-2 мл раствора CuCl_2 и прибавлять по каплям раствор аммиака до образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, затем прилить избыток раствора аммиака до растворения осадка. Сравнить окраску ионов Cu^{2+} с окраской полученного раствора. Присутствие каких ионов сообщает окраску раствору? Написать уравнение реакции получения комплексного основания и его координационную формулу, учитывая, что координационное число Cu^{2+} равно четырем. Какое основание является более сильным: гидроксид меди (II) или соответствующее комплексное основание? Почему? Полученный раствор сохранить для опыта 4.

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

ОПЫТ 2. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ АНИОНОМ

2.1. Получение иодидного комплекса ртути (II)

К 1-2 мл раствора нитрата ртути (II) (сильный яд) добавлять по каплям разбавленный раствор KI до образования осадка HgI_2 . Затем добавить избыток

раствора KI до растворения осадка. Написать уравнения реакций и координационную формулу полученного комплексного соединения, учитывая, что координационное число Hg^{2+} равно четырем.

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

2.2. Получение иодидного комплекса висмута (III)

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

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

ОПЫТ 3. РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ПРОСТЫМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III)

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

3.2. Доказать, обнаруживается ли ион Fe^{3+} в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, проделав характерную реакцию, как в опыте 3.1.

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

3.3. Налить в одну пробирку немного раствора FeCl_3 , а в другую — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавить в каждую из них одинаковый объем раствора FeSO_4 . Объяснить отсутствие изменений в первой пробирке и образование во второй осадка так называемой турнбулевой сини $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. Реакция образования турнбулевой сини является характерной для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

ОПЫТ 4. ПРОЧНОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

4.1. Получить в пробирке $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, как это было сделано в опыте 1.1. Полученный раствор разлить в четыре пробирки и использовать в следующих опытах.

4.2. Налить в пробирку 1-2 мл раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и добавить туда кусочек цинка. Что наблюдается? Записать уравнение реакции образования комплексного аммиаката цинка, учитывая, что координационное число Zn^{2+} равно четырем.

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и

внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

Объяснить, пользуясь таблицей констант нестойкости комплексных ионов, причину вытеснения цинком серебра из его аммиачного комплексного иона. ($K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,8 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{нест}}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4 \cdot 10^{-10}$).

4.3. Налить в две пробирки одинаковые объемы раствора AgNO_3 . В одну из них добавить раствор NaOH , в другую – KI . Записать наблюдения.

Эти реакции характерны для иона Ag^+ и могут быть использованы для его обнаружения. Составить уравнения реакций.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ налить по 1-2 мл в две пробирки. В одну пробирку добавить раствор NaOH , а в другую – раствор KI . Что происходит? Дать объяснение наблюдаемым явлениям, пользуясь уравнением диссоциации комплексного иона и правилом произведения растворимости.

4.4. Получить в пробирке осадок AgCl . Затем добавить 1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного растворения осадка. Написать уравнение реакции образования комплекса $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

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

К полученному раствору комплексного соединения добавить раствор KI . Сравнить результаты с полученными в опыте 4.3. Написать выражения для констант нестойкости аммиачного и тиосульфатного комплексов серебра и определить по результатам опытов 4.3. и 4.4., какая константа имеет большее значение? Проверить вывод, используя справочные данные.

4.5. Налить в пробирку 1-2 мл раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и добавлять разбавленную HNO_3 до выпадения осадка AgCl . Объяснить наблюдаемые явления, учитывая, что константы нестойкости ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и NH_4^+ соответственно равны $6,8 \cdot 10^{-8}$ и $6,0 \cdot 10^{-10}$.

4.6. Налить в две пробирки одинаковые объемы раствора CuCl_2 . В одну из них добавить раствор NaOH , в другую — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметить цвет образующихся осадков. Эти реакции можно использовать для обнаружения иона Cu^{2+} . Составить уравнения реакций.

Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, полученный в опыте 1.2., разделить поровну в две пробирки. В одну прилить раствор NaOH , а в другую — раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Что наблюдается? Написать уравнения происходящих реакций.

Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из данных о величинах произведений растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS и константы нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, используя справочные данные.

ОПЫТ 5. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

К нескольким каплям раствора CoCl_2 в пробирке прилить концентрированный раствор KSCN . Наблюдать изменение цвета раствора вследствие образования комплексной соли $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Разбавить полученный раствор водой. Объяснить изменение его цвета. Написать уравнения реакций. Какое влияние оказывает концентрация раствора на процесс комплексообразования?

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного

соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Составить уравнения химических реакций получения всех комплексных соединений.
3. Составить уравнения химических реакций во всех опытах.
4. Дать полную характеристику всем комплексным соединениям.
5. Составить уравнения реакций первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений и привести выражения для констант нестойкости всех комплексных ионов.
6. В каждом опыте объяснить наблюдаемые явления.
7. Сделать общий вывод по выполненной работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Современное содержание понятия «комплексные соединения» (КС).
2. Строение комплексных соединений: комплексообразователь, лиганды, комплексный ион, внутренняя и внешняя сферы.
3. Дентатность лигандов и координационное число комплексообразователя.
4. Основные типы комплексных соединений.
5. Номенклатура комплексных соединений.
6. Диссоциация КС в растворах.
7. Прочность комплексных соединений. Константы образования и нестойкости комплексов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Современное содержание понятия «комплексные соединения» (КС).
2. Теория строения комплексных соединений Вернера.
3. Дентатность лигандов и координационное число комплексообразователя.
4. Способность атомов различных элементов к комплексообразованию.
5. Основные типы комплексных соединений.
6. Номенклатура комплексных соединений. Примеры.
7. Диссоциация КС в растворах. Константы образования и нестойкости комплексов.
8. Природа химической связи в КС.
9. Биологическая роль КС. Представления о строении металлоферментов и других биоконкомплексных соединений: гемоглобин, цитохромы, витамин В₁₂, хлорофилл и др.
10. Физико-химические принципы транспорта кислорода гемоглобином.
11. Механизм токсического действия тяжелых металлов и мышьяка.
12. Термодинамические принципы хелатотерапии.
13. Механизм цитотоксического действия соединений платины.

Выполнить упражнения:

1. Назвать данные комплексные соединения, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы, тип гибридизации и строение комплексного иона. Как протекает процесс диссоциации этих комплексных соединений в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона:
 $\text{K} [\text{AuBr}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Br}_3$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{CN})_3(\text{SCN})]$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

2. Составить формулы следующих соединений:

гексацианоферрат (II) калия,

сульфат дихлоротетраамминхрома (III),

нитрат динитрохлоротриамминплатины (IV),

гексахлорородат (III) аммония,

хлорид хлородиамминаквапалладия (II),

тетранитродиаамминкобальтат (II) калия,

динитродиаамминплатина,

трибромотриамминкобальт,

гексагидроксостибиат (V) натрия.

Решить задачи:

1. Вычислить массу серебра, образующегося при действии избытка цинка на 300 мл раствора хлорида диаминсеребра (I) с концентрацией 0,2 моль/л.
2. Вычислить объем 0,1 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, необходимый для растворения 3,76 г бромида серебра.
3. Вычислить массу сульфата гексаамминникеля (II), который образуется при действии избытка раствора аммиака на 500 мл раствора сульфата никеля (II) с концентрацией 0,08 моль/л.
4. Вычислить массу 30 % раствора гидроксида калия, необходимого для добавления к 500 мл 0,2 М раствора сульфата цинка для образования тетрагидроксоцинката(II) калия.

ТЕМА № 9: «ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ»

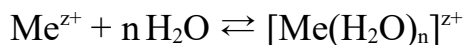
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) являются одним из наиболее распространенных видов биохимических реакций, протекающих в организме человека в процессе его жизнедеятельности. Процессы обмена веществ, дыхания, гниения, брожения, фотосинтеза являются окислительно-восстановительными процессами (ОВП).

С помощью ОВР в организме разрушаются токсические вещества. Во многих случаях фармацевтические свойства медицинских препаратов находятся в непосредственной связи с их окислительно-восстановительными свойствами. Известные антисептические, противомикробные и дезинфицирующие препараты являются сильными окислителями.

1. Электродный потенциал

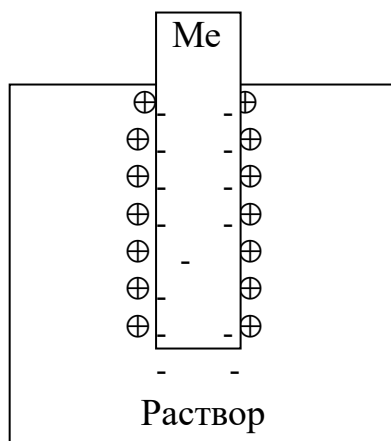
Если пластинку металла погрузить в воду или в раствор его соли, то некоторое количество ионов металла с поверхности перейдет в раствор. Этому процессу будет способствовать одновременно происходящая гидратация ионов:



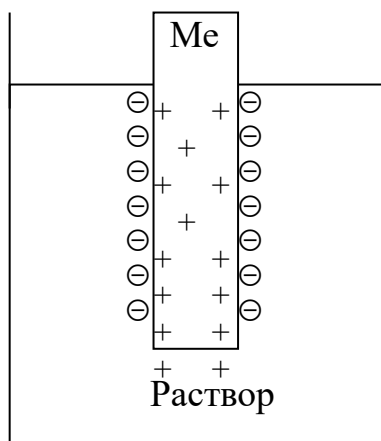
На границе металл – раствор устанавливается равновесие:



Если металл достаточно активен, то скорость окисления до наступления равновесия будет преобладать над скоростью восстановления, поэтому поверхность металла будет заряжена отрицательно за счет избытка оставшихся электронов, а прилегающий к границе раздела слой раствора – положительно за счет перешедших в него катионов металла (рис.5а). В случае малоактивных металлов до равновесия преобладает процесс восстановления катионов, поэтому поверхностный слой металла заряжается положительно ввиду недостатка в нем электронов, а прилегающий слой раствора – отрицательно ввиду преобладания в нем анионов (рис. 5б).



а)



б)

Рис 5. Возникновение электродных потенциалов:

- а) при погружении цинка в раствор его соли;
- б) при погружении меди в раствор ее соли.

В обоих случаях на границе раздела металл – раствор образуется **двойной электрический слой**, который определяет возникновение **электродного потенциала E (Me^{z+}/Me)**. Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации (активности) потенциалопределяющих ионов в растворе и температуры.

Потенциал, возникающий на границе металл – раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К, называется стандартным электродным потенциалом. Его значение зависит только от природы металла.

Абсолютное значение стандартного электродного потенциала невозможно измерить или рассчитать. Его можно определить только по отношению к какому-либо электроду, выбранному в качестве эталона. Таким эталоном является **стандартный водородный электрод**, значение потенциала которого условно принято равным нулю.

Стандартный водородный электрод представляет собой пластинку из платины, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л; к пластинке подается поток газообразного водорода под давлением 1 атм (101325 Па) и при температуре 298 К, который адсорбируется платиной и взаимодействует с раствором. На водородном электроде протекает обратимый процесс:



Стандартные электродные потенциалы металлов по отношению к стандартному водородному электроду представлены в справочных таблицах.

Чем отрицательнее значение стандартного электродного потенциала металла, тем выше его восстановительная способность и ниже окислительная способность его катионов. Расположение металлов в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов представляет собой **ряд напряжений металлов**, позволяющий проводить сравнительную оценку их электрохимических свойств.

Зависимость электродного потенциала металла от концентрации потенциалопределяющих ионов выражается **уравнением Нернста**:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c(\text{Me}^{z+}),$$

где $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль · К)), T – абсолютная температура, z – заряд иона металла, F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль), c – молярная концентрация ионов, $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал.

Подставляя значения констант и переходя к десятичным логарифмам для температуры 298 К получим:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg[\text{Me}^{z+}]$$

2. Окислительно-восстановительный потенциал

Если пластинку из инертного металла (платины) опустить в раствор, содержащий и окисленную, и восстановленную форму вещества, то пластинка будет играть роль переносчика электронов. В растворе установится равновесие между окисленной и восстановленной формами, а на пластинке возникнет **окислительно-восстановительный потенциал**. Рассчитать величину этого потенциала можно с помощью уравнения Нернста-Петерса:

$$\overset{\circ}{A} = \overset{\circ}{A} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

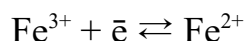
где E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, т.е. потенциал окислительно-восстановительного электрода при температуре 298 К, давлении 101,325 кПа и концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль/л; z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; $[Ox]$ и $[Red]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе.

При $T = 298$ К уравнение Нернста-Петерса имеет вид:

$$A = A^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

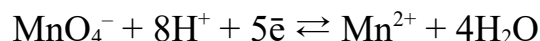
Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1.



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,0592 \lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

Пример 2.



$$E_{MnO_4^-, 8H^+/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-, 8H^+/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H^+)}{c(Mn^{2+})}$$

При анализе примеров 1 и 2 можно сделать вывод о влиянии среды на величину редокс-потенциала: если в полуреакции не участвуют ионы H^+ или OH^- , то величина потенциала не зависит от кислотности среды; если они принимают участие в процессе восстановления, то величина потенциала будет уменьшаться или увеличиваться с ростом pH. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приводятся в справочных таблицах.

Чем выше значение E^0 , тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма в данной полуреакции в стандартных условиях.

3. Понятие о диффузионном и мембранном потенциалах

Рассмотрим сосуд, в котором находятся два разных электролита или одинаковых, но с различными концентрациями, которые при этом разделены перегородкой. При удалении последней возникнет **диффузионный потенциал** (E_d) – разность потенциалов между слоями жидкости, определяемая различной скоростью диффузии катионов и анионов раствора.

Если скорость движения катионов больше скорости движения анионов (а именно это чаще наблюдается в жидкостях организма), то со стороны более разбавленного раствора возникает положительный заряд, и жидкость заряжается положительно, в то время как более концентрированная часть раствора заряжена отрицательно. Положительный заряд начинает тормозить движение катионов и ускорять движение анионов. Через некоторое время скорости движения ионов сравниваются и потенциал исчезает. Несмотря на кратковременность существования, этот потенциал имеет большое значение в биологических системах, особенно при различных видах патологии. Для бинарного электролита с однозарядными ионами типа HCl потенциал можно проиллюстрировать приведенным рисунком и рассчитать по формуле:

$$E_d = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

где λ_+ и λ_- – подвижности катиона и аниона, соответственно.

Если два различающихся по составу или концентрации электролита разделены полупроницаемой мембраной, избирательно пропускающей только ионы одного знака, то по обеим сторонам мембраны возникают потенциалы различного знака, разность которых называется **мембранным потенциалом** (E_{mb}).

Рассмотрим в качестве модели живую клетку, помещенную в воду. Внутри клетки находятся крупные анионы белка, для которых клеточная мембрана непроницаема, и катионы калия K^+ , легко проходящие через мембрану. В системе будут проходить два процесса: осмос воды в клетку и диффузия ионов калия из клетки. В момент наступления равновесия прекратится проникновение воды в клетку из-за повышенного внутриклеточного давления и диффузия ионов калия из клетки из-за возникшего внутри клетки отрицательного заряда. Величину **мембранного потенциала покоя** в этом случае можно рассчитать по формуле:

$$E_{мб} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(K^+)_{нар}}{a(K^+)_{внутр}}$$

4. Гальванические элементы и ЭДС

Если последовательно соединить два электрода – цинковый, погруженный в раствор сульфата цинка, и медный, погруженный в раствор сульфата меди, такая цепь будет представлять собой **электрохимический гальванический элемент**. При замыкании внешней цепи цинк будет растворяться, а медь восстанавливаться. При этом **гальванический элемент является источником тока**, и энергия химической реакции может быть преобразована в свет, тепло или механическую работу. Разность потенциалов между электродами называется **электродвижущей силой (ЭДС)** гальванического элемента.

Электрохимическую цепь можно представить следующим образом:



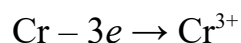
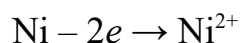
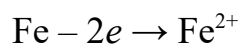
В гальваническом элементе **анод** имеет отрицательный заряд. Электрод с большим значением потенциала – **катод** имеет положительный заряд.

ЭДС ($\Delta E_{эдс}$) электрохимического элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов. В частности, для приведенного выше примера:

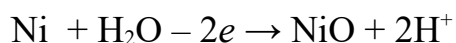
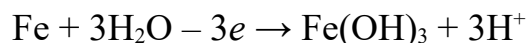
$$\Delta E_{\text{гальв}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

В результате взаимодействия металлов и сплавов с окружающей средой происходит процесс их окисления – **коррозия**.

Проблемы коррозионной стойкости применяемых материалов имеют большое значение в стоматологии. В полости рта может возникать ЭДС на различных границах раздела фаз: твердая ткань зуба – слюна, зубной протез – слюна, твердая ткань зуба – зубной протез, мягкая ткань десны – десневая жидкость (ликвор) и пр. При протезировании, связанном с наличием в полости рта металлических материалов (нержавеющая сталь, хромкобальтовый сплав, золото, припой), возникает гальванический элемент, ЭДС которого может достигать нескольких сот мВ. При этом металл, выступающий в роли анода, подвергается окислению. В слабокислой среде (при pH 5,5–6) окисление проявляется в анодном растворении металла:



В нейтральной среде (pH = 7) анодное растворение металла приводит к образованию малорастворимых оксидов и гидроксидов и подкислению раствора (слюны):



Особенно опасно использование при протезировании различных металлов. При одновременном присутствии в ротовой полости золотых и стальных протезов возникает гальванический элемент. Золото играет роль катода, а более активные железо и никель подвергаются анодному окислению, что приводит к разрушению стальных протезов. Наличие примесей в

металлических материалах может отрицательно влиять на их коррозионную устойчивость вследствие возникновения микрогальванических элементов.

5. Направление окислительно-восстановительного процесса

Возможность самопроизвольного протекания любого процесса можно предсказать, рассчитав значение изменения энергии Гиббса. В случае ОВР значение ΔE и ΔG связаны формулой:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

ЭДС любого гальванического элемента положительна, так как в нем идет самопроизвольный процесс, а, следовательно, энергия Гиббса отрицательна.

В случае если ЭДС > 0 , энергия Гиббса принимает отрицательное значение, и возможно самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции. Если ЭДС < 0 , процесс невозможен, и самопроизвольно будет идти обратная реакция, ЭДС которой будет иметь равное по величине и обратное по знаку значение.

6. Потенциометрия

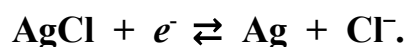
Измерение ЭДС гальванического элемента можно использовать для определения активности (концентрации) ионов в растворе. На практике широко применяется метод анализа, основанный на измерении ЭДС, который называется **потенциометрией**.

Потенциометрия – это физико-химический метод анализа, основанный на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения и индикаторного электрода, погруженных в исследуемый раствор.

Электродом сравнения называется электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания

побочных реакций. В качестве электрода сравнения можно использовать стандартный водородный электрод, потенциал которого принят за ноль при любой температуре. Однако этот электрод неудобен в работе, поэтому чаще используют хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем малорастворимого хлорида серебра AgCl и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия KCl . Контакт внутреннего раствора с исследуемым обеспечивается солевым мостиком. На межфазной границе устанавливается равновесие:



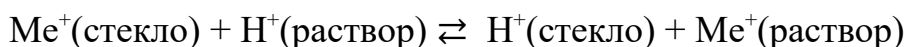
При постоянной концентрации хлорид-анионов (например, при использовании насыщенного раствора KCl) равновесный потенциал хлорсеребряного электрода имеет постоянное значение и при температуре 25°C составляет $+0,197\text{ В}$.

Индикаторными электродами, как правило, служат **ионоселективные электроды**, действие которых основано на возникновении мембранного потенциала на мембране, обладающей избирательной селективностью к определяемому иону. Такие электроды содержат раствор с постоянной активностью определяемого иона и внутренний электрод сравнения (обычно хлорсеребряный электрод). Контакт этого раствора с исследуемым раствором осуществляется через ионоселективную мембрану. Возникающие на обеих сторонах мембраны потенциалы, согласно уравнению Нернста, прямо пропорциональны логарифму активности анализируемого иона во внутреннем и исследуемом растворах.

Индикаторным электродом называется электрод, потенциал которого зависит только от активности (концентрации) анализируемых ионов. Например, водородный электрод можно использовать для измерения pH .

Наиболее часто используемым ионоселективным электродом является **стеклянный электрод**. Он представляет собой трубку, заканчивающуюся тонкостенной стеклянной мембраной в виде шарика. Мембрана чувствительна к определенному виду ионов. Внутри трубки находится раствор, содержащий данный вид ионов, в который погружен внутренний электрод сравнения.

Чаще всего используется стеклянный электрод, селективный по отношению к ионам H^+ ; с его помощью определяют рН раствора. На каждой границе раздела «стекло – раствор» происходит обмен катионами щелочного металла и водорода:



Разность потенциалов на поверхностях мембраны зависит от активности ионов H^+ в исследуемом растворе, т.к. внутренний раствор имеет постоянную активность этих ионов.

Приборы для измерения величины рН называются иономерами или рН-метрами, которые с высокой точностью измеряют ЭДС полученной гальванической цепи и преобразуют ее значение в шкалу рН.

В настоящее время разработаны электроды, селективные к различным катионам и анионам. С их помощью определение концентрации соответствующих ионов в растворе производится быстро и точно.

7. Кондуктометрия

Вещества, способные проводить электрический ток, принято делить на две группы: **проводники первого рода** (металлы и их сплавы), в которых носителями электрических зарядов служат электроны, и **проводники второго рода** (растворы и расплавы электролитов), в которых перенос электрических зарядов осуществляется ионами. К проводникам второго рода относятся, в частности, различные водные растворы электролитов, имеющие биологическое значение.

Кондуктометрия – это физико-химический метод исследования различных систем, основанный на их электрической проводимости. Кондуктометрия находит применение в биохимических, физиологических, санитарно-гигиенических и клинических исследованиях. Этот метод используют для определения общего содержания и состояния электролитов в различных биологических объектах: плазме и сыворотке крови, желудочном соке, моче, тканевой жидкости. Кондуктометрическое титрование широко применяют для количественного определения кислот, оснований и солей в различных жидкостях, в том числе и биологического происхождения. Кондуктометрия является одним из наиболее точных методов измерения констант диссоциации физиологически важных электролитов, изоэлектрических точек аминокислот, пептидов и белков.

Сущность всех кондуктометрических методов сводится к измерению удельной электрической проводимости χ (хи) растворов электролитов с помощью прибора, называемого кондуктометром. Удельной электрической проводимостью χ называется величина, измеряемая обратным значением его удельного сопротивления ρ :

$$\chi = 1 / \rho,$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·м;

χ – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹ · м⁻¹ или См/м.

Сименс (См) – единица в системе СИ, обратная Ом.

Электрическая проводимость раствора одного и того же вещества зависит от его концентрации в растворе. Поэтому для сравнения способности различных электролитов проводить электрический ток используют молярную электрическую проводимость λ (лямбда), которая равна:

$$\lambda = \frac{\chi}{1000 \cdot C}$$

где λ – молярная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$;

χ – удельная электрическая проводимость, $\text{См}/\text{м}$;

C – молярная концентрация вещества, $\text{моль}/\text{л}$.

С ростом разбавления электролита молярная электрическая проводимость увеличивается и стремится к максимальному значению, называемому предельной электрической проводимостью λ_{∞} , которую можно рассчитать по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-},$$

где λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} – предельные молярные подвижности катиона и соответственно аниона, которые приводятся в справочных таблицах.

Клетки и межклеточное пространство заполнены растворами электролитов и, следовательно, электропроводны. Биологические жидкости, такие как кровь, лимфа, моча, желудочный сок, спинномозговая жидкость, имеют удельную проводимость порядка 0,5 - 2,5 $\text{См}/\text{м}$. Нервная и костная ткани, жир, кожа обладают более низкой проводимостью: 10^{-2} - 10^{-7} $\text{См}/\text{м}$.

Изменение электрической проводимости тканей и органов свидетельствует о нарушениях в их функционировании и способствует диагностике заболеваний. Так, снижение электрической проводимости мочи происходит при заболеваниях почек, сопровождающихся уменьшением содержания NaCl и повышением содержания белка, а также при диабете вследствие повышенного содержания неэлектролита – сахара. Электрическая проводимость крови меньше, чем других клеточных жидкостей, поэтому при наполнении кровью сосудов их электрическое сопротивление повышается. Кондуктометрические измерения позволяют изучать кровообращение в различных органах (метод реографии).

Электрическая проводимость тканей лежит в основе различных

физиотерапевтических методов лечения (ионофорез, электростимуляция, диатермия и др.).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕДОКС-ПРОЦЕССА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: выполнить окислительно-восстановительные реакции (ОВР) с участием типичных окислителей и восстановителей, исследовать влияние среды на протекание ОВР и составить уравнения ОВР, протекающих в растворе, методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций). Определить направление протекания редокс-процессов.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. Штатив с пробирками.
2. Спиртовка.
3. Держатель для пробирок.
4. Шпатель.
5. Лучинка.
6. Пипетка капельная.
7. Промывалка с дистиллированной водой.

РЕАКТИВЫ:

1. Сульфит натрия Na_2SO_3 .
2. Йод кристаллический.

РАСТВОРЫ:

1. Перманганат калия KMnO_4 (0,5 н.).
2. Серная кислота H_2SO_4 (2 М).
3. Гидроксид натрия NaOH (2 М).

4. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (0,5 н.).
5. Сульфит натрия Na_2SO_3 (0,5 н.).
6. Сероводородная вода H_2S .
7. Нитрит натрия $NaNO_2$ (0,5 н.).
8. Иодид калия KI (0,5 н.).
9. Пероксид водорода H_2O_2 (3 %).
10. Сульфат хрома (III) $Cr_2(SO_4)_3$ (0,5 н.).
11. Хлорид железа (III) $FeCl_3$ (0,5 н.).
12. Хлорная вода.
13. Бромид калия KBr (0,5 н.).

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ 1. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

1.1. В сильноокислотной среде. К 1–2 мл раствора перманганата калия прилейте равный объем 2 М раствора серной кислоты, а затем на кончике шпателя внесите немного кристаллического сульфита натрия до обесцвечивания. Чем обусловлено обесцвечивание раствора?

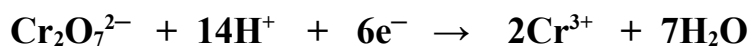
1.2. В сильнощелочной среде. К 1–2 мл раствора перманганата калия прилейте равный объем 2 М раствора гидроксида натрия или калия, а затем на кончике шпателя внесите немного кристаллического сульфита натрия. Раствор должен приобрести зеленый цвет, обусловленный образованием манганат-ионов.

1.3. В нейтральной среде. К 1–2 мл раствора перманганата калия прилейте равный объем дистиллированной воды, а затем на кончике шпателя внесите немного кристаллического сульфита натрия. Какое вещество выделилось в виде коричневого осадка?

Составьте уравнения ОВР методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций) с учетом реакции среды. Рассчитайте ЭДС этих реакций в стандартном состоянии, используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. В какой среде перманганат калия является наиболее сильным окислителем?

ОПЫТ 2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

Определите возможность протекания реакции:



при использовании в качестве восстановителей иодида калия KI, сероводородной воды H₂S и нитрита натрия NaNO₂, рассчитав ЭДС каждой реакции. Подтвердите правильность ответа опытным путем. Для этого в три пробирки внести по 1-2 мл раствора дихромата калия и равный объем 2 М раствора серной кислоты. В первую пробирку добавить 1-2 мл раствора KI, во вторую – раствор сероводорода, в третью – раствор NaNO₂ до появления устойчивой окраски.

Запишите наблюдения и составьте уравнения ОВР методом полуреакций с учетом кислой реакции среды.

ОПЫТ 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

3.1. К 1-2 мл раствора иодида калия прилейте 1мл 2 М раствор серной кислоты и 2-3 капли раствора пероксида водорода. Какой окрашенный продукт образовался? Что получилось в результате восстановления пероксида водорода?

3.2. К 1-2 мл раствора перманганата калия прилейте 1мл 2 М раствор серной кислоты и раствор пероксида водорода до обесцвечивания смеси. Какой газ

выделяется?

3.3. К 2-3 мл раствора сульфата хрома(III) прилейте при перемешивании раствор гидроксида натрия до исчезновения первоначально выпавшего осадка гидроксида хрома (III). К полученному раствору гексагидроксохромата (III) натрия прибавьте 1-2 мл пероксида водорода и нагрейте смесь до перехода окраски в желтую. Чем обусловлено изменение окраски?

Какие свойства окислительные или восстановительные более характерны для пероксида водорода в кислотной среде? Сильным или слабым окислителем является пероксид водорода в щелочной среде? Как это проявляется в результатах проведенных опытов? Для ответа на вопрос используйте справочные данные.

Составьте уравнения ОВР методом полуреакций с учетом реакции среды.

ОПЫТ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕДОКС-ПРОЦЕССА

Пользуясь значениями стандартных редокс-потенциалов, прогнозируют возможность окисления бромид и иодид-ионов хлором и ионами железа (III).

В пробирки 1 и 2 наливают по 1-2 мл раствора хлорида железа (III), а в пробирки 3 и 4 – по 1-2 мл хлорной воды. В пробирки 1 и 3 добавляют по 1 мл раствора бромид калия, а в пробирки 2 и 4 – по 1 мл раствора иодида калия. Отмечают изменения, произошедшие в пробирках, и записывают уравнения реакций.

ОПЫТ 5. РЕАКЦИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ЙОДА

В пробирку вносят 1-2 мл 2 М раствора гидроксида натрия и добавляют 1 кристаллик йода. Содержимое пробирок осторожно нагревают. Записывают наблюдения и уравнение реакции диспропорционирования йода методом полуреакций.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Составить уравнения ОВР методом полуреакций.
3. Вычислить ЭДС этих реакций в стандартном состоянии, используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.
4. Сделать вывод о влиянии характера среды на окислительную способность перманганата калия и дихромата калия.
5. Определить направление редокс-процессов в опыте 4.
6. В каждом опыте объяснить наблюдаемые явления.
7. Сделать общий вывод по выполненной работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что называется степенью окисления атома элемента в соединении?
2. Что называется окислительно-восстановительными реакциями? Что является окислителем? Что является восстановителем? Привести примеры типичных окислителей и типичных восстановителей.
3. Как классифицируют ОВР? Привести примеры ОВР каждого типа.
4. Какие из веществ могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: KMnO_4 , MnO_2 , H_2O_2 , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , NaNO_2 , HNO_3 , V_2O_5 , KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$?
5. Что такое стандартный электродный потенциал и стандартный окислительно-восстановительный потенциал?
6. Как можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания ОВР?
7. Как изменяется окраска перманганата калия при его восстановлении в кислой, нейтральной и щелочной среде? Почему?

8. Какой из окислителей является наиболее сильным: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

КОНДУКТОМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с кондуктометрическим методом измерения удельной электрической проводимости растворов уксусной кислоты (слабого электролита) различной концентрации. Рассчитать молярную электрическую проводимость этих растворов, степень диссоциации, среднюю константу диссоциации CH_3COOH и величину pH .

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА:

1. Кондуктометр АНИОН – 4100.
2. Стаканы стеклянный вместимостью 50 мл.
3. Промывалка с дистиллированной водой.
4. Бумага фильтровальная.

РАСТВОРЫ:

1. Уксусная кислота (0,1, 0,01 и 0,001 М).

ХОД РАБОТЫ

С помощью кондуктометра измеряют удельную электрическую проводимость χ растворов уксусной кислоты, начиная с наименьшей концентрации. Рассчитывают молярную электрическую проводимость λ , предельную молярную электрическую проводимость λ_∞ , степень диссоциации α (альфа), константу диссоциации $K_{\text{дис}}$ уксусной кислоты и величину pH в растворах.

Результаты измерений и вычислений сводят в таблицу 10.

Таблица 10

№ п/п	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	χ , См/см	λ , См·см ² /моль	λ_{∞} , См·см ² /моль	α	$K_{\text{дис}}$	рН
1	0,001						
2	0,01						
3	0,1						

ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ

Молярную электрическую проводимость λ в См·см²/моль вычисляют по формуле:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}.$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-);$$

$$\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 349,8 \text{ См·см}^2/\text{моль}; \quad \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ См·см}^2/\text{моль}.$$

Степень диссоциации α и константу диссоциации $K_{\text{дис}}$ вычисляют по формулам:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

$$K_{\text{дис}} = C \cdot \alpha^2.$$

По рассчитанным значениям констант диссоциации вычисляют среднюю величину $K_{\text{дис}}$ уксусной кислоты и сравнивают ее с табличными данными: $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и величину рН рассчитывают по формулам:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{(\text{CH}_3\text{COOH})}; \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Произвести измерение удельной электрической проводимости растворов уксусной кислоты различной концентрации и внести эти данные в таблицу.
3. Рассчитать величины λ , λ_{∞} , α , $K_{\text{дис.}}$ и pH и внести их в таблицу. Вычислить среднюю величину константы диссоциации CH_3COOH .
4. Сделать выводы по работе.

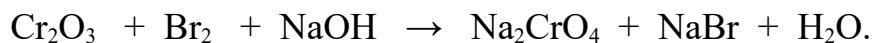
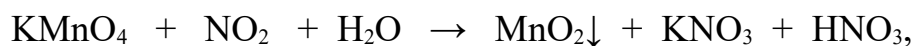
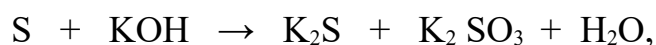
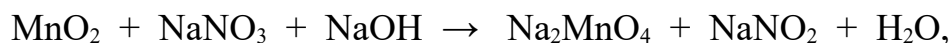
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Степень окисления и окислительно-восстановительные реакции.
2. Электронная теория окислительно-восстановительных реакций.
3. Окислительно-восстановительные свойства элементов и их соединений в зависимости от их положения в Периодической системе.
4. Важнейшие окислители и восстановители.
5. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
6. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций:
 - методом электронного баланса;
 - методом полуреакций или ионно-электронным методом.
7. Механизм возникновения электродного и редокс-потенциалов.
8. Гальванический элемент и его электродвижущая сила.
9. Стандартный водородный электрод и его применение.
10. Стандартный электродный потенциал металла.
11. Электрохимический ряд напряжений элементов.
12. Какие факторы влияют на величину редокс-потенциала?
13. Уравнение Нернста-Петерса для электродного потенциала металла и для потенциала окислительно-восстановительного электрода.

14. Определение направления протекания ОВР по разности окислительно-восстановительных потенциалов.
15. Константа равновесия окислительно-восстановительного процесса.
16. Влияние среды и внешних условий на направление окислительно-восстановительных реакций и характер образующихся продуктов на примере перманганата калия и дихромата калия.
17. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов в организме.
18. Токсическое действие окислителей. Обезвреживание кислорода, пероксида водорода и супероксид-иона. Применение редокс-реакций для детоксикации.
19. Окислительно-восстановительные процессы в стоматологии.
20. Электрохимические процессы в полости рта.
21. Сущность потенциометрических методов исследования.
22. Сущность кондуктометрических методов исследования.

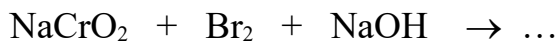
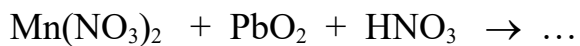
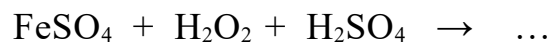
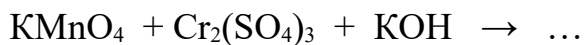
Выполнить упражнения:

1. Методом полуреакций подобрать коэффициенты в ОВР:



2. Закончить уравнения реакций и уравнивать методом ионно-электронного баланса:





Решить задачи:

1. Вычислить потенциал серебряного электрода при температуре 25°C, опущенного в раствор его соли с активностью ионов Ag^+ 0,001 моль/л.
2. Вычислить потенциал цинкового электрода при температуре 25°C, опущенного в раствор его соли с активностью ионов Zn^{2+} 0,1 моль/л.
3. Вычислить величину потенциала окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} / \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH}=1$, если активность иона MnO_4^- равна 0,05 моль/л, а Mn^{2+} соответственно 0,1 моль/л.
4. Составить схему работы гальванического элемента, состоящего из железного и свинцового электродов, опущенных в растворы их солей с активностью ионов Fe^{2+} и соответственно Pb^{2+} 0,01 моль/л. Рассчитать ЭДС этого элемента и изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе.

ТЕМА № 10: «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОЛНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Все биологические объекты представляют собой гетерогенные системы, состоящие из нескольких фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Такие гетерогенные системы в коллоидной химии называются **дисперсными системами**. Дисперсные системы состоят из **дисперсной фазы и дисперсионной среды**. Сплошная фаза называется **дисперсионной средой**, а другая — раздробленная фаза, которая распределена в сплошной среде, называется **дисперсной фазой**.

Кожные покровы, стенки кровеносных сосудов, слизистые оболочки, клеточные мембраны и другие системы живых организмов имеют высокоразвитые поверхности раздела. С особыми свойствами этих поверхностей связаны такие широко распространенные явления, как **поверхностное натяжение, адсорбция, адгезия, смачивание**.

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Процессы, происходящие на границе раздела фаз или в межфазном поверхностном слое называются **поверхностными явлениями**. Роль поверхностных явлений в дисперсных системах исключительно велика. Рассмотрим два вида поверхностных явлений: **Ж - Г и Т - Г**.

Поверхностные явления выражаются в том, что состояние находящихся в поверхностном слое молекул (**молекулы Б**) иное по сравнению с молекулами, находящимися в объеме тела (**молекулы А**), которые равномерно окружены такими же молекулами. Молекулы **А** и **Б** какой-либо жидкости неравноценны. **Молекула А** со всех сторон окружена такими же молекулами, которые связаны между собой силами межмолекулярного притяжения, равнодействующая которых равна нулю.

В другом положении находится **молекула Б**. Силы притяжения, действующие со стороны молекул жидкости, не уравниваются силами, действующими на частицу вне жидкости, в результате чего равнодействующая этих сил направлена в сторону жидкости, т.е. молекула стремится втянуться в жидкость. И в таком положении находятся все молекулы, образующие поверхностный слой жидкости. А внутри жидкости возникает внутреннее давление, направленное к ее поверхностному слою.

Наличие на поверхности жидкости молекул, не уравновешенных межмолекулярными силами, создает в поверхностном слое свободную поверхностную энергию. На поверхности жидкости как бы образуется «пленка», обладающая **«поверхностным натяжением»**.

Сила, действующая на единицу длины границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости, называется **силой поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением**.

Кроме того, поверхностное натяжение можно рассматривать и как **работу** (в Дж), необходимую для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 , т.е. как **свободную энергию поверхности**.

В зависимости от того или иного определения поверхностное натяжение измеряется или в Н/м или Дж/м². Оба измерения численно совпадают в случае однокомпонентной жидкости. Обозначается поверхностное натяжение символом σ (сигма). Поверхностное натяжение является мерой поверхностной энергии.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики. Если состав равновесных фаз постоянен, то частная производная энергии Гиббса G по площади раздела фаз s при постоянных температуре T и давлении p представляет собой величину поверхностного натяжения σ :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T, C_i}.$$

Поверхностное натяжение индивидуальных веществ является в то же время удельной энергией Гиббса поверхности или **свободной поверхностной энергией Гиббса** G_s : $G_s = \sigma \cdot s$.

Величина поверхностного натяжения зависит от **природы контактирующих фаз**. Если поверхностное натяжение рассматривать как работу, затрачиваемую на разрыв межмолекулярных связей, то можно считать, что чем сильнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Поэтому σ значительно больше у твердых тел по сравнению с жидкими. У неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные силы, поверхностное натяжение меньше, чем у полярных жидкостей. Для веществ, имеющих водородные связи, например, H_2O , поверхностное натяжение σ значительно больше, чем у других

полярных жидкостей. Измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей лежит в основе многих **методов определения поверхностного натяжения** тел: метод отрыва капле или сталагмометрический метод, метод отрыва кольца; метод определения высоты поднятия жидкости в капилляре, метод определения максимального давлению пузырьков газа. Эти методы предполагают разрыв жидкости по определенному сечению.

Изменение внутренней энергии поверхностного слоя ΔU_s , конденсированных систем можно выразить:

$$\Delta U_s = \Delta G_s + T \cdot \Delta S_s,$$

где ΔG_s – энергия Гиббса поверхностного слоя, равная величине σ ;

ΔS_s – изменение энтропии образования поверхностного слоя.

В соответствии со вторым началом термодинамики изменение энтропии равно:

$$\Delta S_s = Q_s / T,$$

где Q_s – теплота образования единицы поверхности.

Изменение внутренней энергии поверхности ΔU_s будет равно:

$$\Delta U_s = \sigma + Q_s.$$

Величина ΔU_s называется **полной поверхностной энергией**. Теплота образования поверхности Q_s для индивидуальных веществ всегда положительна, т.к. при образовании поверхности теплота поглощается, и может быть вычислена по уравнению:

$$Q_s = -T \cdot \left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_p \quad \text{или} \quad Q_s = -T \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p.$$

$$\Delta U_s = \sigma - T \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p - \text{уравнение Гиббса-Гельмгольца.}$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца связывает полную поверхностную энергию с поверхностным натяжением. Из этого уравнения следует, что для

определения полной поверхностной энергии необходимо знать зависимость σ от температуры, т.е. температурный коэффициент поверхностного натяжения $\partial\sigma/\partial T$. С ростом температуры поверхностное натяжение уменьшается, т.к. снижаются силы межмолекулярного притяжения в конденсированном теле. При температуре кипения, когда полностью исчезает различие между паром и жидкостью, $\sigma = 0$.

Для большинства малополярных жидкостей эта зависимость линейная. Необходимо экспериментально определить величину поверхностного натяжения при нескольких значениях температуры, построить график зависимости σ от T и вычислить **тангенс угла наклона прямой**, который равен с обратным знаком величине $\partial\sigma/\partial T$.

Для большинства жидкостей, особенно неполярных, ΔU_s почти не зависит от температуры. Это объясняется тем, что с ростом температуры σ уменьшается, Q_s – возрастает, а их сумма практически не изменяется.

Согласно второму началу термодинамики все самопроизвольные процессы протекают в направлении, приводящем к уменьшению энергии Гиббса. Поскольку G_s зависит от двух параметров – σ и s , то все поверхностные явления происходят самопроизвольно либо при снижении σ (различные виды **сорбции, адгезия**), либо при снижении s (слияние капель жидкости или пузырьков газа – **коалесценция** и слипание частиц в дисперсных системах – **коагуляция**).

2. Поверхностное натяжение и адсорбция

К поверхностным явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностной энергии Гиббса, относится адсорбция.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Принято более плотную фазу, т.е. вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называть **адсорбентом**. Адсорбент может быть твердым или жидким. Типичные адсорбенты: активированный уголь и силикагель (SiO_2). Вещество, которое перераспределяется и поэтому обычно находится в газообразной или жидкой фазе, называется **адсорбатом**. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют **десорбцией**.

Количественно адсорбция описывается двумя величинами:

1. Число молей или граммов вещества, приходящиеся на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента. Обозначается **A**. Единицы измерения: $[\text{моль}/\text{м}^2]$, $[\text{моль}/\text{г}]$.

2. Избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, также отнесенным к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента. Обозначается буквой **Г**.

Зависимость величины адсорбции от параметров системы может быть трех видов:

1. Зависимость от концентрации (или парциального давления для газов) вещества при постоянной температуре – изотерма адсорбции:

$$A = f_T(c) = f'_T(p).$$

2. Зависимость величины адсорбции от температуры при постоянной концентрации (или парциальном давлении) вещества – изопикна (изобара) адсорбции:

$$A = f_c(T) = f'_T(T).$$

3. Зависимость концентрации (или парциального давления) вещества от температуры при постоянной величине адсорбции – изостера адсорбции:

$$C = f_A(T); \text{ или } p = f_A(T).$$

На практике, как правило, получают изотермы, т.к. обеспечить постоянство температуры проще всего.

Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса связывает величину поверхностного натяжения σ с величиной гиббсовской адсорбции Γ :

$$-d\sigma = \sum_i \tilde{A}_i \cdot d\mu_i,$$

где μ_i – химический потенциал компонента i , зависящий от концентрации вещества или давления газа.

Для растворенного вещества с концентрацией C используют **уравнение Гиббса** в следующем виде:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right).$$

Если адсорбция происходит из газовой фазы, то **уравнение Гиббса** выражается через давление газа p :

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right).$$

3. Адгезия и смачивание

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами и вводят понятие о явлениях, получивших название **когезия и адгезия**.

Когезия – это явление, связанное с притяжением атомов и молекул внутри отдельной фазы. Если столб жидкости в цилиндре разрезать перпендикулярно оси цилиндра, то нужно затратить определенную работу по преодолению сил сцепления между молекулами жидкости. При этом происходит образование 2 м^2 поверхности раздела жидкость - воздух.

Работа, затрачиваемая на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости и приводящая к возникновению двух новых поверхностей раздела фаз Ж-Г, с площадью каждой из них 1 м^2 , называют **работой когезии**. Работа когезии для жидкости равна: $W_k = 2 \cdot \sigma$, где σ – поверхностное натяжение на границе жидкости с воздухом.

Когезия определяет существование веществ в конденсированном состоянии. Иногда для твердых тел величину W_k называют **прочностью на разрыв**.

Явление **адгезии** относится к межфазным взаимодействиям, которые наблюдаются между конденсированными фазами. Работа, затрачиваемая на преодоление сил сцепления между молекулами двух различных тел на площади контакта 1 м^2 , называется **работой адгезии**.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностного натяжения, поэтому адгезия является самопроизвольным процессом.

Работа адгезии W_a рассчитывается по следующему уравнению:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad \text{— уравнение Дюпре}$$

где $\sigma_{2,1}$ и $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение соответственно второго и третьего конденсированных тел на границе с воздухом;

$\sigma_{2,3}$ – межфазное натяжение на границе между конденсированными телами.

Процессы когезии определяют прочность однородных по химическому составу твердых тел, адгезии – прочность склеивания, связи полимеров с наполнителями, сцепление лаковых пленок с подложками и пр.

На границе раздела трех фаз – твердого тела, жидкости и газа – адгезия жидкости к твердой поверхности проявляется в **смачивании**. Оно приводит к растеканию жидкости по твердой поверхности, а также к искривлению поверхности жидкости (образованию мениска).

Количественной характеристикой смачивания служит **краевой угол Θ** , т.е. угол между смачиваемой поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкости в точке соприкосновения твердой и жидкой фаз. В зависимости от их природы может наблюдаться полное смачивание ($\Theta \rightarrow 0$; ртуть тонкой пленкой растекается по свинцу), ограниченное смачивание ($0 < \Theta < 90^\circ$; вода на оксидах металлов), несмачивание ($\Theta > 90^\circ$; вода на парафине) (рис. 6).

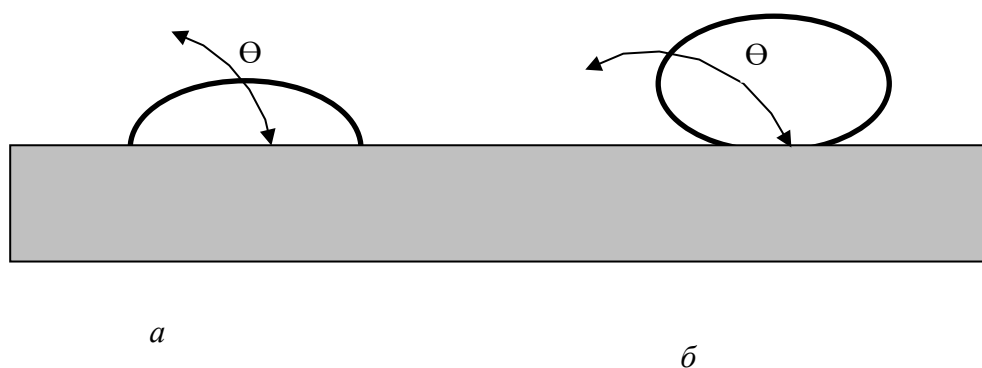


Рис.6. Растекание капли жидкости на твердой поверхности при смачивании (а) и несмачивании (б).

Твердые поверхности, смачиваемые водными растворами, называют **гидрофильными**, несмачиваемые – **гидрофобными**. Гидрофильными ($\Theta < 90^\circ$) являются поверхности оксидов металлов, силикатных и алюмосиликатных минералов, гидрофобными ($\Theta > 90^\circ$) – поверхности парафина, фторопласта.

Значение Θ в соответствии с **уравнением Юнга** определяется соотношением поверхностного натяжения на границах раздела твердое тело – газ ($\sigma_{тг}$), твердое тело – жидкость ($\sigma_{тж}$) и жидкость – газ ($\sigma_{жг}$):

$$\cos \Theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}$$

В стоматологической практике адгезия определяет надежность пломбирования. Механического удерживания пломбы в ротовой полости недостаточно; пломбировочные материалы не обладают самостоятельной

адгезией к тканям зуба. Поэтому необходимо применение клеящих веществ (адгезивов), способствующих созданию адгезионного контакта.

4. Поверхностная активность. Поверхностно-активные, неактивные и инактивные вещества

В адсорбционном уравнении Гиббса влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$. Эта производная определяет и знак гиббсовской адсорбции. Поэтому эта величина служит характеристикой поведения веществ при адсорбции.

Величину $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ по предложению Ребиндера называют поверхностной активностью и обозначают **g**:

$$g = -\frac{\partial \sigma}{\partial c} = RT \cdot \frac{\Gamma}{c}$$

Если $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$, то адсорбция положительна. Если $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$, то адсорбция отрицательна. Знак минус стоит для того, чтобы знаки поверхностной активности и адсорбции совпадали.

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения.

Уравнение показывает, что чем сильнее уменьшается σ с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше поверхностная активность **g** этого вещества. Возможны три случая изменения поверхностного натяжения с ростом концентрации (рис. 7).

Если растворенное вещество понижает поверхностное натяжение ($\Delta\sigma < 0$), то его поверхностная активность положительна ($g > 0$); такие вещества называются **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**. В водных

растворах свойства ПАВ проявляют многие органические вещества, например, спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.

Многие растворенные вещества незначительно повышают поверхностное натяжение ($\Delta\sigma > 0$). Поскольку их поверхностная активность отрицательна ($g < 0$), их называют **поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)**. К таким веществам в водных растворах относятся многие неорганические кислоты, основания и соли, полярные молекулы и ионы которых сильнее взаимодействуют с водой, чем между собой. Свойства ПИВ проявляют и некоторые органические соединения, например, α -аминокислоты.

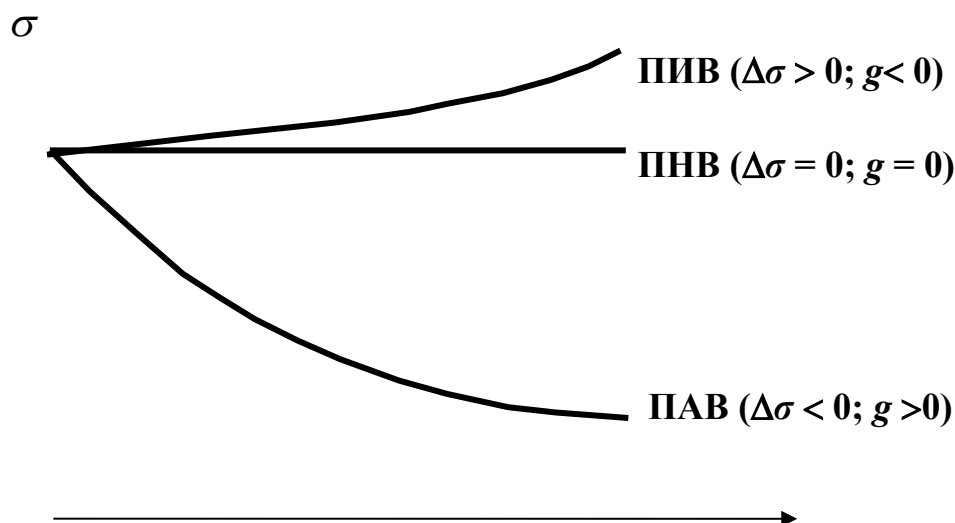


Рис. 7. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации веществ в водном растворе

Известны и вещества, которые не изменяют поверхностного натяжения жидкости, в которой они растворены ($\Delta\sigma = 0$; $g = 0$). Такие вещества относят к **поверхностно-неактивным веществам (ПНВ)**. По отношению к воде такие свойства проявляет сахароза и другие сахара.

В биологических процессах наиболее важны **ПАВ**. Термин «**поверхностно-активные вещества**» обычно применяют к специфическим веществам, обладающим очень большой поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием их особого строения.

Молекулы ПАВ имеют неполярную (как правило, углеводородную) часть и полярную, представленную функциональными группами: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др.

Строение молекулы ПАВ, как состоящей из неполярной (гидрофобной) и полярной (гидрофильной) части позволяет назвать их **дифильными**, т.е. молекулы ПАВ могут взаимодействовать как с неполярными веществами, так и с полярными жидкостями, как вода, и обозначается $\text{-----}\bigcirc$.

В зависимости от характера полярной группы различают три вида ПАВ:

1. **Анионоактивные ПАВ** (полярная группа - кислотная), например, соли высших карбоновых кислот RCOONa , алкарилсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, алкилсульфаты ROSO_3Na , где R - углеводородная цепь с числом атомов углерода > 10 .

2. **Катионоактивные ПАВ** (полярная группа - катион), например, соли тетраалкиламмония $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$ или соли алкилпиридиния $[\text{RN}^+\text{C}_5\text{H}_5]\text{X}^-$, где R - углеводородная цепь с числом атомов углерода > 8 .

3. **Неионогенные ПАВ** - полиоксиэтиленовые производные спиртов $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, кислот $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ или фенолов $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где R - углеводородный радикал с числом атомов углерода > 10 ; $n > 6$.

Катионоактивные и анионоактивные ПАВ обладают ярко выраженным антимикробным действием и используются в хирургии в качестве антисептиков.

Поверхностная активность зависит от природы ПАВ. В гомологических рядах карбоновых кислот, спиртов, аминов и некоторых других классах ПАВ

действует правило Дюкло-Траубе: поверхностная активность ПАВ в разбавленных водных растворах при одинаковой молярной концентрации увеличивается в среднем в 3,2 раза при удлинении гидрофобной части молекулы на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$.

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \left(\frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n} \right)_{c \rightarrow 0} = b \approx 3,2,$$

где n и $(n+1)$ – число углеродных атомов в молекуле ПАВ.

Если рассматривать границу раздела двух фаз вода-воздух, то молекулы ПАВ ориентируются на поверхности воды таким образом, что их полярная группа или «голова» может оставаться в водной фазе, т.е. быть гидратированной, а углеводородная часть или «хвост» выталкивается активно взаимодействующими друг с другом молекулами воды «наружу», т.е. в неполярную фазу (рис.8).



Рис. 8. Ориентация молекул ПАВ на границе H_2O – воздух

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПАВ достаточно точно подчиняется эмпирическому уравнению, предложенному Шишковским:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1+b \cdot C) - \text{уравнение Шишковского,}$$

где σ – поверхностное натяжение раствора;

σ_0 – поверхностное натяжение растворителя;

a и b – постоянные величины, зависящие от природы ПАВ.

При малых концентрациях дифильных молекул ПАВ в воде они образуют истинный раствор, причем молекулы ПАВ сосредоточены в основном в мономолекулярном поверхностном слое, что вызывает резкое снижение

поверхностного натяжения раствора при увеличении его концентрации вплоть до определенного значения – **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**. При еще более высокой концентрации молекулы ПАВ объединяются в стойкие ассоциаты (коллоидные частицы), которые называются **мицеллы**. Для неионогенных ПАВ величина ККМ составляет 10^{-5} - 10^{-4} моль/л, для ионогенных – 10^{-3} - 10^{-2} моль/л.

При образовании коллоидных частиц молекулы ПАВ ориентируются так, чтобы поверхность мицеллы по полярности была близка дисперсионной среде. В полярной дисперсионной среде (вода) поверхность мицеллы образована полярными группами, а ядро – гидрофобными фрагментами молекул ПАВ. В неполярной дисперсионной среде (масло) ядро мицеллы формируется из полярных групп, а ее поверхность – из гидрофобных фрагментов молекул ПАВ.

При концентрациях, превышающих ККМ, в растворе возникают мицеллы. Их форма меняется по мере увеличения концентрации от **сферической** к эллипсоидной, затем цилиндрической и гексагональной. Также образуются и плоские (пластинчатые или дискообразные) мицеллы.

Среди ПАВ, содержащихся в живом организме, следует отметить фосфолипиды, образующие пластинчатые мицеллы. При встряхивании или перемешивании таких коллоидных растворов возникают замкнутые бислойные микрокапсулы (полости), внутри которых содержится вода – **липосомы**. Поскольку липосомы близки по свойствам клеткам живых тканей, с их помощью удобно вводить лекарственные средства в организм больного; этот метод получил название **микрокапсулирование**.

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ увеличение размера мицелл и их агрегирование приводит к образованию связнодисперсной системы – возникает сплошная гелеобразная структура из мицелл.

Одним из важнейших свойств ПАВ является **солюбилизация** –

самопроизвольный переход труднорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу под действием коллоидных растворов ПАВ. Солюбилизация связана с проникновением молекул вещества в структуру мицелл. Внедрение посторонних молекул в мицеллу увеличивает ее размер, но не нарушает устойчивость дисперсной системы. Солюбилизация является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: измерение поверхностного натяжения этилового спирта методом Ребиндера, исследование зависимости поверхностного натяжения от температуры, расчет полной поверхностной энергии.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ.

1. Установка Ребиндера для определения поверхностного натяжения.
2. Стаканы стеклянные вместимостью 50 и 250 мл.
3. Термометры.
4. Плитка электрическая.
5. Промывалка с дистиллированной водой.
6. Бумага фильтровальная.

РЕАКТИВЫ. Спирт этиловый.

ХОД РАБОТЫ

Поверхностное натяжение исследуемой жидкости – этилового спирта – определяют методом максимального давления в пузырьке (методом Ребиндера).

Метод основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр ΔP_{\max} .

Прибор (рис. 9) состоит из измерительной ячейки 1 с капилляром 2, аспиратора 3, с помощью которого создают внешнее давление, и манометра 4. Измерительную ячейку и аспиратор закрепляют в штативе. Манометр 4 представляет собой стеклянную U – образную трубку, заполненную подкрашенной водой и закрепленную на подставке с градуированной шкалой.

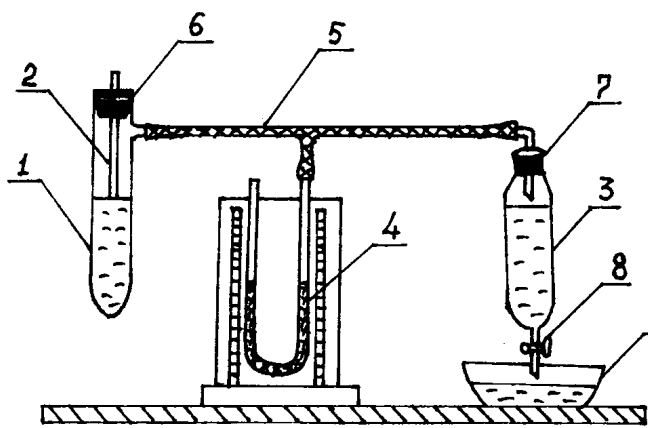


Рис. 9. Установка Ребиндера для определения величины σ

Измерение ΔP_{\max} проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку 1 и закрывают пробкой 6, в отверстие которой вставляют стеклянный капилляр 2 таким образом, чтобы кончик капилляра только касался поверхности жидкости. Ячейку соединяют резиновыми шлангами с аспиратором 3, который плотно закрывают пробкой 7, и манометром 4. Аспиратор 3 наполняют водой и под него подставляют чашку 9. Перед началом измерений жидкость в обоих коленах манометра должна находиться на одинаковом уровне. Открывают кран 8 аспиратора 3. В установке создается разрежение, и на конце капилляра 2 образуется пузырек воздуха, который при достижении ΔP_{\max} пробивает поверхностный слой и лопаается. Давление ΔP_{\max} измеряют по манометру по максимальной разности уровней жидкости в коленах U-образной трубки в миллиметрах водяного столба. Время образования и отрыва пузырьков воздуха регулируют изменением скорости вытекания воды из аспиратора.

Чем больше поверхностное натяжение жидкости σ , тем большее давление требуется для отрыва пузырька воздуха:

$$\sigma = K \cdot \Delta P_{\max},$$

где K – постоянная прибора, зависящая от радиуса капилляра.

Величину K рассчитывают, измеряя ΔP_{\max} для стандартной жидкости – дистиллированной воды, поверхностное натяжение которой при определенной температуре находят в справочной таблице 12:

$$K = \frac{\sigma_{H_2O}}{\Delta P_{\max H_2O}}.$$

Измеряют поверхностное натяжение этилового спирта при следующих температурах: 20°C (комнатной), 35°C и 55°C. Для нагревания жидкости измерительную ячейку погружают в большой стакан с водой, в котором поддерживают требуемую температуру. Результаты измерений вносят в таблицу 11.

Строят график зависимости $\sigma_{C_2H_5OH} = f(T)$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой находят значение температурного коэффициента $d\sigma / dT$.

Для каждого значения температуры рассчитывают теплоту образования единицы поверхности Q_s и полную поверхностную энергию ΔU_s по следующим уравнениям:

$$Q_s = -T \cdot \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p ;$$

$$\Delta U_s = \sigma + Q_s .$$

Делают вывод о влиянии температуры на термодинамические параметры поверхностного слоя жидкости. Результаты измерений и расчетов оформляют в виде таблицы 11.

Таблица 11

Температура, K	$\Delta P_{\max},$ мм вод. ст.	$\sigma_{C_2H_5OH},$ мДж/м ²	$d\sigma / dT,$ мДж/м ² ·К	$Q_s,$ мДж/м ²	$\Delta U_s,$ мДж/м ²

Таблица 12

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ C$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ C$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ C$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
10	74,22	17	73,19	24	72,13

11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Привести рисунок установки Ребиндера и описать порядок работы.
3. Произвести измерение максимального давления пузырька воздуха для воды, температуры воды и вычислить константу прибора.
4. Произвести измерение максимального давления пузырька воздуха для этилового спирта, температуры спирта и вычислить поверхностное натяжение этилового спирта при трех температурах. Измеренные и расчетные величины внести в таблицу.
5. Построить график зависимости величины поверхностного натяжения спирта от температуры на миллиметровой бумаге и определить графически $d\sigma/dT$.
6. Вычислить величины Q_s и ΔU_s и внести эти данные в таблицу.
7. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что такое поверхностное натяжение?
2. В каких единицах измеряется поверхностное натяжение?
3. Какие факторы влияют на величину поверхностного натяжения?
4. Какие методы используют для измерения поверхностного натяжения жидкостей?
5. Из каких элементов состоит установка Ребиндера для измерения

- поверхностного натяжения жидкостей?
6. Сущность метода измерения поверхностного натяжения на установку Ребиндера?
 7. Что такое постоянная установки Ребиндера? Как рассчитывается эта величина?
 8. Что такое полная поверхностная энергия?
 9. Как можно рассчитать полную поверхностную энергию? Какие данные необходимы для такого расчета?
 10. Зависит ли величина полной поверхностной энергии от температуры? Ответ пояснить.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Какие явления называют поверхностными? Как классифицируют границы раздела фаз?
2. Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах оно измеряется?
3. Факторы, влияющие на величину поверхностного натяжения.
4. Какие методы используют для определения поверхностного натяжения жидкостей?
5. Поверхностное натяжение биожидкостей в норме и при патологии.
6. Полная поверхностная энергия.
7. Зависимость поверхностного натяжения от температуры.
8. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
9. Процессы самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.
10. Адсорбция. Основные понятия и определения.
11. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция для растворов и газов.

12. Поверхностная активность. Поверхностно-активные, поверхностно-неактивные и поверхностно-инактивные вещества.
13. Классификация ПАВ и их применение. Строение и размер молекул коллоидных ПАВ. Мицеллообразование.
14. Солюбилизация в растворах коллоидных ПАВ. Механизм моющего действия.
15. Адсорбция ПАВ. Уравнение Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.
16. Адгезия и когезия. Уравнение Дюпре. Механизм процессов адгезии.
17. Какова роль адгезии в стоматологической практике?
18. Смачивание. Краевой угол смачивания. Закон Юнга.
19. Гидрофильные и гидрофобные поверхности при смачивании жидкостями твердых тел. Влияние ПАВ на смачивание.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПАВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ (ККМ) ОЛЕАТА НАТРИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: исследование влияния концентрации ПАВ на поверхностное натяжение и определение ККМ олеата натрия методом измерения величины поверхностного натяжения в растворах ПАВ.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

1. Установка Ребиндера для определения поверхностного натяжения.
2. Стаканы стеклянные вместимостью 50 мл.

3. Термометр.
4. Колбы стеклянные вместимостью 100 мл.
5. Цилиндр стеклянный вместимостью 100 мл.
6. Промывалка с дистиллированной водой.
7. Палочки стеклянные.
8. Бумага фильтровальная.

РЕАКТИВЫ:

1. 2 % раствор олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$ (мыло хозяйственное).

ХОД РАБОТЫ

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для ПАВ основано на нахождении точки излома экспериментальной изотермы поверхностного натяжения (рис. 10).

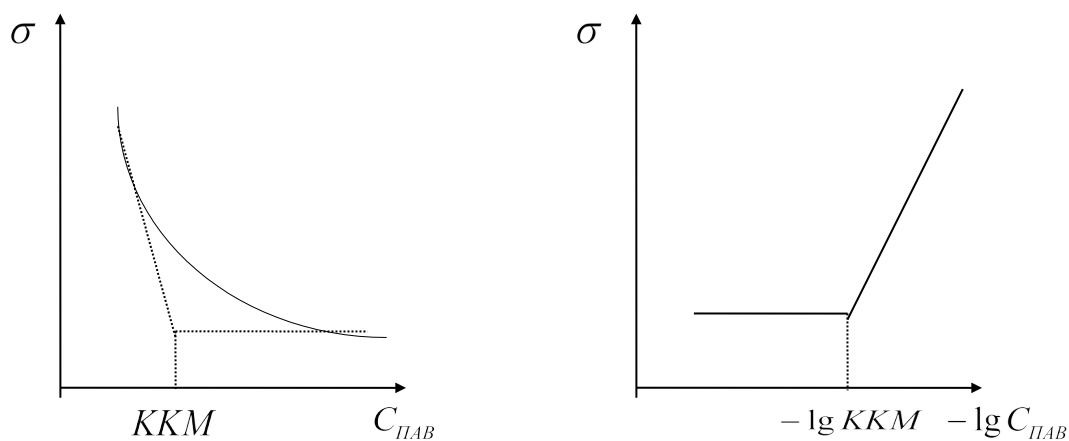


Рис.10. Зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации $C_{ПАВ}$ и $\lg C_{ПАВ}$

Проводят измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ в зависимости от концентрации ПАВ. Величину σ измеряют методом

максимального давления пузырька (методом Ребиндера).

В качестве исходного раствора ПАВ используют 2% раствор олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$. Из исходного раствора ПАВ путем последовательного разбавления вдвое готовят 10 растворов. Для предотвращения гидролиза растворы готовят непосредственно перед измерением поверхностного натяжения. Измерение σ начинают проводить с наиболее разбавленного раствора. Результаты измерений представляют в таблице 13.

Таблица 13

№ п/п	$C_{C_{17}H_{33}COONa}$, моль/л	ΔP_{\max} , мм вод. ст.	σ , мДж/м ²	$\lg C$
1				
2				
3				
4				
5				
....				

По полученным данным строят графики зависимостей $\sigma = f(C_{ПАВ})$, $\sigma = f(\lg C_{ПАВ})$ и по излому кривой находят величину ККМ.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Приготовить из 2 % раствора $C_{17}H_{33}COONa$ путем последовательного разбавления вдвое 10 растворов.
3. Вычислить молярную концентрацию приготовленных растворов, величину $\lg C$ и данные внести в таблицу.
4. Произвести измерение максимального давления пузырька воздуха для воды, температуры воды и вычислить константу прибора.
5. Произвести измерение максимального давления пузырька воздуха для

растворов ПАВ и вычислить поверхностное натяжение. Измеренные и расчетные величины внести в таблицу.

6. Построить графики зависимостей $\sigma = f(C_{ПАВ})$, $\sigma = f(\lg C_{ПАВ})$ на миллиметровой бумаге и найти значения величин ККМ и \lg ККМ.
7. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

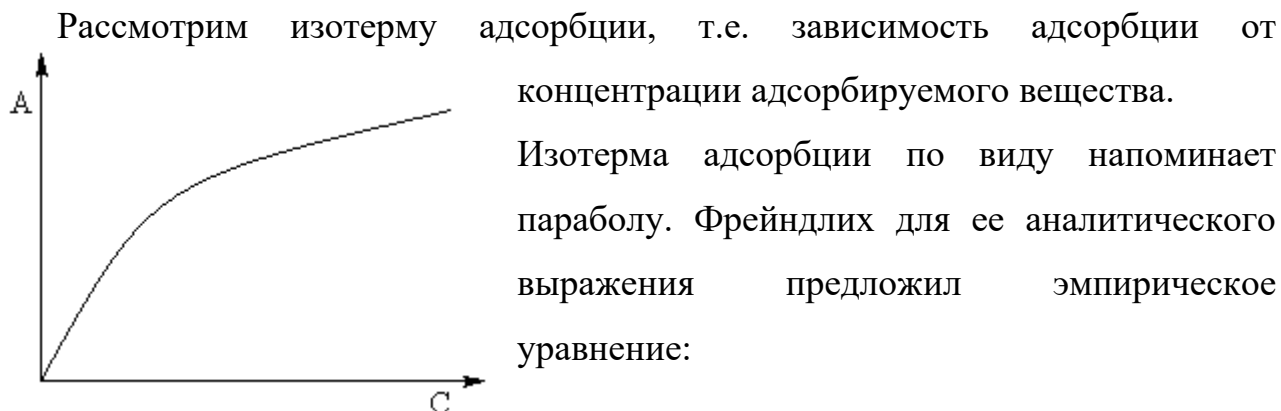
1. Какие вещества называются поверхностно–активными, каково строение их молекул?
2. Как классифицируют ПАВ?
3. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называют ККМ?
4. Какие существуют методы определения ККМ?
5. Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?
6. Какие факторы влияют на ККМ?
7. Как и почему влияет длина углеводородного радикала на ККМ?
8. Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах, образующихся в полярной и неполярной средах?
9. Какое явление называют солубилизацией? Чем обусловлено это явление?
10. Расскажите о практическом применении ПАВ.

ТЕМА № 11: «АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте широко используется в медицинской практике. При отравлениях принимают активированный уголь, адсорбирующий как газы, так и токсичные молекулы из пищеварительной системы. Одна таблетка активированного угля имеет адсорбционную поверхность порядка 100 м^2 . Сорбционная детоксикация крови и лимфы на активированном угле лежит в основе процессов гемо- и лимфосорбции. Процессы адсорбции применяются для очистки питьевой воды и сточных вод промышленных предприятий, для концентрирования веществ и в хроматографических методах разделения и анализа.

1. Уравнение Фрейндлиха для адсорбции газа и адсорбции из раствора



$$A = \frac{x}{m} = K p^{1/n}$$

где x – количество адсорбируемого вещества;

m – масса адсорбента;

p – равновесное давление газа в системе;

K и n – константы.

Для адсорбции из раствора уравнение Фрейндлиха представляет:

$$A = \frac{x}{m} = \beta c_{\text{равн}}^{1/n}$$

где β и n – константы;

$c_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах (рис.11):

$$\lg A = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c_{\text{равн}}$$

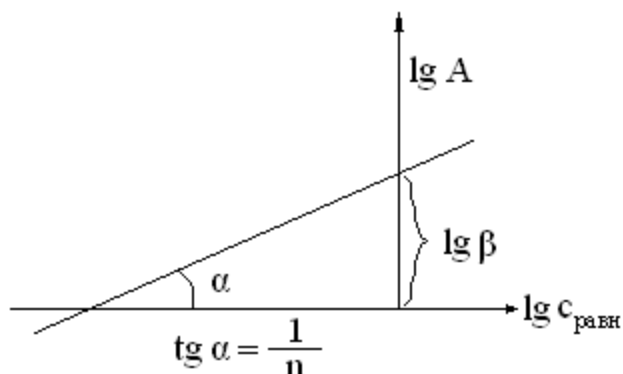


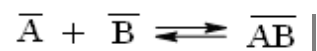
Рис. 11. Логарифмическая зависимость адсорбции от концентрации вещества в растворе

2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Имеется несколько теорий физической адсорбции, из которых наиболее важной является **теория мономолекулярной адсорбции**. Эта теория была предложена в 1915 году американским ученым Ленгмюром. При разработке теории Ленгмюр исходил из следующих положений:

1. Адсорбция является **локализованной**. Молекулы не перемещаются по поверхности.
2. Адсорбция молекул адсорбата происходит на **активных центрах**, всегда существующих на поверхности адсорбента (как правило, это выступы, возвышения на поверхности адсорбента, ребра и углы кристаллов).
3. Каждый активный центр, адсорбируя молекулу адсорбата, становится уже неспособным к дальнейшей адсорбции. Поэтому на поверхности адсорбента может образоваться только **мономолекулярный слой адсорбата**.
4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени.
5. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Ленгмюр полагал, что при адсорбции происходит **квазихимическая реакция между молекулой газа и активным центром адсорбента**, в результате которой образуется **адсорбционный комплекс**:



где \overline{A} – адсорбционные центры поверхности;

\overline{B} – молекула адсорбата;

\overline{AB} – адсорбционный комплекс на поверхности.

Константа адсорбированного равновесия (без учета коэффициентов активности реагирующих веществ) равна:

$$K = \frac{\overline{c}_{AB}}{\overline{c}_A \cdot \overline{c}_B}$$

В этом соотношении:

$$\overline{c}_{AB} = A ; \quad \overline{c}_A = A_0 = A_\infty - A ,$$

где A – величина адсорбции;

A_∞ – емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента;

A_0 – число оставшихся свободными адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента.

Подставляя эти соотношения в уравнение для K получим:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A) \cdot c}$$

или

$$A = A_\infty \cdot \frac{K c}{1 + K c} \quad \text{– уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра}$$

Для газов уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра принимает вид:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p} .$$

Константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия.

Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра показана на рис. 12.

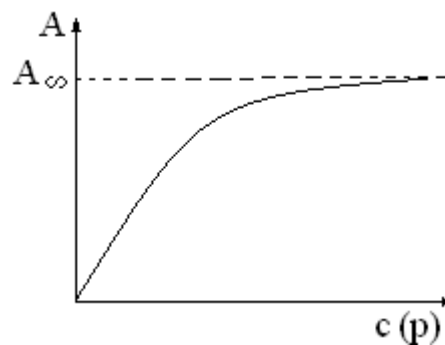


Рис. 12. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Важны экстраполяционные следствия из этого уравнения:

1. При малых концентрациях адсорбата, когда $c \rightarrow 0$, то членом $K \cdot c$ в знаменателе можно пренебречь:

$$A = A_{\infty} \cdot K \cdot c \text{ — уравнение Генри (или } A = K_r \cdot c),$$

т.е. величина адсорбции линейно возрастает с увеличением концентрации. На графике этот случай соответствует начальному почти линейному участку изотермы.

2. При больших концентрациях, когда $K \cdot c \gg 1$, уравнение Ленгмюра переходит в соотношение: $A = A_{\infty}$. Это отвечает прямолинейному участку изотермы, идущему почти параллельно оси давлений. Это соотношение отвечает насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата.

3. При средних концентрациях уравнение Ленгмюра (его нелинейная часть) соответствует уравнению Фрейндлиха

Экспериментальное определение A_{∞} позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд.} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot \omega,$$

где A_{∞} – ёмкость адсорбционного монослоя;

N_A – число Авогадро;

ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Экспериментальные результаты для определения коэффициентов K и A_{∞} обычно обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{K A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot c$$

Строят график зависимости в координатах c – c/A (рис. 13). Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $1/A_{\infty} \cdot K$, а тангенс угла наклона прямой α равен $1/A_{\infty}$.

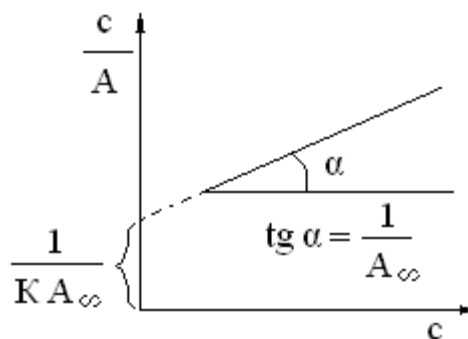


Рис. 13. Зависимость величин c/A от c для расчета коэффициентов в уравнении Ленгмюра

3. Молекулярная адсорбция из растворов на твердых адсорбентах

3.1. Расчет величины адсорбции

Количество вещества A , молекулярно адсорбированное 1 г адсорбента из раствора, обычно вычисляют по уравнению:

$$A = [(c_0 - c_1) \cdot V]/m,$$

где A – адсорбция, моль/г.

c_0 и c_1 – начальная и равновесная концентрации адсорбата, моль /л;

V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л;

m – масса адсорбента, г.

3.2. Влияние природы среды на молекулярную адсорбцию

Так как при адсорбции из раствора молекулы адсорбата и молекулы среды являются конкурентами, очевидно, что чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества.

Исходя из того, что ПАВ обладают малой величиной σ , можно считать, что, чем больше поверхностное натяжение самой среды, тем меньше ее молекулы способны к адсорбции на твердом теле, и тем лучше на нем адсорбируется растворенное вещество. Поэтому **адсорбция ПАВ на твердом теле обычно хорошо идет из водных растворов и гораздо хуже из растворов в органических жидкостях.**

Мерой полярности веществ является величина диэлектрической проницаемости. Поэтому существует связь между диэлектрической проницаемостью жидкостей и адсорбционной способностью различных адсорбатов в этих жидкостях. В первом приближении принимают следующее положение: **чем лучше среда растворяет адсорбат, тем хуже идет в этой среде адсорбция.**

3.3. Влияние свойств адсорбента на молекулярную адсорбцию

На адсорбцию из растворов влияют полярность и пористость адсорбента. Как правило, **неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные адсорбаты, а полярные адсорбенты – полярные адсорбаты.**

Влияние пористости адсорбента зависит от соотношения размеров пор адсорбентов и молекул адсорбата. При увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбата из растворов возрастает. Крупные молекулы адсорбата не могут попасть в узкие поры адсорбента, и адсорбция уменьшается.

3.4. Влияние свойств адсорбата на молекулярную адсорбцию

При определении влияния на адсорбцию свойств самого адсорбента исходят из **правила уравнивания полярности Ребиндера.**

Согласно этому правилу **вещество С может адсорбироваться на поверхности раздела фаз А и В в том случае, если наличие вещества С в поверхностном слое приводит к уравниванию разности полярностей этих фаз.**

ϵ – диэлектрическая проницаемость, характеризующая полярность вещества. Адсорбция вещества С будет идти, если:

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ или } \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B.$$

Из правила Ребиндера следует, что дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе раздела адсорбент – среда таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной (рис. 14).



Рис. 14. Ориентация молекул ПАВ на межфазных поверхностях

3.5. Влияние времени и температуры раствора

Адсорбция вещества из раствора идет медленнее адсорбции газа, так как диффузия вещества в растворе – это довольно медленный процесс. Для ускорения установления адсорбционного равновесия часто применяют **перемешивание системы.**

Процесс адсорбции – экзотермический процесс. При повышении температуры адсорбция из раствора уменьшается, однако, в меньшей степени, чем адсорбция газа.

4. Ионная адсорбция

Адсорбция электролитов отличается от молекулярной адсорбции. Ионы будут адсорбироваться на полярной поверхности, образуя **двойной электрический слой из ионов: первый слой – слой из потенциалопределяющих ионов, второй слой – слой из противоионов.**

На адсорбцию ионов влияет **природа адсорбируемого иона (его радиус и заряд).** Из ионов одинакового заряда максимальную адсорбционную способность имеют ионы наибольшего радиуса. Это связано с тем, что у ионов с большим радиусом больше поляризуемость и, следовательно, способность притягиваться поверхностью, и меньше гидратация. Гидратация препятствует

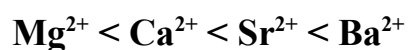
адсорбции ионов, так как наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие.

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называются лиотропными рядами.

Лиотропный ряд одновалентных ионов по возрастающей способности адсорбироваться:



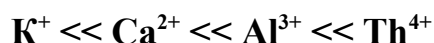
Для двухвалентных ионов:



Для одновалентных анионов:



Адсорбционная способность ионов в значительной степени зависит от их заряда. **Чем больше заряд иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными участками поверхности.** Зависимость адсорбции от заряда иона:



Особый интерес представляет адсорбция ионов поверхностью кристаллов, в состав которых входят ионы той же природы. При этом адсорбцию рассматривают как кристаллизацию, т.е. как достройку кристаллической решетки способным адсорбироваться ионом. Например, твердая фаза AgI в контакте с раствором KI (рис. 15):

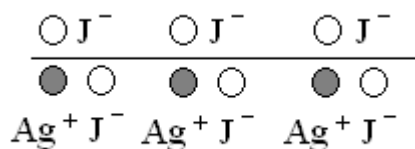
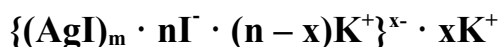


Рис. 15. Ионная адсорбция по правилу Панета-Фаянса

Согласно правилу Панета – Фаянса кристаллы достраиваются лишь теми ионами, которые входят в их состав, т.е. адсорбируются в поверхностном слое ионы, имеющие одинаковый состав с поверхностью.

Кристаллы AgI, внесенные в раствор KI, адсорбируют на поверхности иодид – ионы; а внесенные в раствор AgNO₃, будут адсорбировать ионы Ag⁺.

Процессы ионной адсорбции лежат в основе получения лиофобных коллоидных систем, за счет образования устойчивых мицелл. Например, формула мицеллы иодида серебра, полученного при избытке раствора иодида калия:



5. Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция наблюдается на поверхностях с достаточно выраженным двойным электрическим слоем. Подвижные противоионы электрического слоя способны обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. При обменной адсорбции адсорбент, поглощающий определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака, вытесненных с поверхности. Ионообменная адсорбция имеет ряд особенностей:

1. Специфичность, т.е. к обмену способны только определенные ионы. Различают **кислотные и основные адсорбенты**. Кислотные адсорбенты обменивают катионы, основные – анионы. Существуют также и амфотерные адсорбенты, способные в одних условиях обменивать катионы, а в других – анионы.
2. Обменная адсорбция не всегда обратима.
3. Обменная адсорбция протекает более медленно, чем молекулярная (особенно если идет глубинный обмен).

4. При обменной адсорбции может изменяться рН среды – в том случае, когда обмен идет с участием H^+ и OH^- - ионов.

В качестве адсорбента при ионообменной адсорбции используют вещества, которые получили название **ионитов**. Иониты классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов: катиониты, аниониты и амфолиты.

Наибольшее применение получили синтетические иониты, в частности, иониты на основе органических смол. Иониты имеют структуру в виде каркаса или матрицы, сшитой ковалентными связями. Каркас имеет заряд, который скомпенсирован противоположным зарядом подвижных ионов, способных к обмену на другие ионы того же знака. Иониты широко используются для устранения жесткости природной воды и для концентрирования ценных веществ из разбавленных растворов (растворы серебра, хрома, радиоактивных элементов).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

АДСОРБЦИЯ. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ CH_3COOH НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: исследование адсорбции CH_3COOH из водных растворов на поверхности активированного угля. Построение изотермы адсорбции и расчет коэффициентов $1/n$ и $lg \beta$ в уравнении Фрейндлиха.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

1. Штатив металлический.
2. Бюретка стеклянная вместимостью 25 мл.

3. Воронка стеклянная для бюретки.
4. Стаканы стеклянные вместимостью 50 и 250 мл.
5. Воронки стеклянные для фильтрования.
6. Колбы стеклянные мерные вместимостью 250 мл.
7. Колбы стеклянные конические вместимостью 250 мл.
8. Пробки резиновые.
9. Цилиндр стеклянный вместимостью 100 мл.
10. Пробирки градуированные вместимостью 10 мл.
11. Пипетки стеклянные вместимостью 5, 10 и 25 мл.
12. Промывалка с дистиллированной водой.
13. Бумага фильтровальная.

РЕАКТИВЫ:

1. 2 М раствор CH_3COOH .
2. 0,1 М раствор NaOH .
3. Раствор фенолфталеина.
4. Уголь активированный в виде таблеток массой 0,25 г.

ХОД РАБОТЫ

Готовят растворы уксусной кислоты различной концентрации путем разбавления водой исходного 2 М раствора CH_3COOH в трех мерных колбах вместимостью 250 мл (колбы предварительно нумеруют). Объемы 2 М раствора CH_3COOH , необходимые для получения соответствующей концентрации раствора, приведены в таблице (для трех вариантов работы). Раствор CH_3COOH отмеряют с помощью мерной пробирки или мерного цилиндра. Точное содержание уксусной кислоты до адсорбции определяют титрованием 0,1 М раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином. Аликвота при

титровании каждого из растворов приведена в таблице, ее необходимо брать с помощью пипетки требуемой вместимости. Результаты титрования вносят в таблицу.

Процесс адсорбции проводят в конических колбах вместимостью 250 мл, предварительно пронумеровав их. В каждую колбу вносят по 3 г (12 таблеток) активированного угля и по 100 мл соответствующего раствора CH_3COOH , колбы закрывают резиновыми пробками, и содержимое тщательно взбалтывают, придерживая пробку, в течение 10 мин. Затем растворы фильтруют через бумажный фильтр, следя за тем, чтобы частицы угля не попали в фильтрат.

Концентрацию уксусной кислоты после установления адсорбционного равновесия определяют титрованием такой же аликвоты, что и при титровании исходных растворов, отбирая пипеткой растворы из полученных фильтратов. Результаты титрования вносят в таблицу 14.

РАСЧЕТЫ

Концентрацию CH_3COOH до адсорбции C и после адсорбции C_1 рассчитывают по формулам:

$$C = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH до адс.}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

$$C_1 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH после адс.}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Величину адсорбции A в моль/г рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(C - C_1) \cdot V}{m},$$

где V – объем раствора, из которого проводят адсорбцию, л;

m – масса адсорбента, г.

Рассчитывают значения $\lg C_1$ и $\lg A$ и все вычисленные величины вносят в таблицу. По полученным экспериментальным и расчетным данным строят графики зависимостей: $A = f(C_1)$ и $\lg A = f(\lg C_1)$ (рис. 16).

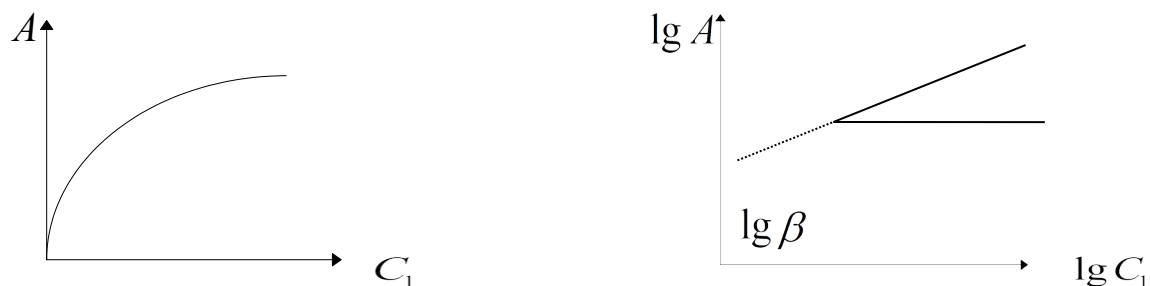


Рис. 16. Зависимости A от C и $\lg A$ от $\lg C$

Находят значения коэффициентов $\lg \beta$ и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха:

$$A = \beta \cdot C_{\text{равн.}}^{1/n}$$

Таблица 14

Наименование параметров	1 вариант			2 вариант			3 вариант		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1. Концентрация CH_3COOH , моль/л	0,025	0,1	0,4	0,05	0,1	0,2	0,012	0,05	0,4
2. Объем 2 М CH_3COOH , мл	3,1	12,5	50	6,3	12,5	25	1,6	6,3	50
3. Аликвота при титровании, мл	50	25	5	50	25	10	50	50	5

4. V_{NaOH} до адсорбции, мл			
5. V_{NaOH} после адсорбции, мл			
6. C , моль/л			
7. C_1 , моль/л			
8. A , моль/г			
9. $\lg C_1$			
10. $\lg A$			

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Приготовить растворы CH_3COOH согласно варианту, указанному преподавателем, и установить их точную концентрацию путем титрования раствором $NaOH$ с индикатором фенолфталеином.
3. Провести адсорбцию CH_3COOH из приготовленных растворов на поверхности активированного угля.
4. Провести фильтрацию растворов после адсорбции.
5. Установить точную концентрацию CH_3COOH в растворах после адсорбции путем титрования раствором $NaOH$ с индикатором фенолфталеином.
6. Вычислить величину адсорбции A , а также величины $\lg C_1$ и $\lg A$. Все экспериментальные и расчетные данные внести в таблицу. Все расчеты должны быть приведены в работе.
7. Построить графики зависимостей $A = f(C_1)$ и $\lg A = f(\lg C_1)$ на миллиметровой бумаге и найти значения коэффициентов $1/n$ и $\lg \beta$ в

уравнении Фрейндлиха.

8. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что такое адсорбция?
2. В каких единицах измеряется величина адсорбции?
3. Что называется адсорбатом и адсорбентом?
4. Какая зависимость называется изотермой адсорбции? Какой вид имеет эта зависимость?
5. Какие уравнения позволяют описать зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата?
6. Привести уравнение Фрейндлиха для адсорбции из раствора.
7. Сущность метода изучения процесса адсорбции CH_3COOH из раствора на поверхности активированного угля.
8. Как рассчитать коэффициенты в уравнении Фрейндлиха?
9. Как ориентированы молекулы уксусной кислоты при адсорбции из водных растворов на поверхности активированного угля? Дать объяснение.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Дайте определение понятия адсорбции. Что такое Гиббсовская адсорбция? Что такое изотерма, изопикна и изостера адсорбции?
2. Напишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и частные его случаи.
3. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха. Как определить константы в уравнении Фрейндлиха?
4. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра. Напишите уравнение

изотермы адсорбции и объясните физический смысл входящих в него величин.

5. Экстраполяционные следствия из уравнения Лэнгмюра. Закон Генри. Каков физический смысл константы Генри?
6. Закономерности молекулярной адсорбции из растворов. Расчет величины A .
7. Как ориентированы молекулы уксусной кислоты при адсорбции из водных растворов на поверхности активированного угля?
8. Закономерности ионной адсорбции из растворов электролитов.
9. Правило Панета-Фаянса для ионной адсорбции из раствора.
10. Ионообменная адсорбция и ее особенности. Характеристика ионитов.
11. Физико-химические основы адсорбционной терапии, гемосорбции, применения в медицине ионитов.

ТЕМА № 12: «КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, СПОСОБЫ ОЧИСТКИ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. В настоящее время название этой науки не соответствует содержанию (греч. kolla – клей). Коллоидными или дисперсными системами являются многие биологические жидкости живого организма: кровь, плазма, лимфа, спинно-мозговая жидкость, моча и др. Кровь – это дисперсная система, в которой средой является плазма, дисперсной фазой являются эритроциты, лейкоциты, тромбоциты. Стабилизаторами, способствующими устойчивости крови, являются белки и макроионы, содержащиеся в плазме

крови, которые адсорбируются на поверхности эритроцитов и придают ей отрицательный заряд.

О состоянии организма можно судить по многим показателям этих жидкостей, и, прежде всего, крови. Наличие патологических процессов сопровождается изменением количества элементов крови (эритроцитов, лейкоцитов и др.), скорости оседания эритроцитов (СОЭ), свертываемости крови. Все эти свойства связаны с устойчивостью биологических жидкостей, поэтому изучение устойчивости коллоидных растворов очень важно в медицинской практике.

Вещества в коллоидно-дисперсном состоянии легче проникают через поры кожи, эффективнее действуют на организм. Поэтому в медицине широко применяются лекарственные вещества в виде дисперсных систем. Это суспензии, эмульсии, мази, кремы, аэрозоли. Терапевтическое действие коллоидных препаратов обусловлено тем, что они обеспечивают слабое, но продолжительное действие малых доз лекарственных веществ.

1. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы очень разнообразны. Их можно классифицировать по различным признакам. Известно **4 типа** классификации дисперсных систем.

I тип. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Три агрегатных состояния (**Т, Ж, Г**) позволяют выделить **9 типов** дисперсных систем, приведенных в таблице. Дисперсные системы обычно обозначают в виде дроби, в числителе которой находится дисперсная фаза, а в знаменателе – дисперсионная среда.

Таблица

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Дисперсная система	Название системы, примеры
---------------------	-----------------	--------------------	---------------------------

Т	Т	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, бетон, композиционные материалы.
	Ж	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, почвы, грунты.
	Г	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах.
Ж	Т	Т/Ж	Суспензии и золи: пульпы, взвеси, пасты, илы.
	Ж	Ж/Ж	Эмульсии: нефть, кремы, молоко.
	Г	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены.
Г	Т	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки
	Ж	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, облака.
	Г	Г/Г	Коллоидные системы отсутствуют, за исключением слоя земной атмосферы.

II тип. Все дисперсионные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно разделить на два класса:

- свободнодисперсные системы – дисперсная фаза подвижна;
- связнодисперсные системы – системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы не могут свободно передвигаться.

III тип. Все дисперсные системы можно классифицировать по дисперсности, т.е. по размеру частиц дисперсной фазы.

Свободнодисперсные системы делятся на:

- ультрамикрогетерогенные системы – размер частиц лежит в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} см (или от 1 до 100 нм);
- микрогетерогенные системы – размер частиц от 10^{-5} до 10^{-3} см (или от 0,1 до 10 мкм);
- грубодисперсные системы – размер частиц более 10^{-3} см (или более 10 мкм).

Ультрамикрогетерогенные системы называют истинно коллоидными или **золями**. Золи могут быть жидкими – **лиозоли** и газообразные – **аэрозоли**.

К микрогетерогенным системам относятся суспензии (Т/Ж), эмульсии (Ж/Ж), пены (Г/Ж), порошки (Т/Г).

Из грубодисперсных систем наиболее распространены системы Т/Г, например, песок, щебень, сахар и др.

IV тип. Классификация дисперсных систем по взаимодействию между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Эта классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой. Первоначально австрийский химик **Зигмонди** предложил классифицировать **лиозоли** по способности сухого остатка, полученного в результате осторожного выпаривания жидкости, растворяться в чистой дисперсионной среде.

Системы, сухой остаток которых не способен самопроизвольно диспергироваться в дисперсионной среде, называли необратимыми.

Обратимыми системами называли системы, сухой остаток которых при контакте со средой обычно сначала набухает, а затем самопроизвольно растворяется и снова образует коллоидную систему.

Немецкий физико-химик **Фрейндлих** высказал мнение, что **обратимость и необратимость коллоидной системы определяется взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.**

В обратимых коллоидах дисперсная фаза молекулярно взаимодействует с дисперсионной средой и поэтому способна в ней растворяться. Такие системы Фрейндлих назвал **лиофильными**. Примеры: золь крахмала, золь желатина.

В необратимых коллоидах дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой и растворяться в ней. Такие системы

Фрейндлих назвал **лиофобными**. Примеры: гидрозоль серы, гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, AgI .

2. Получение коллоидных систем

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. Под устойчивостью дисперсных систем понимают постоянство их свойств во времени: дисперсности, распределения по объёму частиц дисперсной фазы и межчастичного взаимодействия. По предложению Н.П. Пескова устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

- **седиментационная устойчивость** или устойчивость к осаждению частиц дисперсной фазы – характеризует способность частиц дисперсной системы сохранять равномерное распределение по всему объёму дисперсионной среды;
- **агрегативная устойчивость** или устойчивость к агрегации частиц дисперсной фазы.

По отношению к агрегации дисперсные системы могут быть устойчивы термодинамически и кинетически. **Термодинамически устойчивые дисперсные системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования одной из фаз – самопроизвольного образования гетерогенной свободнодисперсной системы.** По классификации П.А. Ребиндера, **системы, термодинамически устойчивые, образующиеся при самопроизвольном диспергировании, называются лиофильными.** Это обратимые системы. Например, гидрозоль крахмала, гидрозоль желатина, коллоидные растворы ПАВ.

Термодинамически неустойчивые дисперсные системы получили название лиофобных систем, они обладают различной кинетической устойчивостью к агрегации частиц. Например, гидрозоль серы, гидрозоль

гидроксида железа, гидрозоль иодида серебра. Лиофобные дисперсные системы не могут быть получены с помощью самопроизвольного диспергирования. Для их получения требуется затрата работы. Это необратимые системы.

Большинство дисперсных систем обладает избытком поверхностной энергии, и поэтому в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц, происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. Эти процессы протекают именно в **агрегативно неустойчивых лиофобных дисперсных системах**.

Укрупнение частиц может идти двумя путями:

- **изотермическая перегонка** – перенос вещества от мелких частиц к крупным, т.к. химический потенциал последних меньше. В результате мелкие частицы растворяются (испаряются), а крупные растут;
- **коагуляция** – слипание (слияние) частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты. Это наиболее характерный и общий для дисперсных систем способ укрупнения частиц, приводящий к потере агрегативной устойчивости.

Лиофобные дисперсные системы получают **методом диспергирования и методом конденсации**.

Под **диспергированием** понимают **дробление и измельчение**. При диспергировании под действием внешних сил конденсированное вещество сначала претерпевает объёмное деформирование, и только после этого при определенном усилии оно разрушается.

При дроблении и измельчении материалы разрушаются вначале в местах прочностных дефектов (макро- и микротрещины). Поэтому по мере измельчения прочность частиц растёт, что приводит к большему расходу энергии на дальнейшее их диспергирование.

Разрушение материалов может быть облегчено при использовании **эффекта Ребиндера** – адсорбционного понижения прочности твердых тел. Этот эффект заключается в уменьшении поверхностной энергии **за счет адсорбции вводимых в систему поверхностно-активных веществ (ПАВ)**, в результате чего облегчается деформирование и разрушение твердого тела. Для эффекта Ребиндера характерны малые количества ПАВ. Добавки ПАВ, смачивающие материал, помогают проникнуть среде в места дефектов и с помощью капиллярных сил также облегчают разрушение твердого тела. ПАВ не только помогают разрушить материал, но и стабилизируют дисперсное состояние, т.к. покрывая поверхность частиц, они уменьшают возможность обратного их слипания. Всё это способствует достижению высокодисперсного состояния.

Для получения дисперсных систем методом диспергирования широко используют механические аппараты: дробилки, мельницы, жернова, ступки, краскотерки, вальцы, встряхиватели. Используют также и ультразвуковой метод.

Существует так называемое **химическое диспергирование – пептизация**. Пептизация – это диспергирование свежеполученных осадков при действии специальных веществ, называемых пептизаторами.

Однако методы диспергирования не могут быть использованы для получения дисперсных систем с максимальной дисперсностью, т.е. с размерами частиц 1-100 нм. Такие системы могут быть получены только с помощью **конденсационных методов**.

Конденсация – это образование гетерогенной дисперсной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в **агрегаты**. Конденсационные методы основаны на образовании новой фазы в условиях пересыщенного состояния вещества в газовой или жидкой среде.

Конденсация может быть физической и химической. Физическая конденсация происходит при понижении температуры газовой среды, содержащей пары различных веществ (так образуются облака, туманы). К процессам физической конденсации относят и **метод замены растворителя**. Если спиртовые растворы серы, фосфора, канифоли влить в воду, то раствор становится пересыщенным, происходит конденсация, и образуются частицы дисперсной фазы. Так получают гидрозоли серы, фосфора, канифоли и других веществ.

Химическая конденсация связана с протеканием химической реакции с образованием другой фазы. Часто используют реакции гидролиза, обмена, окисления-восстановления в водных растворах, протекающие с образованием малорастворимых соединений. При этом необходимо для получения золь использовать разбавленные исходные растворы реагентов.

3. Очистка коллоидно-дисперсных систем

Коллоидные растворы могут содержать различные примеси растворенных низкомолекулярных веществ и грубодисперсных частиц. Для **очистки коллоидных растворов** от примесей используют следующие методы:

1) **фильтрация** через обычные бумажные фильтры; коллоидные растворы проходят через их поры, а примеси грубодисперсных частиц задерживаются фильтром;

2) **диализ** – удаление низкомолекулярных соединений с помощью мембран, пропускающих молекулы и ионы малого размера и задерживающих коллоидные частицы и макромолекулы большого размера; малые молекулы и ионы диффундируют через мембрану в непрерывно заменяемый растворитель и удаляются от диализируемого коллоидного раствора;

3) **электродиализ** – это диализ под действием электрического поля для

ускорения процесса очистки;

4) **ультрафильтрация** – продавливание разделяемой смеси под давлением через фильтры с узкими порами, пропускающими только молекулы и ионы низкомолекулярных веществ.

Условием получения устойчивого коллоидного раствора является наличие в нем стабилизатора. В качестве стабилизатора может быть избыток одного из реагентов, используемых для получения вещества дисперсной фазы, ПАВ, высокомолекулярные соединения (ВМС), например, белки и полисахариды.

Диализ используется для **детоксикации организма** при заболеваниях почек и острых отравлениях. На принципе гемодиализа основано действие аппарата «Искусственная почка», в котором используются синтетические полисульфоновые мембраны. На том же физико-химическом механизме основан и метод перитонеального диализа, который применяется при острых отравлениях.

4. Строение коллоидных частиц

В лиофобных коллоидных растворах содержатся особые частицы – **мицеллы**. Они представляют собой микрокристалл дисперсной фазы, окруженный сольватированными ионами стабилизатора.

Рассмотрим образование мицеллы коллоидного раствора хлорида серебра при взаимодействии водных растворов нитрата серебра и хлорида калия. Если в избытке взят хлорид калия, то реакция протекает по уравнению:



На образующихся микрокристаллах труднорастворимого в воде хлорида серебра (**агрегат**) в соответствии с правилом Панета–Фаянса избирательно адсорбируются анионы Cl^- , препятствуя слипанию микрокристаллов в более крупные образования. Адсорбированные анионы придают поверхности агрегата

отрицательный заряд, поэтому они называются **потенциалопределяющими ионами**. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**.

Вблизи заряженной поверхности ядра за счет сил электростатического притяжения находятся противоположно заряженные ионы (**противоионы**) – катионы K^+ . Часть противоионов K^+ находится в непосредственной близости от ядра, образуя вместе с потенциалопределяющими ионами **адсорбционный слой**. Агрегат вместе с адсорбционным слоем составляют **гранулу**, заряд которой обусловлен зарядом потенциалопределяющих ионов. Другая часть ионов K^+ находится в растворе в состоянии диффузии и образует **диффузный слой**. Гранула вместе с окружающим ее диффузным слоем противоионов составляет **мицеллу**. В отличие от гранулы мицелла не имеет заряда и четких границ.

Таким образом, строение образовавшейся мицеллы можно представить следующей схемой (рис. 17):

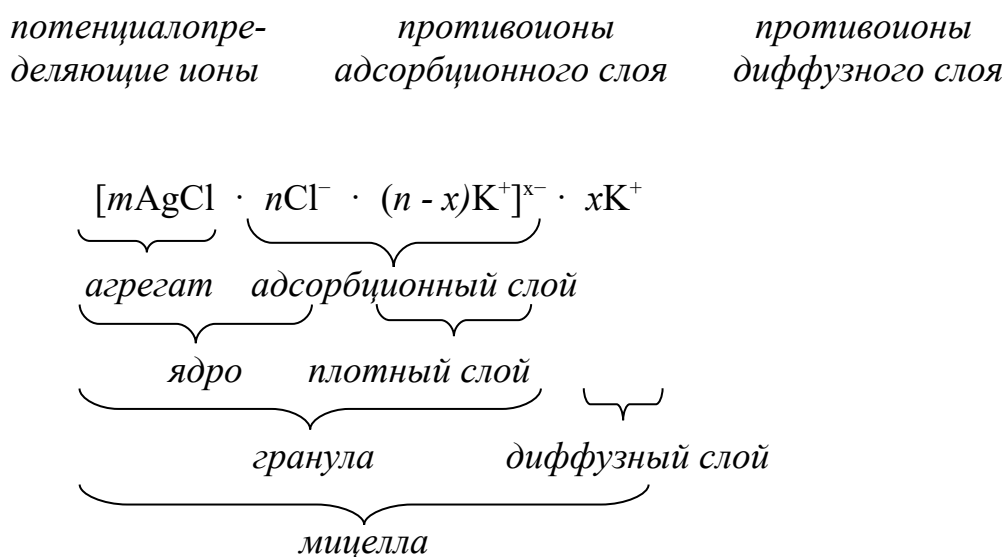
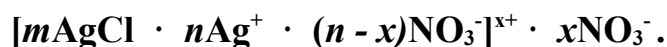


Рис. 17. Схема образования мицеллы золя хлорида серебра

Граница между твердой фазой (ядром) и жидкой фазой (противоионами)

называется **межфазной границей**. Граница между гранулой и диффузным слоем называется **границей скольжения**, т.к. при наложении внешнего электрического поля на коллоидный раствор гранула и ионы диффузного слоя, имея разный по знаку заряд, начинают перемещаться к противоположно заряженным электродам.

Если реакцию между AgNO_3 и KCl проводить в избытке нитрата серебра, то строение мицеллы изменится:



В роли потенциалопределяющих ионов выступают катионы Ag^+ , которые определяют положительный заряд гранулы. Противоионами будут анионы NO_3^- .

5. Электрические свойства дисперсных систем. Электрокинетические явления

Во всех случаях формирования мицеллы поверхность твердого ядра и прилегающий слой жидкой фазы приобретают противоположные заряды, т.е. образуется **двойной электрический слой (ДЭС)** на границе раздела фаз (рис.18).

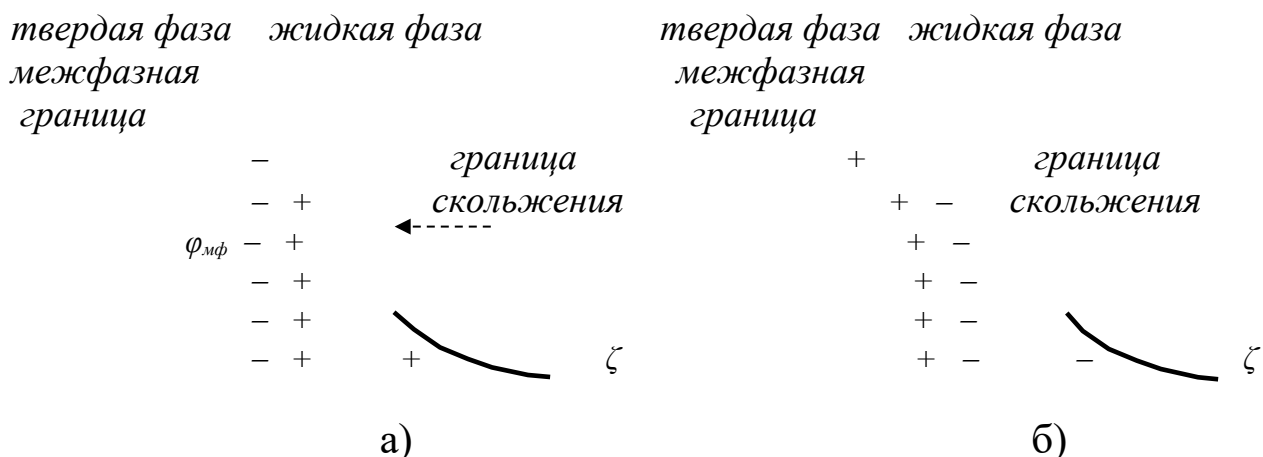


Рис. 18. Строение двойного электрического слоя мицеллы коллоидного раствора хлорида серебра, полученного при избытке KCl (а) или при избытке AgNO_3 (б).

Со стороны жидкой фазы ДЭС включает адсорбционный (плотный) слой противоионов, в котором заряд снижается довольно резко по линейной зависимости, и диффузный слой противоионов, где уменьшение заряда происходит по экспоненциальной зависимости. В ДЭС мицеллы различают два потенциала: **межфазный потенциал $\phi_{мф}$** на границе раздела между твердой и жидкой фазами и **электрокинетический потенциал ζ (дзета-потенциал)** на границе скольжения между адсорбционной и диффузной частями противоионов. Значение межфазного потенциала определяется природой твердой фазы, зарядом и концентрацией потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на ней. Величина **ζ -потенциала** зависит от толщины диффузного слоя. Чем больше заряд и концентрация противоионов, тем больше их находится в плотном адсорбционном слое и тем меньше в диффузном, следовательно, тем меньше ζ -потенциал. Значение электрокинетического потенциала определяет устойчивость коллоидных частиц к процессам, вызывающим их укрупнение. Мицеллы, образующие стабильные коллоидные растворы, имеют относительно высокое значение электрокинетического потенциала (50 - 70 мВ).

При введении в коллоидную систему электролитов в строении ДЭС происходят изменения, что сказывается на величине электрокинетического потенциала и устойчивости дисперсной системы. При увеличении концентрации индифферентного электролита, например KNO_3 , катионы K^+ будут переходить из диффузного слоя в адсорбционный, поэтому диффузный слой будет сжиматься до адсорбционного за счет отталкивания одноименно заряженных ионов, что приведет к снижению электрокинетического потенциала и устойчивости коллоидной системы.

Разбавление дисперсной системы и увеличение температуры приведет к

утолщению двойного электрического слоя и увеличению ζ -потенциала.

Так как составные части коллоидного раствора электрически заряжены, при наложении внешнего постоянного электрического поля можно наблюдать перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга.

Впервые эти явления наблюдал Ф.Ф. Рейсс. Схема его опыта показана на рис. 19. Вставив в слой влажной глины две стеклянные трубки, наполненные кварцевым песком и водой, он опустил в трубки электроды, подключенные к источнику постоянного электрического тока. Через некоторое время уровень воды в анодном пространстве понизился, а в катодном - повысился, что указывает на перемещение дисперсионной среды в направлении одного из электродов. Одновременно вода в анодном пространстве мутнела вследствие появления суспензии глины, значит, частицы дисперсной фазы также перемещались, но в противоположном направлении.

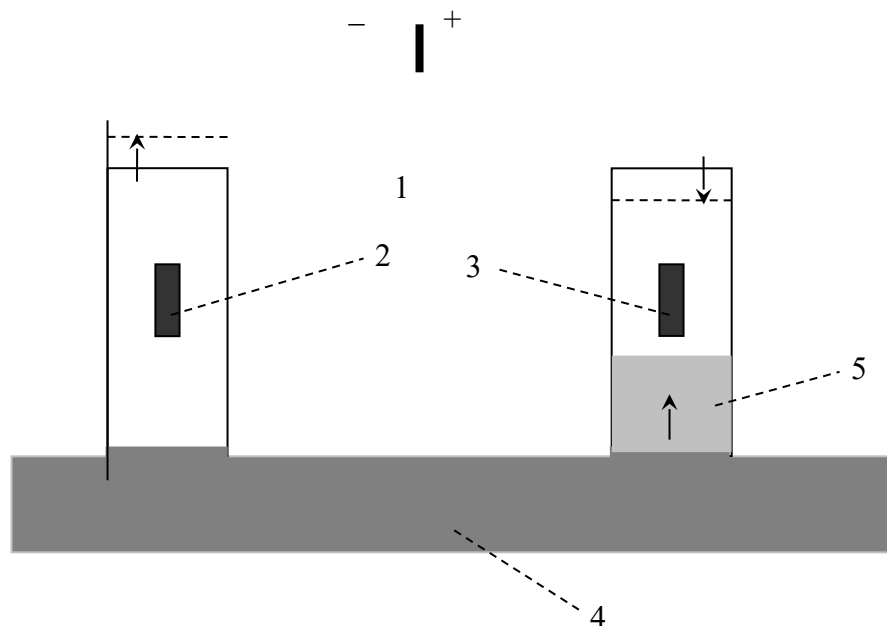


Рис. 19. Схема опыта Рейсса:

1 - стеклянные трубки, заполненные водой; 2 - катод; 3 - анод;

4 -влажная глина; 5 - коллоидные частицы глины.

Движение коллоидных частиц в электрическом поле называется *электрофорезом*, а движение жидкости - *электроосмосом*.

Скорость движения частиц при электрофорезе можно рассчитать по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$u_0 = (\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E \cdot \zeta) / \eta,$$

где u_0 – линейная скорость движения частиц;

E – напряженность электрического поля;

ϵ_0 – электрическая постоянная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость;

η – вязкость коллоидного раствора.

Отношение скорости движения частицы к напряженности электрического поля называется электрофоретической подвижностью коллоидных частиц $u_{эф}$:

$$u_{эф} = u_0 / E.$$

Электрокинетический потенциал можно рассчитать по формуле:

$$\zeta = (u_0 \cdot \eta) / (\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E) = u_{эф} \cdot \eta / \epsilon_0 \cdot \epsilon.$$

При макроэлектрофорезе (или просто электрофорезе) определяют скорость перемещения границы раздела золь – контактная жидкость, в качестве которой используется либо дисперсионная среда золя, либо раствор электролита, электропроводность которого равна электропроводности золя.

Определив сдвиг a границы раздела золь – контактная жидкость за время τ , рассчитывают электрофоретическую подвижность:

$$u_{эф.} = \frac{a}{\tau \cdot E} = \frac{a \cdot L}{\tau \cdot V},$$

где E – напряженность электрического поля;

L – расстояние между электродами;

V – приложенная разность потенциалов.

При пропускании тока через ткани живых организмов также наблюдаются электрофорез и электроосмос. Эти явления широко применяются в медико-биологических исследованиях: при диагностике заболеваний, разделении аминокислот, нуклеиновых кислот, антибиотиков, ферментов, антител и др.

Позднее были обнаружены и обратные явления – **возникновение разности электрических потенциалов** при перемещении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы или, наоборот, при перемещении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды. Возникающие потенциалы получили названия **потенциала течения** и **потенциала оседания (седиментации)** соответственно. Потенциалы течения и оседания представляют собой один из механизмов возникновения биотоков при проталкивании крови по сосудам. В частности, один из пиков электрокардиограммы (так называемый зубец Q) обусловлен течением крови в коронарной системе.

6. Устойчивость лиофобных коллоидных растворов

Леофобные коллоидные растворы представляют собой термодинамически неустойчивые системы, в которых проявляется тенденция к снижению поверхностной энергии Гиббса за счет укрупнения частиц и уменьшения суммарной поверхности раздела фаз. Слипание коллоидных частиц приводит к увеличению их массы, в результате чего более крупные частицы под действием силы тяжести оседают на дно (седиментируют).

Способность дисперсной системы сохранять во времени свое состояние и свойства характеризует устойчивость дисперсной системы.

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов с ионным стабилизатором обусловлена наличием на поверхности частиц диффузной ионной атмосферы, которая препятствует их слипанию. Агрегативная

устойчивость – результат взаимодействия двух противоположно направленных сил, которые одновременно действуют на сближающиеся коллоидные частицы: Ван-дер-Ваальсовых сил межмолекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания, возникающих между одноименно заряженными частицами. При значительной протяженности диффузной части мицеллы преобладают силы отталкивания, возникающие между одноименно заряженными противоионами. При малой толщине диффузного слоя частицы сближаются на расстояния, при которых молекулярное притяжение сильнее, что приводит к их агрегации (слипанию).

Таким образом, агрегативная устойчивость коллоидных систем зависит от условий формирования мицеллы – заряда твердой фазы, толщины и заряда диффузного слоя. Она тем больше, чем выше заряд твердой фазы (межфазный потенциал), чем больше толщина диффузного слоя и чем больше значение ζ -потенциала. Коллоидные растворы с ионным стабилизатором устойчивы, если ζ -потенциал превышает 50 мВ, относительно устойчивы при $30 < \zeta < 50$ мВ и неустойчивы при $\zeta < 30$ мВ.

Потеря агрегативной устойчивости приводит к слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов; этот процесс называется коагуляцией. Следствием коагуляции является потеря седиментационной устойчивости: укрупненные частицы оседают под действием возросшей силы тяжести. Согласно теории кинетики коагуляции, различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой коагуляции все столкновения частиц приводят к слипанию частиц. При медленной коагуляции вследствие того, что на поверхности коллоидных частиц частично сохранился двойной электрический слой или сольватная оболочка из молекул ПАВ или ВМС, слипание частиц происходит лишь в результате особо удачных сближений.

Примером коагуляции коллоидной системы служит процесс свертывания крови. Ему способствует наличие в крови катионов кальция, поэтому для длительного хранения крови, предназначенной для консервирования, эти ионы удаляют из крови различными физико-химическими методами.

Коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др. Наибольшее практическое значение имеет **коагуляция под действием электролитов.**

Согласно правилу Шульце - Гарди, коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, имеющие знак заряда, противоположный заряду гранул, причем их действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Для количественной оценки коагулирующей способности электролитов введено понятие порога коагуляции, т.е. минимальной концентрации электролита, достижение которой вызывает начало коагуляции, заметное по помутнению раствора или изменению его окраски.

Порог коагуляции $C_{\text{пор}}$ в моль/л можно рассчитать по формуле:

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{кр}} + V_{\text{эл}}}$$

где $C_{\text{эл}}$ - исходная концентрация раствора электролита, моль/л; $V_{\text{эл}}$ - добавленный объем раствора электролита, вызвавший начало коагуляции; $V_{\text{кр}}$ - исходный объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей способностью КС:**

$$КС = 1/C_{\text{пор}}.$$

Коагулирующая способность иона-коагулянта пропорциональна его заряду в шестой степени. Например, коагуляцию золя AgCl , полученного в избытке Cl^- -ионов и имеющего отрицательно заряженные гранулы, вызовут положительно заряженные ионы, причем при добавлении к этому золю растворов NaCl , CaCl_2 или AlCl_3 коагулирующее действие катионов Na^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} будет находиться в приблизительном соотношении $1^6 : 2^6 : 3^6 \approx 1 : 64 : 729$. Иными словами, для коагуляции потребуется добавить гораздо меньшее количество раствора AlCl_3 , чем раствора CaCl_2 и тем более раствора NaCl . Если золь AgCl был образован в избытке потенциалопределяющих катионов Ag^+ и имеет свойственный им положительный заряд гранулы, то коагуляцию такого золя вызовут анионы. При этом наиболее эффективным коагулянтом в ряду $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$ будет анион с наибольшим зарядом, поскольку $\text{K}(\text{Cl})^- : \text{K}(\text{SO}_4^{2-})^- : \text{K}(\text{PO}_4^{3-})^- \approx 1 : 64 : 729$.

Влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении электролитов в живые организмы. Например, физиологический раствор NaCl (0,9%) нельзя заменить изотоническим раствором MgSO_4 , поскольку двухзарядные ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} обладают значительно большим коагулирующим действием, чем однозарядные ионы Na^+ и Cl^- . При инъекциях электролитов в мышечную ткань следует вводить их постепенно, чтобы не вызвать локального превышения порога коагуляции, которое приведет к коагуляции биосубстратов.

Коагуляцию можно также вызвать, действуя **смесью электролитов**. При этом существует три возможных варианта взаимодействия между электролитами-коагулянтами:

1) **аддитивное действие** – суммирование коагулирующего действия **ионов**; так, смесь солей KCl и NaNO_3 , не взаимодействующих друг с другом,

проявляет аддитивное действие по отношению к коллоидам с гранулами, заряженными как положительно, так и отрицательно;

2) **антагонизм** – **ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого**; например, добавка Na_2SO_4 ослабляет коагулирующее действие катионов Ba^{2+} из-за того, что в растворе протекает реакция $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$, приводящая к снижению концентрации этих катионов;

3) **синергизм** – **усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого**; например, коагулирующее действие FeCl_3 и KSCN в отношении коллоидов с положительно заряженными гранулами (коагулянты – однозарядные анионы) резко возрастает при их совместном присутствии, поскольку в результате реакции $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ образуется трехзарядный комплексный анион, проявляющий очень высокую коагулирующую способность.

При смешении двух коллоидных растворов, содержащих частицы с противоположными зарядами гранул происходит **взаимная коагуляция** – слипание разноименно заряженных гранул в крупные агрегаты. При этом коагуляция происходит тем полнее, чем полнее нейтрализуются заряды гранул.

Свежеполученный при коагуляции осадок можно вернуть в коллоидное состояние. **Процесс, обратный коагуляции – превращение осадка в устойчивый коллоидный раствор, называется пептизацией.** Пептизации способствует промывание осадка чистым растворителем, вымывающим из системы ионы-коагулянты, и добавление электролита-пептизатора, содержащего ионы, способные, адсорбируясь на поверхности частиц осадка, восстановить ионные атмосферы вокруг них и перевести их в коллоидное состояние. Пептизация усиливается при перемешивании и нагревании.

Процесс пептизации лежит в основе лечения многих заболеваний: рассасывания атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, почечных и печеночных камней. Однако застарелые тромбы и уплотнившиеся камни практически не пептизируются.

Устойчивость коллоидных растворов можно повысить добавлением к ним некоторых высокомолекулярных соединений. Это явление получило название **коллоидной защиты**. Защитное действие ВМС объясняется тем, что они адсорбируются на поверхности коллоидных частиц. При этом гидрофобные участки их структур (углеводородные радикалы) обращены к частицам дисперсной фазы, а гидрофильные фрагменты (полярные группы) обращены наружу, к воде. Вокруг мицеллы образуется дополнительная оболочка из макромолекул ВМС и их собственных гидратных оболочек, которая препятствует сближению коллоидных частиц.

По отношению к водным коллоидным растворам защитным действием обладают растворимые в воде белки, полисахариды, пектины. Белки препятствуют выпадению в осадок малорастворимых холестерина и солей кальция на стенках кровеносных сосудов, образованию камней в мочевыводящих и желчепроводящих путях. В фармации защитные свойства ВМС используются для повышения устойчивости лекарственных препаратов, находящихся в коллоидном состоянии.

Для обеспечения коллоидной защиты необходимо создать достаточно высокую концентрацию ВМС, обеспечивающую образование мономолекулярной защитной оболочки вокруг мицеллы. Введение небольшого количества ВМС может привести к обратному эффекту: макромолекулы взаимодействуют одновременно с несколькими коллоидными частицами, связывая их с образованием рыхлых хлопьев. **Агрегирование частиц дисперсной фазы в лиофобных коллоидных растворах под действием**

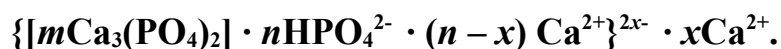
небольших количеств ВМС называется флокуляцией.

На явлении флокуляции основан метод очистки природных и питьевых вод. В качестве флокулянта используется хорошо растворимый в воде синтетический полимер – полиакриламид.

7. Мицеллярное строение слюны

Согласно современным представлениям, слюну также можно представить как биологическую жидкость, состоящую из мицелл, окруженных плотными структурированными водно-белковыми оболочками. Отдельные шарообразные мицеллы, тесно соприкасаясь, взаимно отталкиваются и тем поддерживают друг друга в растворе.

Основу слюны составляют мицеллы фосфата кальция. Роль потенциалопределяющих ионов выполняют гидрофосфат-анионы, противоионами служат катионы кальция. Состав мицелл можно представить следующей схемой:



На поверхности коллоидных частиц слюны адсорбируются высокомолекулярные соединения – белки альбумины, муцины и др. Они создают на поверхности коллоидных мицелл барьер, не позволяющий им сближаться и объединяться в более крупные агрегаты. Благодаря такой защите слюна как коллоидный раствор сохраняет устойчивость даже в условиях высоких концентраций ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} , значительно превышающих ПР фосфата кальция.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

ПОЛУЧЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: получение лиофобных коллоидных растворов методами физической и химической конденсации и методом пептизации. Получение лиофильных коллоидных растворов методом самопроизвольного диспергирования. Изучение коагуляции гидрозоля гидроксида железа (III) электролитами.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

1. Плитка электрическая.
2. Стаканы стеклянные вместимостью 50 мл.
3. Пипетки капельные.
4. Штатив с пробирками цилиндрическими вместимостью 25 мл.
5. Штатив с пробирками градуированными.
6. Штатив с пробирками цилиндрическими вместимостью 10 мл.
7. Цилиндр мерный стеклянный с притертой пробкой вместимостью 20 мл.
8. Цилиндр мерный стеклянный с притертой пробкой вместимостью 100 мл.
9. Медное проволочное кольцо диаметром 2-3 см.
10. Промывалка с дистиллированной водой.

РЕАКТИВЫ:

1. Насыщенный раствор серы в воде.
2. Хлорид железа (III) (конц. и 2 %).
3. Нитрат серебра (0,01 М).
4. Иодид калия (0,01 М).
5. Тиосульфат натрия (0,1 М).
6. Серная кислота (1 М).

7. Гидроксид аммония (2М).
8. Хлорид алюминия (1 %).
9. Крахмал.
10. Желатин, предварительно набухший в воде.
11. Бензол.
12. 2 % раствор олеата натрия (мыла хозяйственного).
13. Шампунь или жидкое мыло.
14. Хлорид калия (0,1 М).
15. Сульфат калия (0,01 М).
16. Гексацианоферрат (III) калия.

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ

1.1. Получение гидрозоля серы методом физической конденсации

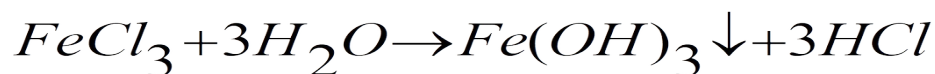
В пробирке к 2-3 мл дистиллированной воды прибавляют по каплям насыщенный раствор серы в этиловом спирте при взбалтывании. Наблюдают образование синевато-белого опалесцирующего золя. Опалесценция – это оптическое явление, наблюдаемое в коллоидных растворах, связанное с рассеянием света частицами дисперсной фазы.

1.2. Метод химической конденсации

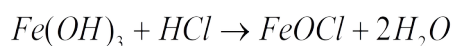
1.2.1. Получение золя гидроксида железа (III) реакцией гидролиза

В стакане 20-30 мл дистиллированной воды нагревают до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавляют концентрированный раствор FeCl_3 . Наблюдают образование коллоидного раствора гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

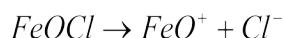
интенсивно красно–коричневого цвета. Реакция получения $Fe(OH)_3$ идет по схеме:



Поверхностные молекулы агрегата $Fe(OH)_3$ вступают в химическое взаимодействие с молекулами HCl :



Молекулы $FeOCl$ диссоциируют:



Частица $Fe(OH)_3$ адсорбирует на своей поверхности ионы FeO^+ – потенциалопределяющие ионы, а противоионы Cl^- входят и в адсорбционный слой, и в диффузный. Строение мицеллы золя $Fe(OH)_3$ схематично можно изобразить:

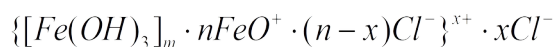
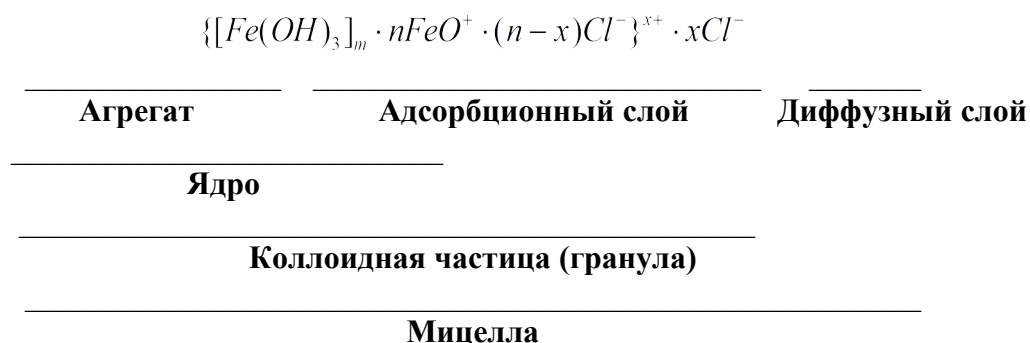


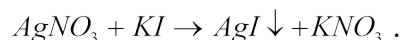
Схема строения мицеллы золя гидроксида железа:



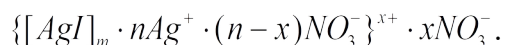
Сделать вывод о заряде частицы $Fe(OH)_3$.

1.2.2. Получение золя иодида серебра реакцией двойного обмена

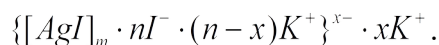
Реакция образования иодида серебра:



а) В пробирке к 2-3 мл 0,01 М раствора $AgNO_3$ прибавляют при взбалтывании 1-2 капли 0,01 М раствора KI. Наблюдают образование желтоватого цвета опалесцирующего золя AgI . Частицы золя заряжены положительно, т.к. при избытке в дисперсной системе $AgNO_3$ избирательно адсорбируют ионы Ag^+ :

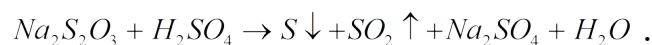


б) В пробирке к 2-3 мл 0,01 М раствора KI прибавляют при взбалтывании 1-2 капли 0,01 М раствора $AgNO_3$. Наблюдают образование золя AgI . Частицы золя заряжены в этом случае отрицательно, т.к. при избытке в дисперсной системе KI избирательно адсорбируют ионы I^- :



1.2.3. Получение гидрозоля серы реакцией окисления-восстановления

К 2-3 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия добавляют 1-2 мл 1 М раствора серной кислоты. Через 1-2 минуты наблюдают образование молочно-белого золя серы в соответствии с реакцией:



ОПЫТ 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

2.1. Получение золя гидроксида железа путем адсорбционной пептизации

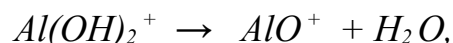
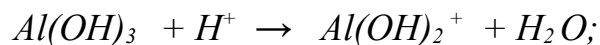
В пробирке к 2-3 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$ прибавляют 2-3 мл 2 М раствора NH_4OH . Осадок $Fe(OH)_3$ промывают дистиллированной водой и пептизируют 2%-ным раствором $FeCl_3$. Для этого в пробирку с 2-3 мл раствора

FeCl_3 прибавляют небольшими порциями при взбалтывании осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Наблюдают диспергирование осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за счет адсорбции на его поверхности ионов Fe^{3+} и образование коричнево-красного золя. Написать уравнение реакции образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и составить формулу мицеллы полученного золя.

2.2. Получение золя гидроксида алюминия путем диссолюционной (химической) пептизации соляной кислотой

В пробирке к 2-3 мл 1%-ного раствора AlCl_3 прибавляют 2-3 мл 2 М раствора NH_4OH . Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ промывают дистиллированной водой, переносят в стаканчик, прибавляют 10-15 мл воды и нагревают до кипения. Затем прибавляют несколько капель 0,1 М раствора HCl в качестве пептизатора. Наблюдают образование золя $\text{Al}(\text{OH})_3$.

При химической пептизации происходит химическая реакция HCl с частью осадка:



а затем адсорбция ионов пептизатора AlO^+ на частицах осадка.

Написать уравнение реакции образования осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Составить формулу мицеллы полученного золя.

Процесс пептизации ускоряют повышением температуры и перемешиванием. Пептизацию можно проводить растворами ПАВ или растворами ВМС.

ОПЫТ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ

3.1. Получение золя крахмала

В стакане 0,2-0,3 г крахмала смешивают с 10-15 мл дистиллированной воды. Предварительно в стакане нагревают 20-30 мл воды до кипения. Смесь

крахмала с водой выливают в стакан с кипящей водой и перемешивают. Получают опалесцирующий гидрозоль крахмала.

3.2. Получение золя желатина

В стакане 0,2-0,3 г желатина перемешивают с 20-30 мл дистиллированной воды и оставляют на 1-2 часа для набухания. Затем добавляют еще 20-30 мл воды, и смесь нагревают при перемешивании до полного растворения набухшего желатина. Получают гидрозоль желатина.

ОПЫТ 4. ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

4.1. Получение эмульсии бензола в воде и определение ее типа

В мерный цилиндр с пробкой вместимостью 20 мл наливают 5 мл воды и добавляют 1 мл бензола, энергично взбалтывают и дают постоять. Эмульсия не образуется – быстро наступает расслоение жидкости. Затем добавляют 1 мл 2%-ного раствора мыла в этиловом спирте и энергично взбалтывают. Образуется эмульсия бензола в воде, стабилизированная эмульгатором олеатом натрия $C_{17}H_{33}COONa$ с высоким числом ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс). Определяют тип этой эмульсии с помощью трех методов:

- а) метода разбавления;
- б) метода нанесения капли на фильтровальную бумагу;
- в) метода окрашивания.

4.2. Получение обратной эмульсии бензола в воде

Для проведения обращения фаз эмульсии к 5 мл полученной прямой эмульсии бензола в воде прибавляют 5 мл 0,5 М раствора $MgCl_2$ и энергично взбалтывают. Наблюдают образование обратной эмульсии и определяют ее тип тремя методами.

При добавлении раствора $MgCl_2$ образуется эмульгатор олеат магния $(C_{17}H_{33}COO)_2Mg$, обладающий низким числом ГЛБ и стабилизирующий обратную эмульсию. Написать уравнение реакции обращения фаз эмульсии.

Составить схемы механизма стабилизации эмульсий прямого (м/в) и обратного (в/м) типов с помощью ПАВ.

ОПЫТ 5. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

В мерный цилиндр вместимостью 100 мл наливают 10 мл воды и 1 мл шампуня или жидкого мыла. Встряхивают эту смесь в течение 15 с и сразу же включают секундомер, одновременно отмечая объем образовавшейся пены. Наблюдают изменение объема пены во времени в течение 3-5 минут.

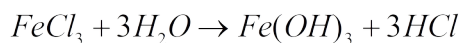
Рассчитывают кратность пены в момент ее образования. Кратность пены – это отношение объема пены к объему жидкости, из которой она получена.

Содержимое цилиндра переносят в стакан и определяют время жизни пены. Для этого в раствор погружают медное проволочное кольцо. Кольцо осторожно вынимают из жидкости и по секундомеру отмечают время с момента образования пленки до ее разрушения. Измерение повторяют 2 раза и вычисляют среднее значение величины времени жизни пены.

Составить схему механизма стабилизации пен с помощью ПАВ.

ОПЫТ 6. ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ $Fe(OH)_3$ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Получают гидрозоль гидроксида железа $Fe(OH)_3$ методом конденсации с помощью реакции гидролиза хлорида железа при температуре $100^\circ C$:



Образовавшийся золь красно-коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры. В 12 чистых больших пробирках наливают по 5 мл золя

гидроксида железа, воду и растворы электролитов: 1 М раствор KCl, 0,01 М раствор K₂SO₄ и 0,001 М раствор K₃[Fe(CN)₆] в объемах, указанных в табл. 15.

Таблица 15

Содержимое пробирок хорошо перемешивают. Через 20 минут отмечают, в каких пробирках наблюдается коагуляция, и визуально оценивают ее протекание (слабое помутнение, помутнение, выпадение осадка). Наблюдения вносят в таблицу.

Рассчитывают порог коагуляции для каждого из электролитов C_K в моль/л по формуле:

$$C_K = \frac{C_{эл.} \cdot V_K}{V},$$

где $C_{эл.}$ – концентрация введенного электролита, моль/л;

V_K – пороговый объем электролита, при котором протекает коагуляция, мл;

V – общий объем золя, мл.

Делают вывод о коагулирующей способности исследуемых ионов электролитов в соответствии с правилом Шульце-Гарди.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Привести уравнения реакций, протекающих в процессах образования дисперсных систем.
3. Составить формулы мицелл полученных лиофобных золей.
4. Привести описание методов определения типа эмульсии.
5. Составить схемы механизма стабилизации эмульсий прямого (м/в) и обратного (в/м) типов с помощью ПАВ.
6. Составить схему механизма стабилизации пен с помощью ПАВ.
7. Вычислить пороги коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ электролитами и сделать вывод о справедливости правила Шульце-Гарди.
8. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем в соответствии с классификацией Пескова. В чем заключается различие между лиофильными и лиофобными коллоидными системами?
2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в этих системах?
3. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.
4. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?
5. Как классифицируют эмульсии?
6. Какие вещества используют в качестве стабилизаторов прямых и обратных

эмульсий?

7. При рассмотрении эмульсий в/м и м/в трудно определить, какая из двух жидкостей является дисперсной фазой. Каким методом можно это сделать?
8. Как осуществить обращение фаз эмульсий?
9. В чем заключается механизм стабилизации пен с помощью ПАВ?
10. Какими параметрами характеризуют устойчивость пен?
11. Какое практическое значение имеют эмульсии и пены?
12. Какой процесс называют коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию?
13. Какой ион вызывает коагуляцию лиофобного золя?
14. Как влияет заряд коагулирующего иона на порог коагуляции? Сформулируйте правило Шульце-Гарди для коагуляции зольных электролитами.
15. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Структура дисперсных систем. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Степень дисперсности.
2. Классификация дисперсных систем (IV типа):
 - по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды;
 - по подвижности дисперсной фазы;
 - по степени дисперсности;
 - по силе межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

3. Методы получения коллоидных растворов: конденсация (физическая и химическая), диспергирование, пептизация. Эффект Ребиндера.
4. Методы очистки коллоидных растворов: диализ, электродиализ, ультрафильтрация.
5. Природа электрических явлений в дисперсных системах.
6. Образование и строение двойного электрического слоя на поверхности частиц дисперсной фазы.
7. Строение частиц дисперсной фазы лиофобных мицеллярных коллоидных систем: агрегат, ядро, коллоидная частица (гранула), мицелла, заряд коллоидной частицы.
8. Электрокинетические явления в дисперсных системах: электрофорез и электроосмос, потенциал течения и потенциал седиментации.
9. Электрокинетический потенциал коллоидной частицы.
10. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для расчета электрокинетического потенциала. Электрофоретическая подвижность.
11. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Явление перезарядки коллоидных частиц.
12. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов.
13. Агрегация и седиментация частиц дисперсной фазы.
14. Коагуляция и факторы, её вызывающие. Медленная и быстрая коагуляция.
15. Порог коагуляции и его определение. Правило Шульце-Гарди.
16. Коагуляция зольей смесями электролитов: аддитивность, антагонизм, синергизм. Взаимная коагуляция. Пептизация.
17. Мицеллярное строение слюны.

Выполнить упражнения:

1. Напишите формулы мицелл и укажите их строение:

- AgBr в растворе KBr ;
 - BaCO_3 в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
 - CaCO_3 в растворе CaCl_2 ;
 - $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
2. Составьте формулу мицеллы золя AgCl , полученной при взаимодействии равных объемов 0,01М раствора AgNO_3 и 0,05 М раствора NaCl . Укажите, какой ион будет оказывать наибольшее коагулирующее действие в данном золе.
 3. Составьте формулу мицеллы золя, полученного в результате реакции обмена при сливании 14 мл 0,007 моль/л раствора ZnSO_4 и 6 мл 0,004 моль/л раствора NaOH .
 4. Золь бромида серебра получен смешиванием 40 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,004 моль/л и 10 мл раствора бромида калия с концентрацией 0,008 моль/л. Приведите схему строения мицеллы золя бромида серебра. К какому электроду гранулы образованного золя будут двигаться при электрофорезе?
 5. Коагуляция гидрозоль гидроксидов железа (III) объемом 20 мл произошла при добавлении к нему раствора сульфата натрия объемом 2 мл с концентрацией 0,005 моль/л. Вычислить порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.

ТЕМА № 13: «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС) И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов а. е. м. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии могут достигать 1000 нм, т.е. соизмеримы с размерами частиц в коллоидных растворах и в микрогетерогенных системах. Температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения, поэтому они существуют только в жидком или твердом состоянии. Большой молекулярной массой и гибкостью цепей макромолекул объясняются специфические свойства ВМС и их растворов: способность образовывать волокна и пленки, эластичность, набухаемость.

По происхождению ВМС делятся на натуральные (природные) и синтетические. Натуральные ВМС – это белки (казеин, желатин, яичный альбумин), полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук.

Синтетические ВМС – это полимеры, получаемые в результате химического синтеза. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения – мономеры. Методы синтеза основаны на реакциях полимеризации (получение полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, бутадиенового каучука и др.) и поликонденсации (получение фенолформальдегидных смол, капрона, лавсана, полисилоксанов и др.). Число повторяющихся звеньев в макромолекуле называют степенью полимеризации.

По строению полимерной цепи высокомолекулярные соединения бывают: линейными, разветвленными и пространственными. Линейные полимеры образуются в тех случаях, когда молекулы мономера бифункциональны, причем при росте полимерной цепи функциональность не меняется, например полиэтилен $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_n$. Линейные полимеры являются высокоэластичными и хорошо растворяются в органических растворителях. Их применение основано на способности образовывать волокна, нити. Пространственные полимеры образуются, когда функциональность мономера больше двух и в процессе роста цепи функциональность макромолекулы увеличивается. Пространственные полимеры менее эластичны, обладают большей твердостью, менее растворимы, но способны набухать. Примером могут служить фенолформальдегидные смолы. При определенных условиях образуются разветвленные полимеры, имеющие боковые ответвления от основной цепи. Они имеют свойства, промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

При взаимодействии ВМС с растворителем происходит их набухание. **Набухание – это процесс поглощения растворителя полимером, объем и масса которого при этом увеличиваются.** Количественной характеристикой

набухания является степень набухания α по массе или K по объему, которые рассчитываются по формулам в %:

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \cdot 100, \quad K = \frac{V - V_o}{V_o} \cdot 100,$$

где m_o , V_o – масса и объем сухого полимера;

m , V – масса и объем набухшего полимера.

По набуханию полимеры разделяются на **ограниченно набухающие** и **неограниченно набухающие**. В случае ограниченного набухания величины m и α достигают постоянных предельных значений при данной температуре и далее не меняются. При неограниченном набухании m и α достигают максимальных значений, которые затем уменьшаются за счет растворения полимера. В этом случае набухание является первой стадией растворения.

Причина набухания – диффузия молекул растворителя в структурную сетку полимера. Этот процесс возможен в связи с тем, что макромолекулы ВМС упакованы неплотно, а в результате теплового движения гибких цепей между ними периодически образуются весьма малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя. Так как подвижность малых молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул, то вначале происходит диффузия молекул растворителя в полимер, что сопровождается увеличением его объема, а уж затем макромолекулы (связь между ними уже заметно ослабилась) отрываются от основной массы вещества и диффундируют в среду.

Набухание зависит от температуры, давления и природы полимера и растворителя. Набухание это не простое механическое проникновение молекул растворителя в пустоты полимера, а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное сольватацией макромолекул. Поэтому полимер набухает не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, с которым он взаимодействует. Так,

полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, например, белки в воде, а неполярные – в неполярных (каучук в бензоле).

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и приводит к уменьшению свободной энергии системы, поэтому растворы ВМС являются **термодинамически устойчивыми, а значит лиофильными системами** и не требуют присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используются как стабилизаторы. Растворы ВМС представляют собой истинные растворы, состоящие из отдельных очень больших молекул, по размерам часто превосходящих коллоидные частицы.

2. Высокомолекулярные полиэлектролиты

ВМС, способные в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярных ионов, называются полиэлектролитами. В зависимости от природы содержащихся в полимере групп полиэлектролиты можно разделить на три вида:

- 1) полиэлектролиты, содержащие кислотную группу, например, $-\text{COOH}$ или $-\text{OSO}_3\text{H}$;
- 2) полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, $-\text{NH}_2$. Такие вещества в природе не встречаются, но могут быть синтезированы;
- 3) полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы (**полиамфолиты**). К ним относятся **белки, содержащие карбоксильную и аминную группы.**

Все высокомолекулярные электролиты растворяются в полярных растворителях. **Важнейшими представителями амфотерных полиэлектролитов являются белки**, молекулы которых построены из аминокислот, соединенных пептидными связями. В кислой среде ионизация карбоксильных групп будет подавлена, и молекула белка приобретает

положительный заряд. В щелочной среде молекула белка приобретает отрицательный заряд. Регулируя pH белкового раствора, можно добиться перевода белка в изоэлектрическое состояние. **Изоэлектрическим состоянием белка называется состояние белковой молекулы, при котором ее положительные и отрицательные заряды взаимно скомпенсированы.** Молекулу белка в изоэлектрическом состоянии можно считать нейтральной, хотя в ней имеются ионизированные группы. Изоэлектрическая точка белка (ИТБ) или **pI** – это значение pH, при котором белок переходит в изоэлектрическое состояние. Так как белок является более сильной кислотой, чем основанием, его изоэлектрическая точка **pI** **лежит при $\text{pH} < 7$.** Так как в ИТБ число ионизированных кислотных и основных групп одинаково, гибкая макромолекула сворачивается в клубок, что приводит к минимуму набухания. При pH больше или меньше ИТБ набухание растет и достигает максимума в кислой среде при $\text{pH} \approx 3,2$. В сильно кислой и сильно щелочной среде набухание вновь падает.

На форму макромолекул влияет не только pH среды, но и введение индифферентного электролита. Вблизи ИТБ соли могут как понижать, так и увеличивать набухание. При этом решающую роль играют анионы, так как они обладают различным высаливающим действием. **При введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора – процесс высаливания.** Высаливающее действие ионов изменяется соответственно тому порядку, в каком они стоят в лиотропном ряду.

Растворы ВМС в некоторых условиях теряют свою текучесть и переходят в студни или гели. Гель – это связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц дисперсной фазы, в ячейках которой находится растворитель.

Гелеобразование – это процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки. Причина гелеобразования состоит в возникновении связей (химических и водородных) между отдельными молекулами ВМС, приводящих к образованию пространственной сетки. Факторы, влияющие на процесс гелеобразования: концентрация ВМС в растворе, форма и размер молекул ВМС, температура, время, присутствие индифферентных электролитов, рН среды. Гелеобразование белка лучше всего идет при значении рН, отвечающем изоэлектрической точке, так как в этом состоянии по всей длине макромолекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связей между отдельными макромолекулами.

Гели обладают свойствами, как твердых тел, так и жидкостей. Как твердым телам, им присущи такие механические свойства, как упругость, прочность, эластичность, способность сохранять определенную форму. В студнях содержится большое количество воды, поэтому они проявляют некоторые свойства жидкостей.

В течение времени в гелях происходит необратимый процесс их старения, который выражается в дальнейшем упорядочении структуры, сжатии геля и выделении из него растворителя. Этот процесс называется **синерезисом**. Старению геля способствуют низкая температура, высокая концентрация полимера. Для гелей **амфотерных белков максимальный синерезис наблюдается в изоэлектрической точке**, т.к. в этом случае молекулы несут равное число разноименных зарядов, что способствует сжатию молекулярной сетки. Электролиты, способствующие набуханию, уменьшают синерезис и наоборот. С процессом синерезиса, протекающем в живых тканях, связан процесс уплотнения мяса старых животных и утончение их костей.

Гелями в организме являются мозг, кожа, хрящи, глазное яблоко. Для

большинства гелей характерна эластичность. При резком механическом воздействии на гель происходит его разжижение, но этот процесс обратим, и в состоянии покоя образовавшийся раствор снова превращается в гель. Это явление называется **тиксотропией**. Тиксотропия наблюдается при сотрясении мозга и последующем восстановлении его структур.

3. Вязкость растворов полимеров

Вязкость – это свойство жидкостей, обусловленное движением частиц жидкости относительно друг друга, что обуславливает возникновение сопротивления течению жидкости в целом. **Вязкость возникает из-за внутреннего трения между молекулами жидкости.** Такое трение обуславливает возникновение различия скоростей движения частиц в потоке жидкости. Обратной величиной вязкости является **текучесть**. Различные жидкости отличаются по вязкости.

Понятие вязкости было предложено Ньютоном. Ньютон доказал, что сила внутреннего трения **F** пропорциональна площади соприкасающихся слоев жидкости **s** и градиенту скорости **dv/dx**:

$$F = - \eta \cdot dv/dx \cdot s.$$

Коэффициент пропорциональности **η** в уравнении называется **абсолютной вязкостью жидкости (или динамической вязкостью)**. Она равна силе внутреннего трения, возникающей между двумя слоями общей площадью, равной единице, при градиенте скорости между ними, равном 1. Единицей измерения вязкости является **[Н·с/м²]** или **[Па·с]** в системе Си или **Пуаз [П]** в системе СГС. 1П = 0,1 Па·с.

Величина вязкости зависит от природы жидкости и ее температуры. Вязкость жидкостей уменьшается с увеличением температуры.

Все жидкости делятся на **ньютоновские и неньютоновские жидкости**. Жидкости, вязкость которых подчиняется уравнению Ньютона, называются **ньютоновскими**. Это гомогенные жидкости (вода, растворы электролитов и т.п.), а также коллоидные растворы с низким содержанием дисперсной фазы. С увеличением содержания дисперсной фазы в коллоидных растворах происходит образование внутренних структур, поэтому вязкость таких жидкостей не подчиняется уравнению Ньютона, а жидкости получили название **неньютоновских**. Их вязкость зависит от скорости течения жидкости. К неньютоновским жидкостям относятся суспензии, эмульсии и растворы ВМС, например, белков. Длинные цепочки макромолекул в растворах могут переплетаться друг с другом, и это препятствует их способности реагировать на изменения скорости течения растворителя. Величина вязкости неньютоновских жидкостей больше, чем у ньютоновских жидкостей. Вязкость водного раствора белка минимальна, как и его набухание, при величине pH, равной его изоэлектрической точки, т.к. в этом случае конформации макромолекул наиболее компактны. С течением времени в растворах биополимеров происходит значительное их структурирование, что приводит к увеличению вязкости.

На практике обычно определяют относительную вязкость, т. е. отношение вязкости исследуемой жидкости к вязкости воды, принимая вязкость воды равной одному сантипуазу (1 сП).

Один из методов измерения вязкости основан на определении времени истечения жидкости из капиллярной трубки вискозиметра. Время истечения равных объемов (этот объем ограничен метками) воды и исследуемой жидкости

определяется в секундах. На основании опытных данных, рассчитывают относительную вязкость исследуемой жидкости η в сП по формуле:

$$\eta = \eta_{H_2O} \cdot \frac{\rho \cdot t}{\rho_{H_2O} \cdot t_{H_2O}},$$

где η_{H_2O} – вязкость дистиллированной воды, равная 1 сП;

ρ – плотность исследуемой жидкости, г/см³ ;

ρ_{H_2O} – плотность воды, равная 1,0 г/ см³ ;

t – время истечения исследуемой жидкости, с;

t_{H_2O} – время истечения воды, с.

Вязкость крови

Вязкость является основным показателем в определении сил, которые преодолевают жидкости при перемещении в трубках и сосудах. **Вязкость крови существенно влияет на ток крови в сердечно-сосудистой системе.**

Кровь является взвесью клеток крови в жидкости сложного состава, называемой плазмой. Различают красные клетки крови (эритроциты), белые клетки крови (лейкоциты) и тромбоциты. Плазма – это водный раствор электролитов, белков, питательных веществ, продуктов метаболизма и т.п. Объем крови в организме составляет почти 7% объема человеческого тела. Эритроциты занимают около 45 % объема крови, а другие клетки крови - менее чем 1%. Кровь является более плотной и вязкой жидкостью, чем вода. В среднем относительная вязкость крови составляет почти 4,5 (3,5-5,4). Относительная вязкость плазмы – 2,2 (1,9 - 2,6). Вязкость крови измеряется в лаборатории с помощью специального прибора – медицинского вискозиметра. Кровь является неньютоновской жидкостью. Но при такой скорости течения, которая поддерживается в сосудах кровеносной системы, вязкие свойства крови можно рассматривать, как для ньютоновских жидкостей.

Вязкость крови зависит, главным образом, от концентрации эритроцитов и меньше – от концентрации белков плазмы. Она зависит также от скорости течения крови. Если скорость течения крови уменьшается, эритроциты собираются в специфические скопления, так называемые «монетные столбики». Это приводит к повышению вязкости крови, что наблюдается в мелких кровеносных сосудах, где скорость течения крови небольшая.

4. Осмотическое давление растворов ВМС

Из-за больших размеров и гибкости цепи макромолекула ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул. Поэтому экспериментально определенное значение осмотического давления растворов ВМС значительно превышает вычисленное по закону Вант-Гоффа. Для учета гибкости и формы макромолекулы вводят поправочный коэффициент β (уравнение Галлера):

$$\pi = \frac{RT \cdot c}{M} + \beta \cdot c^2$$

где c – концентрация ВМС в растворе, г/л; M – молярная масса ВМС.

При небольших концентрациях полимера ($c \rightarrow 0$) и для полимеров, имеющих форму сферических глобул, например, гемоглобина ($\beta = 0$), уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = RT \cdot C.$$

В сложных биологических системах, содержащих совместно неэлектролиты, электролиты и белки, каждый компонент вносит свой вклад в суммарное осмотическое давление. Вклад, обусловленный наличием белков, называется **онкотическим давлением**.

5. Мембранное равновесие Доннана

В системе растворов, разделенных мембраной, которая непроницаема

хотя бы для одного вида ионов, устанавливается равновесие, которое называется **мембранным равновесием Доннана**. Например, ионы белков в клетке в отличие от низкомолекулярных ионов обычных электролитов не могут диффундировать сквозь мембрану. Процесс выравнивания концентраций ионов по обе стороны мембраны проявляется в диффузии подвижных ионов из одного раствора в другой через мембрану. Движение ионов будет происходить до тех пор, пока произведение концентраций ионов по обе стороны мембраны не будет равным:

$$[\text{Kat}^+]_1 \cdot [\text{An}^-]_1 = [\text{Kat}^+]_2 \cdot [\text{An}^-]_2$$

Перераспределение подвижных ионов вследствие эффекта Доннана приводит к тому, что осмотическое давление внутри клетки повышается, а снаружи клетки уменьшается. Внутриклеточный раствор становится гипертоническим по отношению к наружному, поэтому клетка поддерживается в состоянии тургора.

Разница концентраций ионов внутри и снаружи клетки приводит и к возникновению разности потенциалов между внутренней и наружной сторонами мембраны, которая называется **мембранным потенциалом**.

6. Коацервация

В растворах с высокой концентрацией ВМС, особенно биополимеров, наблюдается самопроизвольное расслоение на две несмешивающиеся фазы. Одна из них представляет собой концентрированный раствор полимера, другая – разбавленный раствор полимера. Это явление называется **коацервацией**.

Процессу коацервации способствует не только увеличение концентрации ВМС, но и другие факторы, вызывающие дополнительную агрегацию мицелл или макромолекул, например, введение электролитов или неэлектролитов, использующих для своей гидратации молекулы воды из гидратных оболочек

полимера; понижение температуры; изменение pH среды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС) И ИХ СВОЙСТВА. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение процесса набухания твердых полимеров на примере желатина. Определение pH изоэлектрической точки желатина (pI). Измерение вязкости растворов ВМС с помощью капиллярного вискозиметра.

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

1. Прибор ЛГУ для измерения степени набухания полимеров по массе.
2. Стаканы стеклянные вместимостью 50 мл.
3. Весы электронные.
4. Секундомер.
5. Груша резиновая.
6. Штатив с пробирками градуированными.
7. Штатив с пробирками цилиндрическими вместимостью 10 мл.
8. Колбы стеклянные вместимостью 50-100 мл.
9. Цилиндр мерный стеклянный вместимостью 100 мл.
10. Промывалка с дистиллированной водой.
11. Палочка стеклянная.
12. Шпатель.

РЕАКТИВЫ:

1. Уксусная кислота (0,1 М).
2. Ацетат натрия (0,1 М).

3. Желатин кристаллический.
4. Желатин прессованный сферической формы массой 0,2 – 0,3 г.
5. Желатин (1 %).
6. Нитрат калия (1 М).
7. Хлорид калия (1 М).
8. Иодид калия (1 М).
9. Золь гидроксида железа (III).

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ 1. ИЗМЕРЕНИЕ НАБУХАНИЯ ЖЕЛАТИНА В ВОДЕ ПРИ ПОМОЩИ ПРИБОРА ЛГУ

Прибор ЛГУ для определения объема жидкости, поглощенной сухим ВМС, состоит из двух шаров 1 и 2, соединенных градуированной трубкой 3 (рис.20).

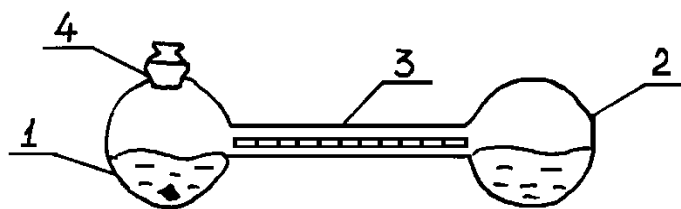


Рис. 20. Прибор ЛГУ для определения степени набухания полимера по массе

В шар 1, имеющий отверстие 4, наливают дистиллированную воду таким образом, чтобы при переливании ее в шар 2 уровень жидкости находился примерно посередине шкалы, проградуированной в миллилитрах. Отмечают уровень воды по шкале. Затем снова переливают воду в шар 1 и устанавливают прибор на столе. Предварительно спрессованный в виде таблетки и взвешенный на аналитических весах кусочек желатина помещают в шар 1, закрывают его резиновой пробкой и оставляют для набухания в воде в течение 1 часа. По

истечении времени воду из шара 1 осторожно переливают в шар 2 таким образом, чтобы кусочек набухшего желатина остался в шаре 1, а весь объем воды оказался в шаре 2. Отмечают уровень воды по шкале и определяют объем воды, поглощенный желатином в миллилитрах. Учитывая, что при 20°С плотность воды равна 1,0 г/мл, то можно определить массу воды, поглощенной желатином, которая численно равна объему воды.

Степень набухания α в % рассчитывают по формуле;

$$\alpha = \frac{m_{H_2O}}{m_o} \cdot 100,$$

где m_{H_2O} — масса воды, поглощенная желатином, г;

m_o — масса сухого желатина, г.

ОПЫТ 2. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ЖЕЛАТИНА ОТ pH РАСТВОРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА

В шесть сухих градуированных предварительно пронумерованных пробирок насыпают по 1 мл сухого порошка желатина. В каждую из первых пяти пробирок помещают определенные объемы 0,1 М раствора CH_3COOH и 0,1 М раствора CH_3COONa (буферную смесь) (см. табл. 16). Концентрацию ионов водорода и pH буферных растворов рассчитывают по следующим формулам:

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}},$$

$$K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5},$$

$$pH = -\lg[H^+].$$

Рассчитанные значения вносят в таблицу 16.

В шестую пробирку наливают 10 мл дистиллированной воды.

Таблица 16

Наименование параметров	Номер пробирок					
	1	2	3	4	5	6
1. Объем 0,1 М CH_3COOH , мл	9	7	5	3	1	–
2. Объем 0,1 М CH_3COONa , мл	1	3	5	7	9	–
3. Объем H_2O , мл	–	–	–	–	–	10
4. $[H^+]$, моль/л						
5. pH						
6. Объем желатина до набухания, мл (V_0)						
7. Объем желатина после набухания, мл (V)						
8. Степень набухания, % $K = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100$						

Содержимое пробирок перемешивают стеклянной палочкой таким образом, чтобы растворитель полностью смочил зерна желатина. Через 1 час измеряют объем набухшего желатина. Результаты измерений вносят в таблицу 16. Рассчитывают объемную степень набухания K и строят зависимость степени набухания от pH раствора. По положению минимума полученной кривой находят значение pH изоэлектрической точки желатина pI.

ОПЫТ 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ ЖЕЛАТИНА

В три градуированные пронумерованные пробирки насыпают по 1 мл сухого порошка желатина. В каждую из пробирок наливают по 10 мл растворов электролитов, указанных в таблице 17, и содержимое пробирок перемешивают

стеклянной палочкой.

Таблица 17

Наименование параметров	Номер пробирки, электролит		
	7 1 М KNO_3	8 1 М KCl	9 1 М KI
1. Объем желатина до набухания V_0 , мл 2. Объем желатина после набухания V , мл 3. Степень набухания, % $K = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100$			

Через 1 час измеряют объем набухшего желатина и вычисляют степень набухания. Результаты вносят в таблицу и делают вывод о влиянии электролитов на степень набухания желатина.

ОПЫТ 4. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ КАПИЛЛЯРНЫМ ВИСКОЗИМЕТРОМ

Вязкость жидкостей определяют с помощью капиллярного вискозиметра, представленного на рис.21. Капиллярный вискозиметр представляет собой две сообщающиеся стеклянные трубки 1 и 2. Трубка 1 имеет расширение 3, переходящее в капилляр 4. На трубке 1 выше и ниже расширения 3 имеются метки 5 и 6. Через трубку 2 жидкость заливают в нижнюю часть вискозиметра и с помощью груши через трубку 1 засасывают жидкость через капилляр до уровня выше метки 5. С помощью секундомера измеряют время истечения жидкости от метки 5 до метки 6.

Вязкость исследуемой жидкости определяют по времени протекания одинаковых объемов испытуемой и стандартной жидкостей через один и тот же

капилляр. В качестве стандартной жидкости для водных растворов обычно используют дистиллированную воду. Вязкость исследуемой жидкости η в сП рассчитывают по формуле:

$$\eta = \eta_{H_2O} \cdot \frac{\rho \cdot t}{\rho_{H_2O} \cdot t_{H_2O}},$$

где η_{H_2O} – вязкость воды, равная 1 сП;

ρ – плотность исследуемой жидкости, г/см³;

ρ_{H_2O} – плотность воды, равная 1,0 г/см³;

t – время истечения исследуемой жидкости, с;

t_{H_2O} – время истечения воды, с.

Измерение времени истечения жидкости производят два раза и берут среднее значение.

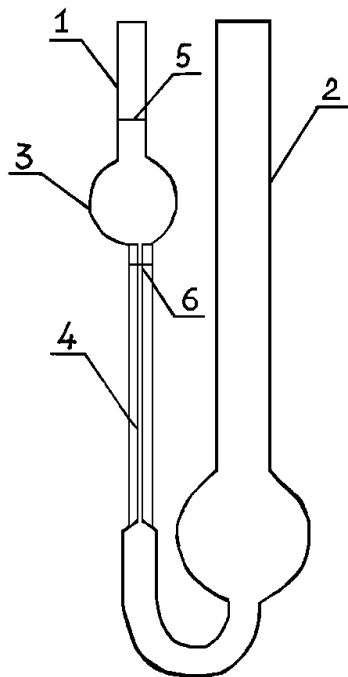


Рис. 21. Капиллярный вискозиметр

ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЗОЛЕЙ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) И ЖЕЛАТИНА. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ЖЕЛАТИНА НА ВЯЗКОСТЬ

Перед началом измерений вискозиметр промывают испытуемой

жидкостью. Измеряют время истечения воды и золя гидроксида железа. Рассчитывают вязкость золя гидроксида железа, приняв плотности жидкостей 1,0 г/мл.

Для изучения влияния концентрации раствора желатина на вязкость готовят серию растворов разбавлением исходного 1% золя желатина согласно таблице 18.

Таблица 18

Наименование параметров	Номер раствора			
	1	2	3	4
Объем 1% золя желатина, мл	40	30	10	4
Объем воды, мл	0	10	30	36
Концентрация золя желатина, %				
Время истечения, с				
Вязкость, сП				

Измеряют вязкость полученных растворов желатина, начиная с четвертого. Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу 18. Плотности всех растворов принимают, равными 1,0 г/мл. Строят график зависимости вязкости золь желатина от его концентрации и делают вывод о влиянии концентрации на вязкость лиофобных и лиофильных золь.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить описание хода работы.
2. Привести рисунки приборов, используемых в работе.
3. Произвести измерение уровней воды в приборе ЛГУ до набухания и после набухания желатина и вычислить степень его набухания по массе.
4. Произвести измерение степени набухания желатина по объему при различных значениях pH, используя ацетатный буферный раствор. Измеренные и расчетные величины внести в таблицу.
5. Построить на миллиметровой бумаге график зависимости степени набухания желатина от pH раствора и по минимуму кривой определить pH изоэлектрической точки желатина.
6. Исследовать влияние электролитов на степень набухания желатина. Измеренные и расчетные величины внести в таблицу.
7. Измерить время вытекания воды, лиофобного золя гидроксида железа (III) и лиофильных золь желатина различной концентрации с помощью капиллярного вискозиметра.

8. Вычислить вязкости всех исследуемых жидкостей. Измеренные и расчетные величины внести в таблицу.
9. Построить на миллиметровой бумаге график зависимости вязкости золь желатина от его концентрации и определить область концентраций, в которой наблюдается линейная зависимость.
10. Сделать выводы по работе.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

1. Что называют ВМС? Каково строение и основные свойства ВМС?
2. Какие вещества относят к полиэлектролитам? Каковы особенности строения белков? Что такое изоэлектрическая точка?
3. Что такое набухание? Какими явлениями сопровождается процесс набухания?
4. Как классифицируют полимеры в зависимости от способности к набуханию?
5. Что называется степенью набухания полимера?
6. Как можно определить степень набухания полимера по массе и объему?
7. Влияет ли pH среды на набухание? Какое влияние оказывают катионы и анионы на степень набухания?
8. Что такое вязкость, в каких единицах она измеряется (в системе СИ и СГС)?
9. Приведите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Какие величины входят в это уравнение?
10. Как можно измерить вязкость жидкостей?
11. Какое уравнение используют для расчета вязкости жидкостей, измеренной капиллярным вискозиметром.
12. Отличается ли вязкость лиофобных и лиофильных золь? Как влияет концентрация частиц дисперсной фазы на вязкость лиофильного золя. Приведите уравнение Эйнштейна и укажите условия его применения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИСХОДНОГО (БАЗОВОГО) УРОВНЯ ЗНАНИЙ:

1. Свойства растворов ВМС.
2. Особенности растворения ВМС как следствие их структуры. Форма макромолекул.
3. Механизм набухания и растворения ВМС. Степень набухания и методы ее определения. Ограниченное и неограниченное набухание.
4. Зависимость степени набухания от различных факторов.
5. Какие вещества относят к полиэлектролитам?
6. Полиамфолиты. Каковы особенности строения белков?
7. Изoeлектрическое состояние молекулы белка и изoeлектрическая точка.
8. Методы определения изoeлектрической точки белков.
9. Устойчивость растворов биополимеров.
10. Высаливание. Коацервация и её роль в биологических системах.
11. Застудневание и гелеобразование растворов ВМС. Синерезис. Тиксотропия.
12. Аномальная вязкость растворов ВМС.
13. Вязкость крови и других биологических жидкостей.
14. Осмотическое давление растворов биополимеров.
15. Мембранное равновесие Доннана.
16. Онкотическое давление плазмы и сыворотки крови.

Решить задачи:

1. Раствор фенола протекает через капиллярный вискозиметр за 3 мин. 9 с., а вода – за 26 с. Плотность раствора 1,071 г/мл, плотность воды 0,998 г/мл, вязкость воды при 20°C 1,005 сП. Вычислить вязкость раствора фенола при 20°C

2. Золь крахмала протекает через капиллярный вискозиметр за 1 мин. 32 с., а вода – за 27 с. Плотность золя 1,051 г/мл, плотность воды 0,998 г/мл, вязкость воды при 20°C 1,005 сП. Вычислить вязкость золя.
3. Образец синтетического каучука массой 17,56 г выдержали в течение 24 часов в толуоле при 25°C. После выдержки в растворителе его масса стала равной 53,92 г. Вычислить степень набухания каучука.
4. При исследовании степени набухания желатина в воде с помощью прибора ЛГУ получены следующие данные: масса исходного желатина равна 0,215 г, а отсчет уровней воды в приборе ЛГУ до и после набухания составляет 5,4 мл и 4,6 мл. Вычислить степень набухания желатина по массе.
5. Образец синтетического каучука массой 7,53 г выдержали в течение 12 часов в бензоле при 25°C. После выдержки в растворителе его масса стала равной 23,15 г. Вычислить степень набухания каучука.

ПОДГОТОВКА РЕФЕРАТА

Для закрепления знаний, полученных при изучении теоретического материала по разделу «Бионеорганическая и биофизическая химия», в качестве самостоятельной работы необходимо написать реферат по теме, выбранной студентом. Написание реферата способствует закреплению и углублению знаний, а также выработке навыков научного исследования, творческого мышления, умения самостоятельно решать поставленные перед студентом задачи.

Структура работы согласно ГОСТ 7.9-95 должна включать: титульный лист, содержание с номерами страниц, введение, основную часть, заключение, список литературы и приложения.

При оформлении списка литературы используются ГОСТ 7.1 2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления» и ГОСТ Р 7.0.5 2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». По каждому изданию указывается фамилия и инициалы автора (авторов), точное название, место издания, наименование издательства, год издания, количество страниц. Для журнальной статьи указываются фамилия и инициалы автора, название статьи, название журнала, год выпуска, номер журнала и страницы, занимаемые в журнале статьей.

Примеры оформления списка литературы:

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
2. Общая и бионеорганическая химия. (Под ред. В.А. Попкова и А.С. Берлянда). – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 368 с.
3. Общая химия. Учебник для медицинских вузов. (В.А. Попков, С.А. Пузаков). – М.: ГЭОТАР Медиа, 2007. – 976 с.

Общие требования к тексту: объем реферата в пределах 15-20 машинописных страниц на листах А 4 исключительно на одной стороне листа; размеры полей: правое – 15 мм, левое – 30 мм, нижнее и верхнее по 20 мм. Шрифт текста – Times New Roman, кегль – 14, межстрочный интервал – 1,5, кроме титульной страницы. Страницы нумеруются арабскими цифрами по центру. На титульном листе номер страницы не ставится, но учитывается.

Согласно ГОСТ 7.9-95 на титульном листе указываются наименование учебного заведения, факультет, кафедра, название дисциплины и тема реферата, данные студента и преподавателя, город и год представления реферата. Образец оформления титульного листа:

**Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет
имени Коста Левановича Хетагурова»**

Факультет химии, биологии и биотехнологии

Кафедра общей и неорганической химии

Реферат

по дисциплине «Химия»

раздел «Бионеорганическая и биофизическая химия»

Тема:

Работу выполнил(а) студент(ка)

Иванов И.А.

1 курс, специальность

31.05.03 Стоматология, группа __

Научный

руководитель:

Владикавказ 2017

Предлагаемые темы реферата

1. Макро- и микроэлементы в среде и в организме человека. Биогенные элементы.
2. Общая характеристика s-элементов I группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
3. Общая характеристика s-элементов II группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
4. Биологическая роль s-элементов – металлов в минеральном балансе организма.
5. Общая характеристика d-элементов I группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
6. Общая характеристика d-элементов II группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
7. Общая характеристика d-элементов III, IV и V групп, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
8. Общая характеристика d-элементов VI группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
9. Общая характеристика d-элементов VII группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
10. Общая характеристика d-элементов VIII группы (семейство железа), их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
11. Семейство платиновых металлов: общая характеристика, свойства, медико-биологическое значение, применение в медицине.
12. Общая характеристика p-элементов III группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
13. Общая характеристика p-элементов IV группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
14. Общая характеристика p-элементов V группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.

15. Общая характеристика р-элементов VI группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
16. Общая характеристика р-элементов VII группы, их свойства, биологическая роль и применение в медицине.
17. Бор и его соединения. Биологическая роль соединений бора и их применение в медицине.
18. Алюминий и его соединения. Биологическая роль соединений алюминия и их применение в медицине.
19. Углерод и его соединения. Биологическая роль соединений углерода и их применение в медицине.
20. Кремний и его соединения. Биологическая роль соединений кремния и их применение в медицине.
21. Азот, соединения азота, их биологическая роль. Применение соединений азота в медицине.
22. Фосфор, соединения фосфора, их биологическая роль. Применение соединений фосфора в медицине.
23. Элементы подгруппы германия, их соединения и биологическая роль. Применение соединений олова и свинца в медицине.
24. Элементы подгруппы мышьяка, их соединения и биологическая роль. Применение соединений элементов подгруппы мышьяка в медицине.
25. Сера, соединения серы. Биологическая роль соединений серы и их применение в медицине.
26. Фтор и его соединения. Биологическая роль соединений фтора и их применение в медицине.
27. Хлор и его соединения. Биологическая роль соединений хлора и их применение в медицине и санитарии.
28. Бром и его соединения. Биологическая роль соединений брома и их применение в медицине.

29. Йод и его соединения. Биологическая роль йода и его соединений и их применение в медицине.
30. Аэрозоли, их физико-химические свойства, применение в медицине.
31. Методы титриметрического анализа.
32. Потенциометрия и потенциометрическое титрование.
33. Электропроводность растворов электролитов. Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.
34. Растворимость газов в жидкостях и ее зависимость от различных факторов. Законы Генри и Дальтона. Влияние электролитов на растворимость газов. Закон Сеченова.
35. Катализ кислотами: общий кислотный катализ, специфический кислотный катализ, электрофильный катализ (особенности, примеры и биологическое значение).
36. Катализ основаниями: общий основной катализ, специфический основной катализ, нуклеофильный катализ (особенности, примеры и биологическое значение).
37. Окислительно-восстановительный катализ.
38. Буферные системы крови и слюны. Кислотно-основное состояние организма.
39. Кислотно-щелочное равновесие крови и слюны, причины его нарушения.
40. Химический состав эмали, зубной ткани, слюны.
41. Химические реакции, лежащие в основе образования костной и зубной ткани.
42. Кариес и флуороз – эндемические заболевания, связанные с недостатком и избытком фтора в воде и в пище.
43. Пломбировочные материалы.
44. Сплавы и их применение в ортопедической стоматологии.
45. Электрохимические (коррозионные) процессы в полости рта как осложнения пломбирования и протезирования.

46. Коррозионная стойкость конструкционных стоматологических материалов в полости рта.
47. Значение явления смачивания для биологических объектов.
48. Структурно-механических свойства дисперсных систем.
49. Эмульсии и пены, их физико-химические свойства, применение в медицине.
50. Вязкость биологических жидкостей, значение их в медицине.

Тестовые задания

Тема 1 «Основы химической термодинамики»

- 1. Какой закон отражает связь между работой, теплотой и внутренней энергией системы?**
- 1) закон Гесса
 - 2) первый закон термодинамики
 - 3) второй закон термодинамики
 - 4) закон Вант-Гоффа
- 2. Определительное уравнение для энтальпии имеет вид**
- 1) $H = U + p \cdot V$
 - 2) $H = U - p \cdot V$
 - 3) $H = G + T \cdot S$
 - 4) $H = U - T \cdot S + p \cdot V$
- 3. Какой закон позволяет рассчитать тепловой эффект реакции, если приведены термохимические уравнения промежуточных реакций с указанием их тепловых эффектов?**
- 1) второй закон термодинамики
 - 2) закон Гесса
 - 3) первый закон термодинамики
 - 4) закон Вант-Гоффа
- 4. Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, определяется изменением**
- 1) внутренней энергии
 - 2) энтальпии
 - 3) энтропии
 - 4) энергии Гиббса
- 5. Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме, определяется изменением**
- 1) внутренней энергии
 - 2) энтальпии
 - 3) энтропии
 - 4) энергии Гиббса

6. Первым следствием термохимического закона Гесса является утверждение, что тепловой эффект химической реакции равен

- 1) сумме теплот образования исходных веществ
- 2) сумме теплот образования продуктов реакции
- 3) сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов химической реакции
- 4) сумме теплот образования исходных веществ за вычетом суммы теплот образования продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов химической реакции

7. Какие процессы называют эндотермическими?

- 1) для которых величина $\Delta H < 0$
- 2) для которых величина $\Delta G < 0$
- 3) для которых величина $\Delta H > 0$
- 4) для которых величина $\Delta G > 0$

8. Стандартные условия в термодинамике – это

- 1) давление 1 атм и температура 0°C
- 2) давление 101,3 кПа и температура 298 К
- 3) давление 1 атм и температура 273 К
- 4) давление 101,3 кПа и температура 0°C

9. При каких условиях изменение энтальпии равно теплоте, получаемой системой из окружающей среды?

- 1) при постоянном объеме
- 2) при постоянной температуре
- 3) при постоянном давлении
- 4) при стандартных условиях

10. Термодинамической функцией состояния является

- 1) внутренняя энергия
- 2) потенциальная энергия
- 3) кинетическая энергия
- 4) теплота процесса

11. Теплота образования вещества – это

- 1) произведение температуры процесса образования вещества на изменение энтропии
- 2) тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ
- 3) сумма внутренней энергии вещества и работы расширения при его образовании
- 4) тепловой эффект реакции разложения данного соединения на простые вещества

12. Теплота сгорания вещества – это

- 1) тепловой эффект реакции разложения данного соединения на простые вещества
- 2) тепловой эффект реакции взаимодействия данного соединения с водой
- 3) изменение энергии Гиббса при разложении данного соединения на простые вещества
- 4) тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом воздуха с образованием высших оксидов или соединений этих элементов

13. Одна из формулировок первого начала термодинамики

- 1) в изолированной системе самопроизвольно идут процессы только с возрастанием энтропии
- 2) теплота не может переходить сама собой от более холодного к более нагретому телу
- 3) в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным
- 4) абсолютный нуль температуры недостижим

14. В каком соотношении находятся энтропии трех агрегатных состояний одного вещества: газа, жидкости, твердого тела

- 1) $S(g) > S(l) > S(s)$
- 2) $S(s) > S(l) > S(g)$
- 3) $S(l) > S(g) > S(s)$
- 4) агрегатное состояние не влияет на значение энтропии

15. Третье начало термодинамики

- 1) позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса реакции
- 2) позволяет рассчитать тепловой эффект реакции
- 3) устанавливает зависимость между энтропией и термодинамической вероятностью системы
- 4) устанавливает точку отсчета при расчете абсолютной величины энтропии веществ

16. Критерием самопроизвольных и равновесных процессов в неизолированных системах в условиях постоянства температуры и давления является

- 1) энтальпия процесса
- 2) внутренняя энергия
- 3) энтропия процесса
- 4) энергия Гиббса

17. Если для реакции $\Delta G > 0$ и $\Delta S > 0$, то

- 1) реакция протекает самопроизвольно в изолированной и неизолированной системе
- 2) реакция термодинамически невозможна в изолированной и неизолированной системе
- 3) реакция термодинамически невозможна в изолированной системе и протекает самопроизвольно в неизолированной системе
- 4) реакция термодинамически невозможна в неизолированной системе и протекает самопроизвольно в изолированной системе

18. Если для реакции $\Delta G < 0$ и $\Delta S > 0$, то

- 1) реакция протекает самопроизвольно в изолированной и неизолированной системе
- 2) реакция термодинамически невозможна в изолированной и неизолированной системе
- 3) реакция термодинамически невозможна в изолированной системе и протекает самопроизвольно в неизолированной системе
- 4) реакция термодинамически невозможна в неизолированной системе и протекает самопроизвольно в изолированной системе

19. Изменение энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по формуле

- 1) $\Delta G = \Delta H + T \cdot \Delta S$
- 2) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
- 3) $\Delta G = \Delta H - p \cdot \Delta V$
- 4) $\Delta G = \Delta H - S \cdot \Delta T$

Тема 2 «Химическое равновесие»

20. Состояние химического равновесия – это состояние, в котором

- 1) количества реагентов равны количествам продуктов реакции
- 2) массы продуктов реакции равны массам исходных веществ
- 3) энтальпия реакции равна нулю, и два противоположных процесса протекают с одинаковой скоростью
- 4) изменение энергии Гиббса реакции равно нулю и скорость прямой реакции равна скорости обратной

21. При повышении давления равновесие смещается вправо в системе

- 1) $2\text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
- 3) $\text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{PCl}_{5(\text{r})}$
- 4) $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$

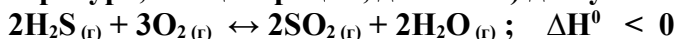
22. В какой из реакций давление не влияет на смещение равновесия

- 1) $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})}$
- 2) $\text{N}_2\text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$
- 3) $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{S}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$
- 4) $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$

23. Для обратимых процессов изменение свободной энергии Гиббса

- 1) всегда равно нулю
- 2) всегда отрицательно
- 3) всегда положительно
- 4) положительно или отрицательно в зависимости от условий процесса

24. Предложите оптимальное изменение термодинамических параметров (температура, концентрация, давление) для увеличения выхода продуктов реакции:



- 1) увеличить давление, температуру и концентрацию исходных веществ
- 2) снизить давление, температуру и концентрацию исходных веществ;
- 3) увеличить давление и концентрацию исходных веществ и снизить температуру
- 4) увеличить давление и концентрацию продуктов реакции и снизить температуру

25. Константу равновесия реакции K_p можно вычислить из уравнения

- 1) $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$
- 2) $\Delta H^0 = -RT \ln K_p$
- 3) $\Delta F^0 = RT \ln K_p$
- 4) $\Delta U^0 = RT \ln K_p$

26. В каком направлении сместится равновесие в системе: $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$, $\Delta H < 0$ при увеличении температуры?

- 1) в сторону прямой реакции
- 2) не сместится
- 3) в сторону обратной реакции
- 4) в сторону продукта реакции

27. Константа равновесия химической реакции зависит от

- 1) концентраций реагирующих веществ
- 2) концентраций продуктов реакции
- 3) температуры

4) введения катализатора

28. В каком направлении сместится равновесие в системе: $4\text{Fe}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(т)}$, $\Delta H < 0$ при увеличении давления?

- 1) в сторону прямой реакции
- 2) не сместится
- 3) в сторону обратной реакции
- 4) в сторону эндотермической реакции

29. Химическое равновесие в системе: $\text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(т)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$, $\Delta H > 0$ сместится вправо при

- 1) повышении давления
- 2) понижении температуры
- 3) повышении концентрации CO
- 4) повышении температуры

30. Константу равновесия реакции K_c можно вычислить из уравнения

- 1) $\Delta G^\circ = RT \ln K_c$
- 2) $\Delta H^\circ = -RT \ln K_c$
- 3) $+\Delta F^\circ = -RT \ln K_c$
- 4) $\Delta U^\circ = RT \ln K_c$

31. Если неизоллированная система находится в состоянии равновесия, то

- 1) $\Delta G = 0$
- 2) $\Delta H = 0$
- 3) $\Delta S = 0$
- 4) $K_c = 0$

32. Укажите, в каком направлении сместится равновесие при повышении давления:



- 1) вправо
- 2) влево
- 3) не сместится
- 4) в сторону эндотермической реакции

33. Укажите, в каком направлении сместится равновесие при понижении температуры: $\text{HgO}_{(т)} \leftrightarrow \text{Hg}_{(ж)} + \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H > 0$

- 1) вправо
- 2) влево
- 3) не сместится
- 4) в сторону эндотермической реакции

Тема 3 «Основы химической кинетики. Катализ»

34. Что изучает химическая кинетика?

- 1) возможность протекания химических процессов
- 2) энергетические характеристики физических и химических процессов
- 3) скорости протекания химических превращений и механизм их протекания
- 4) тепловые эффекты физико-химических процессов

35. Скорость химической реакции вычисляют по уравнению

- 1) $v = \pm dn / dt$

- 2) $v = -dV / d\tau$
- 3) $v = +dc / dV$
- 4) $v = \pm dc / d\tau$

36. Чем объяснить повышение скорости реакции при введении в систему катализатора?

- 1) увеличением энергии активации
- 2) уменьшением энергии активации
- 3) увеличением средней кинетической энергии молекул
- 4) увеличением числа активных частиц

37. Единица измерения скорости химической реакции

- 1) моль/л · с
- 2) л · с / моль
- 3) моль · с / л
- 4) л / моль · с

38. Энергия активации химической реакции – это

- 1) внутренняя энергия системы, необходимая для осуществления данной химической реакции
- 2) общий запас энергии системы, необходимый для осуществления данной химической реакции
- 3) избыточное количество энергии по сравнению с некоторой средней величиной, которым должна обладать реагирующая частица, чтобы осуществить химическую реакцию
- 4) количество энергии, которым должна обладать реагирующая частица, чтобы осуществить химическую реакцию

39. Скорость химической реакции зависит от

- 1) времени, температуры, концентрации
- 2) природы реагирующих веществ, температуры, концентрации
- 3) времени, природы реагирующих веществ, температуры, концентрации
- 4) присутствия катализатора, времени и температуры

40. Скорость химической реакции – это

- 1) время, за которое полностью расходуется одно из исходных веществ
- 2) время, за которое заканчивается реакция
- 3) изменение количества исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени в единице объема
- 4) количество вещества продуктов реакции к моменту окончания реакции

41. Гетерогенная химическая реакция – это

- 1) реакция, протекающая в одной фазе
- 2) реакция, протекающая в две или более стадий
- 3) реакция, протекающая на границе раздела фаз
- 4) реакция, протекающая в одну стадию

42. Действие катализатора на скорость химической реакции объясняется

- 1) образованием активированных комплексов
- 2) увеличением числа эффективных столкновений
- 3) изменением энергии активации

- 4) образованием новых активированных комплексов и уменьшением энергии активации
- 43. Возможность образования активированного комплекса определяется**
- 1) числом эффективных соударений между частицами, обладающими энергией, равной или большей энергии активации
 - 2) изменением энергии активации
 - 3) числом активных молекул
 - 4) числом молекул, ориентированных друг относительно друга в пространстве
- 44. Закон действующих масс устанавливает зависимость между скоростью химической реакции и**
- 1) температурой
 - 2) массой реагирующих веществ
 - 3) количеством реагирующих веществ
 - 4) молярной концентрацией реагирующих веществ
- 45. От каких факторов зависит величина константы скорости химической реакции?**
- 1) от времени реакции, температуры, катализатора
 - 2) от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации
 - 3) от природы реагирующих веществ, температуры, объема системы
 - 4) от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора
- 46. Когда численное значение константы скорости и скорости реакции совпадают?**
- 1) если концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице
 - 2) если концентрации реагирующих веществ постоянны
 - 3) если реагирующие вещества и продукты реакции находятся в одной фазе
 - 4) никогда не совпадают
- 47. Уравнение Аррениуса для зависимости константы скорости реакции от температуры выражается**
- 1) $k = B' \cdot e^{E^* / RT}$
 - 2) $k = B' \cdot e^{-E^* / RT}$
 - 3) $k = B' \cdot e^{E^* - RT}$
 - 4) $k = e^{-E^* / RT}$
- 48. В ферментативном катализе используются**
- 1) вещества, способные отдавать или принимать протоны
 - 2) вещества, способные отдавать или принимать электроны
 - 3) вещества, являющиеся продуктами жизнедеятельности живых организмов
 - 4) вещества, являющиеся каталитическими ядами
- 49. Каталитическая активность – это**
- 1) способность катализатора ускорять химическую реакцию
 - 2) способность катализатора изменять направление химической реакции
 - 3) способность катализатора и ускорять и изменять направление химической реакции
 - 4) число активных центров на поверхности катализатора
- 50. Молекулярность реакции – это**
- 1) число частиц, вступающих в данную химическую реакцию
 - 2) сумма стехиометрических коэффициентов реакции
 - 3) число частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте

4) произведение стехиометрических коэффициентов реакции

51. Для простой гомогенной реакции $aA + bB \rightarrow$ продукты реакции закон действующих масс выражается формулой

- 1) $v = c^a(A) \cdot c^b(B)$
- 2) $k = B' \cdot e^{-E^*/RT}$
- 3) $v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$
- 4) $v = k \cdot [c^a(A) + c^b(B)]$

52. Специфичность ферментативного катализа по сравнению с химическим обусловлена

- 1) кислотно-основным взаимодействием фермента с субстратом
- 2) окислительно-восстановительным взаимодействием фермента с субстратом
- 3) геометрическим соответствием молекул фермента и реагирующих веществ
- 4) взаимодействием фермента и субстрата по принципу «ключ – замок»

53. Для каких реакций молекулярность и порядок реакции совпадают?

- 1) для сложных реакций
- 2) для простых реакций, протекающих в одну стадию
- 3) никогда не совпадают
- 4) для многостадийных реакций

54. Каталитическая активность ферментов меньше всего зависит

- 1) от температуры
- 2) от pH среды
- 3) от природы фермента
- 4) от концентрации фермента

55. При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций

- 1) уменьшается в 2 – 4 раза
- 2) не изменяется
- 3) увеличивается в 2 – 4 раза
- 4) увеличивается в 10 раз

Тема 4 «Растворы. Коллигативные свойства растворов»

56. Молярная концентрация – это количество растворенного вещества в

- 1) 1 л раствора
- 2) 1 л растворителя
- 3) 100 г раствора
- 4) 1 кг растворителя

57. Моляльная концентрация – это количество растворенного вещества в

- 1) 1 л раствора
- 2) 1 л растворителя
- 3) 100г раствора
- 4) 1 кг растворителя

58. Титр показывает, сколько

- 1) граммов вещества содержится в 1 л раствора
- 2) граммов вещества содержится в 1 мл раствора

- 3) граммов вещества содержится в 1 кг растворителя
- 4) моль вещества содержится в 1 л раствора

59. Мольная доля растворенного вещества в растворе – это

- 1) отношение массы растворенного вещества к массе раствора
- 2) число молей вещества, растворенного в 1 л раствора
- 3) число молей растворенного вещества, содержащееся в 1000 г растворителя
- 4) отношение числа молей растворенного вещества к сумме числа молей всех компонентов раствора

60. Какую массу КОН необходимо взять для приготовления 500 мл 0,05 М раствора щелочи?

- 1) 0,140 г
- 2) 1,40 г
- 3) 14,00 г
- 4) 0,014 г

61. Какую массу H_2SO_4 необходимо взять для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты?

- 1) 0,98 г
- 2) 1,25 г
- 3) 2,50 г
- 4) 9,8 г

62. Какую массу H_3BO_3 необходимо взять для приготовления 250 г 3% раствора борной кислоты?

- 1) 2,5 г
- 2) 3,0 г
- 3) 7,5 г
- 4) 25,0 г

63. Растворимость соли составляет 25 г в 100 г воды. Массовая доля в насыщенном растворе составляет, %

- 1) 10
- 2) 15
- 3) 20
- 4) 25

64. Криоскопические и эбулиоскопические постоянные зависят от

- 1) природы растворителя
- 2) природы растворенного вещества
- 3) концентрации растворенного вещества
- 4) от всех перечисленных факторов

65. Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно

- 1) мольной доле растворителя
- 2) молярной концентрации
- 3) моляльной концентрации
- 4) мольной доле растворенного вещества

66. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем пропорционально

- 1) молярной концентрации растворенного вещества
- 2) молярной концентрации эквивалента растворенного вещества
- 3) моляльной концентрации растворенного вещества
- 4) мольной доле растворенного вещества

67. Осмотическое давление в уравнении Вант-Гоффа пропорционально

- 1) мольной доле растворенного вещества
- 2) моляльной концентрации растворенного вещества
- 3) молярной концентрации растворенного вещества
- 4) молярной концентрации эквивалента растворенного вещества

68. Коллигативные свойства идеальных растворов

- 1) зависят от природы растворенного вещества
- 2) не зависят от природы растворителя
- 3) зависят от природы растворителя
- 4) не зависят от концентрации растворенного вещества

69. Давление пара над раствором при увеличении концентрации растворенного в нем нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем

- 1) уменьшается
- 2) увеличивается
- 3) не изменяется
- 4) равно давлению пара растворителя

70. Температура кипения сантимоляльного раствора хлорида натрия по сравнению с сантимоляльным раствором сахара

- 1) выше
- 2) ниже
- 3) практически одинаковы
- 4) их температуры кипения не отличаются от температуры кипения растворителя

71. Будут ли изотоническими 10 % растворы глюкозы и фруктозы?

- 1) будут, т.к. равны их массовые доли в растворе
- 2) будут, т.к. равны их молярные концентрации вследствие равенства молярных масс
- 3) будут, т.к. являются неэлектролитами
- 4) не будут, т.к. молярные массы этих веществ различаются

72. Изотонический коэффициент – это

- 1) величина, учитывающая число частиц (молекул и ионов) в растворе электролита
- 2) доля молекул растворенного вещества, распавшихся в растворе на ионы
- 3) число ионов, на которые распадается электролит
- 4) величина, равная мольной доле растворенного вещества

73. Температура замерзания сантимоляльного раствора хлорида натрия по сравнению с сантимоляльным раствором сахара

- 1) выше
- 2) ниже
- 3) практически одинаковы
- 4) их температуры замерзания не отличаются от температуры замерзания растворителя

74. Более сильный термический ожог может быть вызван кипящим сахарным сиропом с массовой долей сахарозы, равной

- 1) 2 %
- 2) 5 %
- 3) 10 %
- 4) 15 %

75. Уравнение Вант-Гоффа для расчета осмотического давления растворов электролитов

- 1) $\pi = c \cdot RT$
- 2) $\pi = i \cdot c \cdot RT$
- 3) $\pi = i \cdot \omega \cdot RT$
- 4) $\pi = E \cdot c_m$

76. Между аналитической молярной концентрацией (с) и активностью (а) существует зависимость

- 1) $c = \gamma_a \cdot a$
- 2) $a = c / \gamma_a$
- 3) $a = c$
- 4) $a = \gamma_a \cdot c$

Тема 5 «Ионные равновесия и обменные реакции в водных растворах электролитов»

77. Закон разведения Оствальда для слабых электролитов описывается формулой

- 1) $K_{\text{дис.}} = \alpha \cdot C$
- 2) $K_{\text{дис.}} = \alpha^2 \cdot C$
- 3) $K_{\text{дис.}} = (1 + \alpha) \cdot C$
- 4) $K_{\text{дис.}} = (1 - \alpha) \cdot C$

78. Величина $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ называется

- 1) водородным показателем
- 2) произведением растворимости воды
- 3) ионным произведением воды
- 4) константой диссоциации воды

79. Кислотность (основность) растворов принято выражать через водородный показатель (рН), рассчитываемый по формуле

- 1) $\text{pH} = \lg [\text{H}^+]$
- 2) $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$
- 3) $\text{pH} = -\lg [\text{OH}^-]$
- 4) $\text{pH} = -\ln [\text{OH}^-]$

80. Степень диссоциации CH_3COOH меньше в растворе

- 1) 0,1 М
- 2) 0,01 М
- 3) 0,001 М
- 4) 0,0001 М

81. Степень гидролиза соли с увеличением температуры

- 1) уменьшается, т.к. гидролиз – эндотермический процесс
- 2) увеличивается, т.к. гидролиз – эндотермический процесс
- 3) уменьшается, т.к. гидролиз – экзотермический процесс

4) увеличивается, т.к. гидролиз – экзотермический процесс

82. Величина pH 0,001 М раствора азотной кислоты равна

- 1) 2
- 2) 3
- 3) 4
- 4) 11

83. Величина pOH 0,01 М раствора КОН равна

- 1) 2
- 2) 3
- 3) 10
- 4) 12

84. Чему равна величина pOH, если pH = 2?

- 1) 2
- 2) 10^{-2}
- 3) 12
- 4) 10^{-12}

85. Какое вещество полностью гидролизуеться в водном растворе?

- 1) сульфид алюминия
- 2) таких веществ не существует
- 3) хлорид калия
- 4) серная кислота

86. При сливании водных растворов хлорида алюминия и карбоната натрия

- 1) образуется осадок и выделяется газ
- 2) образуется осадок, но газ не выделяется
- 3) выделяется газ, но осадок не образуется
- 4) не происходит никаких видимых изменений

87. Не подвергается гидролизу

- 1) ацетат алюминия
- 2) фосфат натрия
- 3) хлорид железа (III)
- 4) иодид калия

88. Лакмус имеет красный цвет в растворе

- 1) нитрата калия
- 2) ацетата аммония
- 3) сульфита калия
- 4) сульфата аммония

89. Фенолфталеин имеет малиновую окраску в растворе

- 1) нитрата аммония
- 2) карбоната натрия
- 3) сульфата натрия
- 4) сульфата цинка

90. При смешивании водных растворов сульфата алюминия и карбоната калия в осадок выпадает

- 1) карбонат алюминия

- 2) сульфат калия
- 3) гидроксид алюминия
- 4) осадок не выпадает

Тема 6 «Буферные растворы, буферные системы организма»

91. Величина pH буферных растворов при добавлении небольших количеств кислот и оснований

- 1) уменьшается при добавлении кислот и увеличивается при добавлении оснований
- 2) увеличивается при добавлении кислот и уменьшается при добавлении оснований
- 3) изменяется незначительно
- 4) вначале увеличивается, а затем не изменяется

92. Величина pH буферных растворов при разбавлении:

- 1) сохраняется примерно постоянной
- 2) снижается
- 3) возрастает
- 4) сначала снижается, а затем возрастает

93. В плазме крови не функционирует буферная система

- 1) гидрокарбонатная
- 2) фосфатная
- 3) аммиачная
- 4) белковая

94. Буферная система, функционирующая преимущественно в эритроцитах

- 1) гидрокарбонатная
- 2) фосфатная
- 3) белковая
- 4) гемоглобиновая

95. Какая из приведенных смесей электролитов проявляет буферные свойства?

- 1) NaHCO_3 и Na_2CO_3
- 2) NaHCO_3 и NaCl
- 3) NaCl и NaH_2PO_4
- 4) NaCl и Na_2HPO_4

96. Интервал буферного действия карбонатной буферной системы (для H_2CO_3 , $\text{pK}_1 = 6,36$, $\text{pK}_2 = 10,33$) составляет

- 1) 6,20 – 8,20
- 2) 9,33 – 11,33
- 3) 5,36 – 7,36
- 4) 8,25 – 10,75

97. Интервал буферного действия гидрокарбонатной буферной системы (для H_2CO_3 , $\text{pK}_1 = 6,36$, $\text{pK}_2 = 10,33$) составляет

- 1) 6,20 – 8,20
- 2) 9,33 – 11,33
- 3) 5,36 – 7,36
- 4) 8,25 – 10,75

98. Максимальную буферную емкость буферные системы имеют при:

- 1) $\text{pH} > \text{pK}_a$

- 2) $pH = pK_a$
- 3) $pH < pK_a$
- 4) буферная емкость не зависит от pK_a

99. Гемоглобиновая буферная система действует

- 1) в плазме крови
- 2) в плазме крови и во внутренней среде эритроцитов
- 3) во внутренней среде эритроцитов
- 4) такой буферной системы не существует

100. Максимальный относительный вклад в поддержание протолитического гомеостаза в плазме крови вносит буферная система

- 1) белковая
- 2) фосфатная
- 3) гидрокарбонатная
- 4) гемоглобиновая

101. Наиболее быстродействующей в организме является буферная система

- 1) белковая
- 2) гидрокарбонатная
- 3) фосфатная
- 4) гемоглобиновая

102. При добавлении HCl к ацетатной буферной системе

- 1) концентрации компонентов не изменяются
- 2) концентрация соли уменьшается, а кислоты увеличивается
- 3) концентрация соли увеличивается, а кислоты уменьшается
- 4) концентрация и соли, и кислоты увеличивается

103. При добавлении NaOH к ацетатной буферной системе

- 1) концентрации компонентов не изменяются
- 2) концентрация соли уменьшается, а кислоты увеличивается
- 3) концентрация соли увеличивается, а кислоты уменьшается
- 4) концентрация и соли, и кислоты увеличивается

104. Величину pH в буферной системе рассчитывают по уравнению

- 1) Аррениуса
- 2) Вант-Гоффа
- 3) Нернста-Петерса
- 4) Гендерсона-Гассельбаха

Тема 7 «Гетерогенные равновесия»

105. Причины повышенной устойчивости эмали зуба к растворению

- 1) образование фторапатита
- 2) повышенное содержание ионов Ca^{2+} в слюне
- 3) пониженное содержание ионов Ca^{2+} в слюне
- 4) слабощелочная среда в полости рта

106. Основное минеральное вещество костной ткани:

- 1) фосфат кальция
- 2) фторапатит
- 3) фторид кальция

- 4) гидроксофосфат кальция

107. Растворимость малорастворимых веществ характеризуют

- 1) константой Больцмана
- 2) произведением растворимости
- 3) константой ионизации
- 4) ионным произведением

108. Чем больше величина константы растворимости (K_s или ПР) малорастворимого электролита, тем

- 1) меньше растворимость
- 2) больше растворимость
- 3) растворимость не зависит от величины ПР
- 4) величина ПР не связана с растворимостью

109. Если в растворе произведение концентраций ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, больше произведения растворимости, то

- 1) раствор пересыщен, осадок образуется
- 2) раствор ненасыщен, осадок растворяется
- 3) раствор насыщен, осадок не выпадает
- 4) раствор пересыщен, осадок не образуется

110. Взаимосвязь произведения растворимости бинарного малорастворимого электролита и его растворимости (S) выражается уравнением

- 1) $ПР = 4S^3$
- 2) $ПР = 4S^2$
- 3) $ПР = S^2$
- 4) $ПР = 2S^3$

111. Осадок малорастворимого электролита выпадает, если

- 1) $ПР > П_c$
- 2) $ПР < П_c$
- 3) $ПР = П_c$
- 4) выпадение осадка не зависит от ПР

112. Если $ПР (CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $ПР (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $ПР (CaCO_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$, то растворимость меньше у

- 1) $CaSO_4$
- 2) $BaSO_4$
- 3) $CaCO_3$
- 4) растворимость одинакова для всех веществ

113. Растворимость $CaSO_4$ понизится в наибольшей степени при добавлении

- 1) $NaCl$
- 2) воды
- 3) $CaCl_2$
- 4) растворимость не может понизиться ни при каких условиях

114. Растворимость $CaSO_4$ понизится в наибольшей степени при добавлении

- 1) этанола
- 2) $NaCl$
- 3) воды
- 4) растворимость не может понизиться ни при каких условиях

115. Растворимость малорастворимого электролита в присутствии одноименного иона

- 1) не изменяется
- 2) увеличивается
- 3) уменьшается
- 4) может и увеличиваться, и уменьшаться в зависимости от концентрации этого иона

116. В состав зубной эмали входит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Использование фторсодержащих зубных паст приводит к

- 1) уменьшению P_c и увеличению PP
- 2) увеличению P_c и увеличению PP
- 3) уменьшению P_c , PP не изменяется
- 4) увеличению P_c , PP не изменяется

117. В состав зубной эмали входит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Использование кальцийсодержащих зубных паст приводит к

- 1) уменьшению P_c , PP не изменяется
- 2) увеличению P_c и увеличению PP
- 3) увеличению P_c , PP не изменяется
- 4) уменьшению P_c и увеличению PP

118. Образующиеся после еды кислые продукты

- 1) не влияют на зубную ткань
- 2) укрепляют зубную ткань
- 3) разрушают зубную ткань
- 4) могут и укреплять и разрушать зубную ткань в зависимости от типа продукта

Тема 8 «Комплексные соединения. Лигандообменные процессы»

119. Комплексообразователь – это

- 1) ион, занимающий центральное место, являющийся акцептором электронных пар
- 2) ион, занимающий центральное место, являющийся донором электронных пар
- 3) только d-элементы, доноры электронных пар
- 4) только p-элементы, акцепторы электронных пар

120. Лиганды – это

- 1) молекулы, доноры электронных пар
- 2) молекулы и ионы, доноры электронных пар
- 3) ионы, акцепторы электронных пар
- 4) молекулы и ионы, акцепторы электронных пар

121. Дентатность – это

- 1) число связей между комплексообразователем и лигандами
- 2) число электронодонорных атомов в лиганде
- 3) число электронодонорных атомов в комплексообразователе
- 4) число электроноакцепторных атомов в комплексообразователе

122. Чем меньше $K_{\text{нест}}$, тем комплекс более

- 1) устойчивый
- 2) устойчивость не определяется величиной $K_{\text{нест}}$
- 3) неустойчивый
- 4) растворимый

123. Чему равна степень окисления комплексообразователя в молекуле $K_2[PtCl_6]$?

- 1) +3
- 2) +4
- 3) +2
- 4) +6

124. Определите заряд внутренней сферы и координационное число комплексообразователя в комплексном соединении $K_4[Fe(OH)_2(CN)_4]$

- 1) +4, 4
- 2) +2, 6
- 3) -4, 6
- 4) -2, 4

125. Выберите правильное название комплексному соединению $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2(CN)]Br_2$

- 1) дибромоцианодиаквадтриамминкобальта (III)
- 2) бромид цианодиаквадтриамминкобальта (III)
- 3) бромид цианодиаквадтриамминкобальта (II)
- 4) цианодиаквадтриамминкобальтат (III) брома

126. В комплексном соединении $[Ni(NH_3)_5Cl]OH$ заряд внутренней сферы и заряд комплексообразователя равны

- 1) +2, +2
- 2) -2, +1
- 3) +1, +2
- 4) +2, +1

127. Назовите комплексообразователь в гемоглобине

- 1) Fe^0
- 2) Fe^{2+}
- 3) Fe^{3+}
- 4) Mg^{2+}

128. Какой элемент является комплексообразователем в хлорофилле?

- 1) кобальт
- 2) железо
- 3) марганец
- 4) магний

129. Какой элемент является комплексообразователем в витамине B_{12} ?

- 1) кобальт
- 2) железо
- 3) магний
- 4) никель

130. Какой комплекс наиболее прочный?

- 1) $K_{\text{нест}} [Zn(NH_3)_4]^{2+} = 8,3 \cdot 10^{-12}$
- 2) $K_{\text{нест}} [Zn(OH)_4]^{2-} = 1,99 \cdot 10^{-18}$
- 3) $K_{\text{нест}} [Zn(CN)_4]^{2-} = 2,4 \cdot 10^{-20}$
- 4) $K_{\text{нест}} [Zn(H_2O)_4]^{2+} = 2,1 \cdot 10^{-10}$

131. Как можно разрушить комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$: а) добавить HNO_3 ; б) добавить $NaOH$; в) добавить $NaCl$; г) добавить KI

- 1) а,б
- 2) б,в
- 3) в,г
- 4) а,г

132. Определите геометрию комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

- 1) тетраэдр
- 2) октаэдр
- 3) квадрат
- 4) линейная

133. Определите геометрию комплекса $\text{K}_4[\text{FeF}_6]$

- 1) тетраэдр
- 2) октаэдр
- 3) квадрат
- 4) линейная

134. Определите геометрию комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$

- 1) тетраэдр
- 2) октаэдр
- 3) квадрат
- 4) линейная

135. Определите геометрию комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$

- 1) тетраэдр
- 2) октаэдр
- 3) квадрат
- 4) линейная

136. Какой комплекс не имеет первичной диссоциации?

- 1) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
- 2) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- 4) $\text{NH}_4 [\text{Ag}(\text{CN})_2]$

137. Комплексоны – это

- 1) любые лиганды
- 2) бидентатные лиганды
- 3) любые комплексообразователи
- 4) только полидентатные лиганды

Тема 9 «Основы электрохимии. Редокс-процессы и равновесия»

138. Перманганат калия в кислой среде восстанавливается до

- 1) манганат-иона
- 2) оксида марганца (II)
- 3) оксида марганца (IV)
- 4) катиона Mn^{2+}

139. Перманганат калия в нейтральной среде восстанавливается до

- 1) манганат-иона
- 2) оксида марганца (II)

- 3) оксида марганца (IV)
- 4) катиона Mn^{2+}

140. Перманганат калия в щелочной среде восстанавливается до

- 1) манганат-иона;
- 2) оксида марганца (II)
- 3) оксида марганца (IV)
- 4) катиона Mn^{2+}

141. Каждая полуреакция восстановления или окисления количественно характеризуется:

- 1) степенью окисления
- 2) валентностью окислителя
- 3) стандартным окислительно-восстановительным потенциалом
- 4) числом Фарадея

142. В реакции $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ число электронов, принятых окислителем, равно

- 1) 1
- 2) 2
- 3) 3
- 4) 4

143. Указать вещество, которое является сильным окислителем

- 1) HCl
- 2) H_2O
- 3) Na_2SO_4
- 4) HNO_3

144. Указать вещество, которое является сильным восстановителем

- 1) Na_2S
- 2) Na_2SO_4
- 3) NaOH
- 4) NaCl

145. Указать вещество, которое может быть и окислителем, и восстановителем

- 1) H_2O
- 2) H_2O_2
- 3) CO_2
- 4) CH_4

146. Коэффициенты при окислителе и восстановителе в реакции

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ соответственно равны

- 1) 2,3
- 2) 1,3
- 3) 3,1
- 4) 3,2

147. Кондуктометрия – это

- 1) измерение ЭДС гальванического элемента
- 2) измерение силы тока в электрохимической цепи
- 3) измерение удельной электрической проводимости жидких сред
- 4) измерение электродного потенциала

148. При сахарном диабете в моче может присутствовать глюкоза. При этом удельная электрическая проводимость

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) не изменяется
- 4) может как увеличиваться, так и уменьшаться

149. Максимальная полезная работа гальванического элемента при постоянных температуре и давлении равна

- 1) $\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\circ}^+$
- 2) $\Delta U = -n \cdot F \cdot E_{\text{ЭДС}}$
- 3) $\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{ЭДС}}$
- 4) $\Delta U = -n \cdot F \cdot E_{\circ}^+$

150. Гальванический элемент - это

- 1) устройство, состоящее из двух электродов и раствора электролита
- 2) устройство для разложения вещества с помощью электрического тока
- 3) устройство, которое превращает энергию химической реакции в электрическую
- 4) устройство, которое превращает электрическую энергию в химическую

151. Зависимость потенциала электрода от концентрации или активности ионов в растворе определяется уравнением

- 1) Фарадея
- 2) Вант-Гоффа
- 3) Гиббса
- 4) Нернста

152. Электродный потенциал возникает

- 1) на границе соприкосновения двух металлов в результате обмена ионами металлов
- 2) на границе соприкосновения двух металлов в результате перехода свободных электронов из одного металла в другой
- 3) на границе раздела металл – раствор, содержащий катионы этого металла
- 4) на границе соприкосновения двух растворов одного электролита с разной концентрацией

153. Окислительно-восстановительный потенциал возникает

- 1) на границе соприкосновения инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного вещества
- 2) на границе соприкосновения двух металлов в результате перехода свободных электронов из одного металла в другой
- 3) на границе раздела металл – раствор, содержащий катионы этого металла
- 4) на границе соприкосновения двух растворов одного электролита с разной концентрацией

154. Водородный электрод схематично изображается

- 1) H_2 / H^+
- 2) $\text{Al}, \text{H}_2 / \text{H}^+$
- 3) $\text{Cu}, \text{H}_2 / \text{H}^+$
- 4) $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+$

155. Стандартный потенциал водородного электрода равен

- 1) 0,22 В
- 2) 0,76 В
- 3) 0,0 В

4) 0,34 В

156. Потенциометрия – это

- 1) метод измерения электропроводности растворов электролитов
- 2) метод измерения константы скорости окислительно-восстановительной реакции
- 3) метод измерения электродных потенциалов
- 4) метод измерения силы тока в гальваническом элементе

157. В потенциометрии стеклянный электрод используется в качестве индикаторного электрода

- 1) для измерения электропроводности растворов электролитов
- 2) для измерения рН в водных растворах электролитов
- 3) для измерения степени диссоциации слабых электролитов
- 4) для измерения силы тока в гальваническом элементе

158. Электрод, потенциал которого не зависит от концентрации анализируемого иона, называется

- 1) электродом измерения
- 2) +лектродом сравнения
- 3) индикаторным электродом
- 4) стандартным электродом

159. При контакте золотого и стального протезов с нейтральной слюной, содержащей растворенный кислород, на аноде окисляется

- 1) золото
- 2) кислород
- 3) вода
- 4) +железо

160. При коррозии протеза из сплава золота и меди в нейтральной среде, содержащей растворенный кислород, на катоде восстанавливается

- 1) золото
- 2) медь
- 3) кислород
- 4) вода

161. Для определения рН потенциометрическим методом в качестве электрода сравнения используется электрод

- 1) платиновый
- 2) стеклянный
- 3) водородный
- 4) хлорсеребряный

Тема 10 «Поверхностные явления в гетерогенных системах. ПАВ и их свойства»

162. При увеличении температуры величина поверхностного натяжения жидкостей

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) не изменяется
- 4) жидкости не обладают поверхностным натяжением

163. Уравнение Гиббса-Гельмгольца позволяет рассчитать

- 1) поверхностное натяжение
- 2) +полную поверхностную энергию
- 3) теплоту образования поверхности
- 4) температурный коэффициент поверхностного натяжения

164. Единицей измерения величины поверхностного натяжения в системе СИ

- 1) Дж/м
- 2) Н/м²
- 3) Дж/м²
- 4) Дж/К·моль

165. Уравнение Шишковского устанавливает зависимость

- 1) поверхностного натяжения от величины адсорбции ПАВ в растворе
- 2) поверхностного натяжения раствора ПАВ от температуры
- 3) поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в растворе
- 4) поверхностного натяжения от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ

166. Метод Ребиндера, используемый для определения поверхностного натяжения жидкостей, основан на измерении

- 1) максимального давления пузырька воздуха, пробивающего поверхностный слой жидкости
- 2) силы отрыва проволоочного кольца от поверхности жидкости
- 3) высоты поднятия жидкости в капилляре
- 4) числа капель жидкости, вытекающих из сталагмометра

167. Критическая концентрация мицеллообразования — это

- 1) максимальная концентрация ПАВ в растворе
- 2) концентрация ПАВ, при которой все молекулы находятся в объеме фазы
- 3) концентрация ПАВ, при которой все молекулы находятся в поверхностном слое
- 4) минимальная концентрация ПАВ в растворе, при которой образуются мицеллы

168. К ПАВ относятся вещества, обладающие

- 1) положительной поверхностной активностью и отрицательной адсорбцией
- 2) отрицательной поверхностной активностью и положительной адсорбцией
- 3) положительной поверхностной активностью и положительной адсорбцией
- 4) отрицательной поверхностной активностью и отрицательной адсорбцией

169. Согласно правилу Дюкло-Траубе, поверхностная активность с увеличением длины углеводородного радикала на одну CH_2 — группу

- 1) увеличивается в 3,2 раза
- 2) уменьшается в 3,2 раза
- 3) не изменяется
- 4) изменяется не закономерно

170. Какой спирт обладает наибольшей поверхностной активностью?

- 1) пропанол-1
- 2) метанол
- 3) бутанол-1
- 4) этанол

171. При увеличении температуры величина полной поверхностной энергии жидкостей

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) не изменяется
- 4) жидкости не обладают полной поверхностной энергией

172. Для поверхностно-инактивных веществ

- 1) величины поверхностной активности и адсорбции положительны
- 2) величины поверхностной активности и адсорбции отрицательны
- 3) величина поверхностной активности положительна, а адсорбции – отрицательна
- 4) величина поверхностной активности отрицательна, а адсорбции – положительна

173. Какое явление наблюдается при растворении неполярных жидкостей, нерастворимых в воде, в водных растворах ПАВ?

- 1) коацервация
- 2) солубилизация
- 3) мицеллообразование
- 4) коагуляция

174. Максимальным поверхностным натяжением обладает

- 1) пропанол
- 2) муравьиная кислота
- 3) бензол
- 4) вода

175. В коллоидных растворах самопроизвольно протекают процессы агрегации, при этом

- 1) поверхностная энергия увеличивается
- 2) поверхностная энергия уменьшается
- 3) величина поверхностной энергии не изменяется
- 4) величина поверхностной энергии не связана с процессом агрегации

176. Молекула ПАВ имеет дифильное строение, т.е.

- 1) содержит полярную функциональную группу и неполярный углеводородный радикал
- 2) содержит неполярную функциональную группу и полярный углеводородный радикал
- 3) содержит несколько двойных связей
- 4) является электролитом

177. ККМ – это

- 1) максимальная концентрация коллоидного ПАВ, при которой образуются мицеллы
- 2) +минимальная концентрация коллоидного ПАВ, при которой образуются мицеллы
- 3) минимальная концентрация коллоидного ПАВ, при которой коагулируют мицеллы
- 4) минимальная концентрация коллоидного ПАВ, при которой наступает стабилизация лиофобного золя

178. Угол смачивания рассчитывают по

- 1) уравнению Дюпре
- 2) уравнению Рэлея
- 3) закону Генри

- 4) закону Юнга

179. Молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся фаз называется

- 1) когезией
- 2) смачиванием
- 3) адгезией
- 4) адсорбцией

180. Краевой угол смачивания – это

- 1) угол, образованный касательной, проведенной к седиментационной кривой
- 2) угол между поверхностью и касательной к контуру капли, вершина которого лежит в точке контакта трех фаз
- 3) угол между связями в дифильной молекуле ПАВ
- 4) угол полиэдрической частицы дисперсной фазы

181. Притяжение атомов, молекул, ионов внутри отдельной фазы называется

- 1) когезией
- 2) адгезией
- 3) адсорбцией
- 4) поверхностным натяжением

Тема 11 «Адсорбционные равновесия и процессы на границе раздела фаз»

182. В системе «полярный адсорбент – неполярный растворитель – ПАВ» молекулы адсорбата

- 1) обращены полярной частью к поверхности адсорбента
- 2) обращены неполярной частью к поверхности адсорбента
- 3) ориентированы произвольно на поверхности адсорбента
- 4) обращены полярной частью к растворителю

183. Изотерма адсорбции Ленгмюра характеризуется уравнением

- 1) $A = K \cdot c$
- 2) $A = \beta \cdot c^{1/n}$
- 3) $A = (c - c_1) \cdot V/m$
- 4) $A = A_{\infty} \cdot K \cdot c / 1 + K \cdot c$

184. Изотерма адсорбции Фрейндлиха характеризуется уравнением

- 1) $A = A_{\infty} \cdot K \cdot c / 1 + K \cdot c$
- 2) $A = K \cdot c$
- 3) $A = \beta \cdot c^{1/n}$
- 4) $A = (c - c_1) \cdot V/m$

185. Олеат натрия из водного раствора будет лучше адсорбироваться

- 1) на активированном угле
- 2) на силикагеле
- 3) одинаково на угле и на силикагеле
- 4) адсорбция не происходит

186. Изотерма адсорбции – это зависимость

- 1) величины адсорбции от температуры при постоянном давлении

- 2) величины адсорбции от концентрации вещества в растворе или давления газа при постоянной температуре
- 3) концентрации вещества в растворе от температуры при постоянной величине адсорбции
- 4) давления газа от температуры при постоянной величине адсорбции

187. Лиотропные ряды – это

- 1) ряды ионов, составленные в порядке возрастания их способности связывать среду
- 2) ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду
- 3) ряды ионов, составленные в порядке возрастания их зарядов
- 4) ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности к адсорбции

188. Согласно правилу Панета-Фаянса при ионной адсорбции

- 1) адсорбируются в поверхностном слое ионы, имеющие наибольший заряд
- 2) адсорбируются в поверхностном слое ионы, имеющие наибольший радиус
- 3) адсорбируются в поверхностном слое ионы, имеющие одинаковый состав с поверхностью адсорбента
- 4) чем больше заряд иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными участками поверхности

189. При ионообменной адсорбции

- 1) адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов, удерживает их в поверхностном слое
- 2) адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор все ионы того же знака, вытесненные с поверхности
- 3) на полярной поверхности адсорбента образуется двойной электрический слой из потенциалопределяющих ионов и противоионов
- 4) адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество ионов того же знака, вытесненных с поверхности

190. Ионообменная адсорбция применяется для

- 1) стабилизации дисперсных систем
- 2) изучения коагуляции лиофобных дисперсных систем
- 3) устранения жесткости воды
- 4) определения поверхностного натяжения

191. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса выражается

- 1) $-d\sigma = \sum \Gamma_i \cdot d\mu$
- 2) $d\sigma = \sum \Gamma_i \cdot d\mu$
- 3) $-dc = \sum \Gamma_i \cdot d\mu$
- 4) $dc = \sum \Gamma_i \cdot RT$

192. Из ионов одинакового заряда минимальную адсорбционную способность проявляют ионы

- 1) наибольшего радиуса
- 2) наименьшего радиуса
- 3) величина радиуса иона не влияет на адсорбцию
- 4) ионы, которые больше поляризуются

193. Адсорбент – это

- 1) вещество, которое перераспределяется в процессе адсорбции

- 2) вещество, на поверхности которого протекает адсорбция
- 3) стабилизатор адсорбции
- 4) адсорбционный комплекс, содержащий активные центры поверхности

194. В системе «неполярный адсорбент – полярный растворитель – ПАВ» молекулы адсорбата

- 1) обращены полярной частью к поверхности адсорбента
- 2) ориентированы произвольно на поверхности адсорбента
- 3) обращены неполярной частью к растворителю
- 4) +обращены неполярной частью к поверхности адсорбента

195. Максимальной адсорбционной способностью обладает ион

- 1) Fe^{3+}
- 2) Li^{+}
- 3) Mg^{2+}
- 4) Ba^{2+}

196. При образовании мицеллы лиофобного золя потенциалопределяющие ионы адсорбируются по правилу

- 1) Шульце-Гарди
- 2) Ребиндера
- 3) Панета-Фаянса
- 4) Гиббса-Гельмгольца

197. Хроматография – это физико-химический метод разделения смесей, основанный

- 1) на различной способности веществ к адсорбции
- 2) на различной способности веществ рассеивать свет
- 3) на различной способности веществ проводить электрический ток
- 4) на различной способности веществ поглощать излучение

Тема 12 «Дисперсные системы. Устойчивость и коагуляция в дисперсных системах»

198. Леофобные коллоидные растворы – это

- 1) обратимые системы, образующиеся в результате самопроизвольного диспергирования частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде
- 2) необратимые системы, для образования которых требуется затрата работы
- 3) необратимые системы, образующиеся в результате самопроизвольного диспергирования частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде
- 4) обратимые системы, для образования которых требуется затрата работы

199. Коагулирующим действием обладает ион электролита

- 1) заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы
- 2) одного и того же знака с зарядом коллоидной частицы
- 3) радиус которого больше
- 4) радиус которого меньше

200. В лиофильных коллоидных растворах взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой

- 1) ярко выражено
- 2) отсутствует
- 3) не имеет значения

- 4) выражено незначительно

201. Пептизация – это

- 1) растворение солей в растворителе с помощью пептизатора
- 2) образование геля
- 3) диспергирование свежеполученных осадков с помощью пептизатора;
- 4) механическое диспергирование с помощью специальных устройств

202. Коагулирующее действие иона-коагулянта тем больше, чем

- 1) меньше его заряд
- 2) больше его заряд
- 3) больше его радиус
- 4) меньше его радиус

203. Конденсационный метод получения коллоидных растворов - это

- 1) получение гетерогенной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в более крупные агрегаты
- 2) механическое измельчение частиц дисперсной фазы
- 3) растворение твердых, жидких или газообразных веществ в жидкой среде
- 4) осторожное выпаривание жидкости и получение сухого остатка

204. Коагулирующее действие электролитов определяется правилом

- 1) Панета – Фаянса
- 2) Шульце – Гарди
- 3) Ребиндера
- 4) Дюкло – Траубе

205. Гетерогенная система, состоящая из жидкой дисперсной фазы и газообразной дисперсионной среды, называется

- 1) эмульсией
- 2) пеной
- 3) суспензией
- 4) аэрозодем

206. Седиментация – это

- 1) взаимодействие частиц с образованием крупных агрегатов
- 2) отталкивание частиц друг от друга
- 3) способность частиц находиться во взвешенном состоянии
- 4) оседание частиц под действием силы тяжести

207. Гетерогенная система, состоящая из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды, называется

- 1) эмульсией
- 2) пеной
- 3) суспензией
- 4) аэрозодем

208. К веществам, способным вызвать коагуляцию лиофобных систем, относят

- 1) поверхностно-активные вещества
- 2) высокомолекулярные соединения
- 3) электролиты
- 4) неэлектролиты

209. Наименьшим порогом коагуляции для золя гидроксида железа с отрицательно заряженными частицами обладает электролит

- 1) хлорид калия
- 2) сульфат калия
- 3) хлорид алюминия
- 4) хлорид бария

210. Гетерогенная система, состоящая из твердой дисперсной фазы и газообразной дисперсионной среды, называется

- 1) эмульсией
- 2) пеной
- 3) суспензией
- 4) порошком

211. К методам очистки дисперсных систем не относится

- 1) ультрафильтрация
- 2) электродиализ
- 3) электрофорез
- 4) диализ

212. Как можно уменьшить работу диспергирования и повысить дисперсность измельчаемого материала?

- 1) добавить в систему электролит
- 2) добавить в систему поверхностно-инактивное вещество
- 3) повысить температуру
- 4) добавить в систему поверхностно-активное вещество

213. Тип эмульсии можно определить

- 1) методом Ребиндера
- 2) методом окрашивания с применением водорастворимого красителя
- 3) методом измерения вязкости
- 4) методом нанесения капли эмульсии на стекло

214. Чем завершается процесс быстрой коагуляции?

- 1) выпадением осадка из частиц дисперсной фазы
- 2) стабилизацией коллоидной системы
- 3) обращением фаз
- 4) образованием двойного электрического слоя на частицах дисперсной фазы

215. По предложению Пескова устойчивость дисперсных систем делят на два вида

- 1) агрегативную и коагуляционную
- 2) седиментационную и термодинамическую
- 3) седиментационную и агрегативную
- 4) термодинамическую и кинетическую

216. Для повышения устойчивости золя гидроксида железа к коагуляции добавляют

- 1) раствор сильного электролита
- 2) раствор слабого электролита
- 3) раствор высокомолекулярного соединения
- 4) этиловый спирт

217. Дисперсность – это

- 1) величина, обратная поперечному размеру частиц
- 2) поперечный размер частиц
- 3) величина, обратная удельной поверхности частиц
- 4) число частиц в единице объема системы

218. Закономерности коагуляции электролитами описываются правилом

- 1) Дюкло-Траубе
- 2) Шульце-Гарди
- 3) Панета-Фаянса
- 4) Гельмгольца-Смолуховского

219. Коллоидная защита – это

- 1) введение в золь высокомолекулярного соединения
- 2) введение в золь раствора электролита
- 3) введение в золь низкомолекулярного соединения
- 4) введение в золь тонкодисперсных порошков

220. Аддитивность смеси электролитов при коагуляции – это

- 1) один электролит усиливает действие другого
- 2) один электролит ослабляет действие другого
- 3) взаимная коагуляция
- 4) суммирующее коагулирующее действие электролитов

221. Для стабилизации эмульсий прямого типа (масло/вода) используют ПАВ

- 1) с низким числом ГЛБ
- 2) с высоким числом ГЛБ
- 3) независимо от числа ГЛБ
- 4) ПАВ нельзя использовать для стабилизации эмульсий

222. Золь хлорида серебра получен при добавлении 0,01 М раствора хлорида калия к избытку 0,01 М раствора нитрата серебра. Какой из электролитов при коагуляции этого золя будет обладать наименьшей коагулирующей способностью?

- 1) $K_3[Fe(CN)_6]$
- 2) $MgSO_4$
- 3) $K_4[Fe(CN)_6]$
- 4) $NaCl$

223. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы?

- 1) самопроизвольным диспергированием частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде
- 2) коагуляцией электролитами
- 3) конденсацией и диспергированием с затратой работы
- 4) электрофорезом

224. Электродиализ – это

- 1) метод определения размера частиц дисперсной фазы
- 2) метод очистки коллоидных систем
- 3) метод изучения электрических свойств коллоидных систем
- 4) метод получения коллоидных систем

225. Порог коагуляции электролита – это

- 1) минимальная молярная концентрация электролита, при которой наступает быстрая коагуляция золя
- 2) заряд иона электролита, вызывающего коагуляцию золя
- 3) концентрация золя, при которой наступает его быстрая коагуляция
- 4) максимальная молярная концентрация электролита, при которой наступает быстрая коагуляция золя

226. Ультрафильтрация – это

- 1) очистка жидкостей от взвешенных частиц с помощью центрифугирования
- 2) очистка жидкостей от ионных примесей под действием электрического поля
- 3) диализ под давлением
- 4) хроматографическое разделение веществ

227. Каковы размеры частиц коллоидного раствора?

- 1) 100 нм
- 2) < 100 нм
- 3) 1-100 нм
- 4) 1-1000 нм

228. При сливании 30 мл 0,03 М AgNO_3 и 10 мл 0,03 М KCl образуется

- 1) положительно заряженная гранула мицеллы
- 2) осадок хлорида серебра
- 3) отрицательно заряженная гранула мицеллы
- 4) незаряженная гранула

229. Гранулой мицеллы называют агрегат вместе с

- 1) адсорбционным слоем
- 2) адсорбционным и диффузным слоями
- 3) диффузным слоем
- 4) потенциалопределяющими ионами

230. Мицеллу лиофобного золя образует

- 1) агрегат и диффузный слой
- 2) агрегат с адсорбционным слоем
- 3) гранула с адсорбционным слоем
- 4) гранула и диффузный слой

231. В основе аппарата «искусственная почка» лежит

- 1) ультрафильтрация
- 2) электродиализ
- 3) гемодиализ
- 4) коагуляция

232. Электрокинетический потенциал – это

- 1) потенциал течения
- 2) потенциал оседания
- 3) потенциал диффузного слоя
- 4) потенциал на плоскости скольжения

233. Ионы, первыми адсорбирующиеся на поверхности твердой фазы при образовании ДЭС, называются

- 1) ионами диффузного слоя

- 2) противоионами
- 3) потенциалопределяющими ионами
- 4) ионами адсорбционного слоя

234. Дзета-потенциал не зависит от

- 1) температуры
- 2) диэлектрической проницаемости среды
- 3) введения электролитов
- 4) радиуса частиц коллоидной системы

235. К электрокинетическим свойствам дисперсных систем относят

- 1) опалесценцию
- 2) диффузию
- 3) потенциал течения
- 4) электродиализ

236. Электрофорез – это

- 1) перемещение среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы
- 2) перемещение дисперсной фазы в электрическом поле относительно неподвижной дисперсионной среды
- 3) перемещение в электрическом поле дисперсной фазы и дисперсионной среды одновременно
- 4) возникновение разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы

237. Способность жидкостей, содержащих лечебные ионы и молекулы, проникать через капиллярную систему под действием электрического поля, называется

- 1) электроосмосом
- 2) электрофорезом
- 3) электродиализом
- 4) потенциалом течения

238. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского позволяет вычислить

- 1) потенциал течения
- 2) потенциал седиментации
- 3) электрокинетический потенциал
- 4) потенциал диффузного слоя

239. Двойной электрический слой состоит

- 1) из двух слоев одинаково заряженных ионов
- 2) из адсорбционного слоя ионов и диффузионного слоя противоионов
- 3) из слоя потенциалобразующих ионов и адсорбционного слоя ионов
- 4) из слоя потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов

Тема 13 «Высокомолекулярные соединения и их свойства»

240. Вязкость жидкостей – это

- 1) напряжение сдвига, приводящее к течению жидкостей
- 2) коэффициент пропорциональности в уравнении Эйнштейна для жидкостей
- 3) деформация жидкостей
- 4) коэффициент пропорциональности в уравнении Ньютона для течения жидкостей

241. Уравнение Пуазейля позволяет вычислить

- 1) вязкость золя
- 2) радиус частиц золя
- 3) скорость движения частиц золя
- 4) электрический потенциал на частицах золя

242. Вязкость жидкостей измеряют с помощью

- 1) калориметра
- 2) вискозиметра
- 3) сталагмометра
- 4) ареометра

243. Вязкость жидкостей измеряется в системе СГС в

- 1) $\text{Па} \cdot \text{с}$
- 2) П
- 3) Па
- 4) $\text{Н} \cdot \text{с}$

244. К какому электроду будут перемещаться частицы белка при электрофорезе в 0,001 М растворе гидроксида натрия, если рН изоэлектрической точки равен 4,6

- 1) к аноду
- 2) к катоду
- 3) вначале к катоду, а затем к аноду
- 4) не перемещается

245. Белок альбумин с рН изоэлектрической точки, равной 4,8, при рН = 4,8 движется при электрофорезе

- 1) к катоду
- 2) к аноду
- 3) остается неподвижным
- 4) денатурируется

246. Процесс застудневания ускоряется при

- 1) $\text{pH} < \text{pH}$ изоэлектрической точки
- 2) $\text{pH} > \text{pH}$ изоэлектрической точки
- 3) $\text{pH} = \text{pH}$ изоэлектрической точки
- 4) величина рН не влияет

247. Изоэлектрическое состояние белка – это

- 1) состояние белковой молекулы, при котором ее положительные и отрицательные заряды взаимно скомпенсированы
- 2) состояние белковой молекулы, при котором она заряжена положительно
- 3) состояние белковой молекулы, при котором число карбоксильных групп равно числу аминных групп
- 4) состояние белковой молекулы, при котором она заряжена отрицательно

248. Набухание, которое заканчивается растворением полимера, называется

- 1) синерезисом
- 2) тиксотропией
- 3) ограниченным
- 4) неограниченным

249. Если в молекуле белка больше карбоксильных групп, чем аминных, то рН изоэлектрической точки данного белка находится

- 1) в кислой среде
- 2) в щелочной среде
- 3) в нейтральной среде
- 4) ИЭТ не зависит от количества карбоксильных и аминных групп в молекуле белка

250. Онкотическое давление – это часть осмотического давления крови, обусловленная присутствием

- 1) неорганических неэлектролитов
- 2) электролитов
- 3) белков
- 4) низкомолекулярных соединений

251. Способность растворов ВМС осаждаться под действием электролитов называется

- 1) застудневанием
- 2) синерезисом
- 3) тиксотропией
- 4) высаливанием

252. Набухание белка будет минимальным при

- 1) $pH < pI$ изоэлектрической точки
- 2) $pH > pI$ изоэлектрической точки
- 3) $pH = pI$ изоэлектрической точки
- 4) величина pH не влияет

253. Аномально высокой вязкостью обладают

- 1) истинные растворы
- 2) лиофобные коллоидные растворы
- 3) растворы ВМС
- 4) органические растворители

254. Белок альбумин с рН изоэлектрической точки, равной 4,8, при рН = 3,5 движется при электрофорезе

- 1) к катоду
- 2) к аноду
- 3) остается неподвижным
- 4) скручивается в спираль

255. В ИЭТ белки имеют

- 1) положительный заряд
- 2) отрицательный заряд
- 3) +молекула белка электронейтральна
- 4) белки не обладают ИЭТ

256. При синерезисе объем студня

- 1) возрастает
- 2) не изменяется
- 3) изменяется произвольно
- 4) уменьшается

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

№ теста	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
№ ответа	2	1	2	2	1	3	3	2	3	1	2	4	3	1	4

№ теста	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
№ ответа	4	4	1	2	4	3	3	1	3	1	3	3	1	4	3

№ теста	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
№ ответа	1	3	2	3	4	2	1	3	2	3	3	4	1	4	4

№ теста	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
№ ответа	1	2	3	1	3	3	4	2	4	3	1	4	2	4	2

№ теста	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
№ ответа	1	3	3	1	4	3	3	3	1	1	2	1	2	4	2

№ теста	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
№ ответа	4	2	3	2	1	2	2	1	3	1	1	4	4	2	3

№ теста	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
№ ответа	3	1	3	4	1	2	3	2	3	3	2	2	3	4	2

№ теста	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
№ ответа	4	2	2	1	3	2	2	3	1	3	4	3	3	1	2
№ теста	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135
№ ответа	2	1	2	3	2	3	2	4	1	3	4	3	2	4	1

№ теста	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
№ ответа	3	4	4	3	1	3	2	4	1	2	2	3	2	3	3

№ теста	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165
№ ответа	4	3	1	4	3	3	2	2	4	3	4	2	2	3	3

№ теста	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
№ ответа	1	4	3	1	3	3	2	2	4	2	1	2	4	3	2

№ теста	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195
№ ответа	1	1	4	3	1	2	1	3	4	3	1	2	2	4	1

№ теста	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
№ ответа	3	1	2	1	1	3	2	1	2	4	4	1	3	3	4

№ теста	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225
№ ответа	3	4	2	1	3	3	1	2	1	4	2	4	3	2	1

№ теста	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240
№ ответа	3	3	1	1	4	3	4	3	4	3	2	1	3	4	4

№ теста	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255
№ ответа	1	2	2	1	3	3	1	4	1	3	4	3	3	1	4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ЛИТЕРАТУРА ОСНОВНАЯ:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для медицинских вузов. (Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. Ред. Ю.А.Ершов), 8 изд. - М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебное пособие для студентов медицинских вузов (Ред. В.А.Попков), 4 изд. – М.: Высшая школа, 2008. – 239 с.
3. Неёлова О.В., Кубалова Л.М. Руководство к лабораторно-практическим занятиям по общей химии. Учебно-методическое пособие./Под ред. докт. хим. наук, проф. К.Б. Дзерановой. Сев.-Осет. гос. ун-т им. К.Л. Хетагурова. Владикавказ: Изд-во СОГУ, 2012. – 148 с.
4. Сборник задач и упражнений по общей химии: учебное пособие для вузов / С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова). – 5 изд. - М.: Издательство Юрайт, 2012. – 255 с.
5. Общая и биоорганическая химия. (Под ред. В.А. Попкова и А.С. Берлянда). – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 368 с.
6. Жолнин А.В. Общая химия: учеб. / А.В. Жолнин; под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 400 с.
7. Практикум по общей и биоорганической химии. (Под ред. В.А. Попкова), 2 изд. - М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
8. Берлянд А.С., Гокжаев М.Б., Колодиева Е.В., Плесская Н.А., Прокопов А.А., Снякин А.П., Якушева В.И. Общая химия, часть I. Учебное пособие. – М., МГМСУ, 2006. – 102 с.
9. Берлянд А.С., Гокжаев М.Б., Жучков А.Н., Колодиева Е.В., Плесская Н.А., Прокопов А.А., Снякин А.П., Якушева В.И. Общая химия, часть II. Учебное пособие. – М., МГМСУ, 2007. – 114 с.
10. Белова Е.В., Берлянд А.С., Гокжаев М.Б., Жучков А.Н., Колодиева Е.В., Плесская Н.А., Прокопов А.А., Скопинцев В.Д., Снякин А.П., Ягова И.В.,

Якушева В.И. Общая химия, часть III. Учебное пособие. – М., МГМСУ, 2007. – 114 с.

11. Берлянд А.С., Гокжаев М.Б., Жучков А.Н., Прокопов А.А., Скопинцев В.Д., Ягова И.В. Общая химия, часть IV. Учебное пособие. – М., МГМСУ, 2011. – 134 с.
12. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии: учебное пособие для студентов мед. вузов. 3 изд. – М.: ООО «Издательство Оникс», «Издательство «Мир и образование», 2007. – 224 с.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 4 изд. - М.: Химия, 1971. – 456 с.

ЛИТЕРАТУРА ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ:

1. Общая химия. Учебник для медицинских вузов. (В.А. Попков, С.А. Пузаков). – М.: ГЭОТАР Медиа, 2007. – 976 с.
2. Биоорганическая химия. Учебник. (Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.). 7 изд. - М.: Дрофа, 2008. – 543 с.
3. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии (Под ред. Н.А. Тюкавкиной). 5 изд. - М.: Дрофа, 2009. – 318 с.
4. Слесарев В.И. Химия: основы химии живого. – СПб.: Химиздат, 2000. – 768с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 240 с.
7. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия. – М.: Химия, 2000.– 320 с.
8. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320 с.
9. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пособие под общей ред. Е.В. Барковского. – Минск: Высшая школа, 1997. – 176 с.

10. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Изд. Дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.
11. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды: Учебник для вузов. – М.: Мир, 2005. – 296 с.
12. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2005. – 1200 с.
13. Кудрин А.Н. Фармакология. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
14. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. Учебное пособие. – М.: Медпресс-информ, 2007. – 624 с.
15. Биоорганическая химия. Учебник. (Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.). 7 изд. – М.: Дрофа, 2008. – 543 с.
16. Боровский Е.В. Биология полости рта. – М.: Медицинская книга, 2001.
17. Денисов А.Б. Слюнные железы. Слюна. – М.: Издательство РАМН, 2009. – 470 с.
18. Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. Механизмы токсического действия неорганических соединений. – М.: Медицина, 1989. – 272 с.

ИНТЕРНЕТ РЕСУРСЫ

1. http://www.msmsu.ru/obrazovanie/student/studentu/facultet-cafedra/stomatologicheskii_fakultet/kafedra-obshchey-i-bioorganicheskoy-khimii/literature/
2. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970415702.html?SSr=45013379b60803afecdf57828011959>
3. Электронно-библиотечная система «КнигаФонд»: <http://www.knigafund.ru>
4. Электронная библиотека 1-го МГМУ им. И.М. Сеченова: <http://www.scsml.rssi.ru>
5. Научная электронная библиотека: <http://elibrary.ru/defaultx.asp>
6. Chemlib/ru, Chemist.ru, ACD Labs, MSU Chem/ru.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Коэффициенты активности ионов при различных ионных силах растворов

Ионная сила раствора I, моль/л	Заряд иона			Ионная сила раствора I, моль/л	Заряд иона		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,07	0,80	0,39	0,12
0,001	0,96	0,86	0,73	0,08	0,79	0,35	0,09
0,005	0,92	0,72	0,51	0,09	0,78	0,34	0,08
0,010	0,89	0,63	0,39	0,10	0,78	0,33	0,08
0,020	0,87	0,57	0,28	0,15	0,73	0,27	0,06
0,030	0,85	0,53	0,24	0,20	0,70	0,24	0,04
0,040	0,83	0,49	0,20	0,25	0,68	—	—
0,045	0,82	0,51	0,17	0,30	0,66	—	—
0,050	0,81	0,44	0,15	0,40	0,64	—	—
0,060	0,81	0,41	0,13	0,50	0,62	—	—

Таблица 2

Константы диссоциации слабых кислот и оснований (T = 298K)

Кислота	Формула	Равновесие диссоциации	K_a	pK_a
Азотистая кислота	HNO ₂	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,13 \times 10^{-4}$	3,29
Борная кислота	H ₃ BO ₃	$\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B(OH)}_4^- + \text{H}^+$	$6,75 \times 10^{-10}$	9,24
Вода	H ₂ O	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,82 \times 10^{-16}$	15,74
Кремниевая кислота	H ₂ SiO ₃	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$2,00 \times 10^{-10}$	9,70
		$\text{HSiO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$1,6 \times 10^{-12}$	11,80
Мышьяковая кислота	H ₃ AsO ₄	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$5,50 \times 10^{-3}$	2,26
		$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	$1,07 \times 10^{-7}$	6,97
		$\text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$3,02 \times 10^{-12}$	11,52
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$2,6 \times 10^{-12}$	11,58
Роданистоводородная кислота	HSCN	$\text{HSCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SCN}^-$	$1,4 \times 10^{-1}$	0,85
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \times 10^{-2}$	1,87
		$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$1,23 \times 10^{-7}$	6,91

Сероводородная кислота	H ₂ S	H ₂ S ↔ H ⁺ + HS ⁻ HS ⁻ ↔ H ⁺ + S ²⁻	1,05×10 ⁻⁷ 1,23×10 ⁻¹³	6,98 12,91
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃ ↔ H ⁺ + HCO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ ↔ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	4,27×10 ⁻⁷ 4,68×10 ⁻¹¹	6,37 10,33
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ↔ H ⁺ + CH ₃ COO ⁻	1,74×10 ⁻⁵	4,76
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ ↔ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	7,24×10 ⁻³	2,14
		H ₂ PO ₄ ⁻ ↔ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	6,17×10 ⁻⁸	7,21
		HPO ₄ ²⁻ ↔ H ⁺ + PO ₄ ³⁻	4,57×10 ⁻¹³	12,34
Фтороводородная кислота	HF	HF ↔ H ⁺ + F ⁻	6,67×10 ⁻⁴	3,18
Хлорноватистая кислота	HClO	HClO ↔ H ⁺ + ClO ⁻	2,82×10 ⁻⁸	7,55
Хромовая кислота	H ₂ CrO ₄	H ₂ CrO ₄ ↔ H ⁺ + HCrO ₄ ⁻	9,55	-0,98
		HCrO ₄ ⁻ ↔ H ⁺ + CrO ₄ ²⁻	3,16×10 ⁻⁷	6,50
Цианистоводородная кислота	HCN	HCN ↔ H ⁺ + CN ⁻	4,93×10 ⁻¹⁰	9,31
Щавелевая кислота	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ C ₂ O ₄ ↔ H ⁺ + HC ₂ O ₄ ⁻	6,46×10 ⁻²	1,19
		HC ₂ O ₄ ⁻ ↔ H ⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	6,17×10 ⁻⁵	4,21
Основание	Формула	Равновесие диссоциации	K _b	pK _b
Алюминия гидроксид	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ ↔ Al(OH) ₂ ⁺ + OH ⁻	7,41×10 ⁻⁹	8,13
		Al(OH) ₂ ⁺ ↔ AlOH ²⁺ + OH ⁻	2,14×10 ⁻⁹	8,67
		AlOH ²⁺ ↔ Al ³⁺ + OH ⁻	1,05×10 ⁻⁹	8,98
Аммония гидроксид	NH ₄ OH	NH ₄ OH ↔ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	1,74×10 ⁻⁵	4,76
Бериллия гидроксид	Be(OH) ₂	Be(OH) ₂ ↔ BeOH ⁺ + OH ⁻	3,16×10 ⁻⁷	6,50
		BeOH ⁺ ↔ Be ²⁺ + OH ⁻	5,00×10 ⁻⁹	8,30
Бария гидроксид	Ba(OH) ₂	BaOH ⁺ ↔ Ba ²⁺ + OH ⁻	2,29×10 ⁻¹	0,64
Ванадия(II) гидроксид	V(OH) ₂	VOH ⁺ ↔ V ²⁺ + OH ⁻	2,88×10 ⁻⁸	7,54
Ванадия(III) гидроксид	V(OH) ₃	V(OH) ₂ ⁺ ↔ VOH ²⁺ + OH ⁻	3,31×10 ⁻¹¹	10,48
		VOH ²⁺ ↔ V ³⁺ + OH ⁻	8,32×10 ⁻¹²	11,08
Ванадия(IV) гидроксид	VO(OH) ₂	VO(OH) ₂ ↔ VO(OH) ⁺ + OH ⁻	1,20×10 ⁻¹¹	10,92
		VO(OH) ⁺ ↔ VO ²⁺ + OH ⁻	4,47×10 ⁻¹²	11,35
Железа(II) гидроксид	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ ↔ FeOH ⁺ + OH ⁻	1,20×10 ⁻²	1,92
		FeOH ⁺ ↔ Fe ²⁺ + OH ⁻	5,49×10 ⁻⁸	7,26
Железа(III) гидроксид	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ ↔ Fe(OH) ₂ ⁺ + OH ⁻	4,79×10 ⁻¹¹	10,32
		Fe(OH) ₂ ⁺ ↔ FeOH ²⁺ + OH ⁻	1,82×10 ⁻¹¹	10,74
		FeOH ²⁺ ↔ Fe ³⁺ + OH ⁻	1,48×10 ⁻¹²	11,83
Кобальта(II) гидроксид	Co(OH) ₂	Co(OH) ₂ ↔ CoOH ⁺ + OH ⁻	7,94×10 ⁻⁵	4,10
		CoOH ⁺ ↔ Co ²⁺ + OH ⁻	7,94×10 ⁻⁶	5,10
Кадмия гидроксид	Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂ ↔ CdOH ⁺ + OH ⁻	8,13×10 ⁻⁴	3,09
		CdOH ⁺ ↔ Cd ²⁺ + OH ⁻	4,17×10 ⁻⁷	6,38
Кальция гидроксид	Ca(OH) ₂	CaOH ⁺ ↔ Ca ²⁺ + OH ⁻	5,89×10 ⁻²	1,23

Магния гидроксид	Mg(OH) ₂	$\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$2,63 \times 10^{-3}$	2,58
Марганца(II) гидроксид	Mn(OH) ₂	$\text{MnOH}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^-$	$3,89 \times 10^{-4}$	3,41
Меди(II) гидроксид	Cu(OH) ₂	$\text{Cu(OH)}_2 \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CuOH}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$	$6,62 \times 10^{-8}$ $2,19 \times 10^{-7}$	7,18 6,66
Никеля(II) гидроксид	Ni(OH) ₂	$\text{NiOH}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{OH}^-$	$8,32 \times 10^{-4}$	3,08
Олова(II) гидроксид	Sn(OH) ₂	$\text{Sn(OH)}_2 \leftrightarrow \text{SnOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{SnOH}^+ \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^-$	$3,47 \times 10^{-10}$ $1,26 \times 10^{-12}$	9,46 11,90
Ртут(II) гидроксид	Hg(OH) ₂	$\text{Hg(OH)}_2 \leftrightarrow \text{HgOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HgOH}^+ \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,12 \times 10^{-10}$ $3,80 \times 10^{-11}$	9,95 10,42
Свинца(II) гидроксид	Pb(OH) ₂	$\text{Pb(OH)}_2 \leftrightarrow \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{PbOH}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$5,01 \times 10^{-4}$ $1,40 \times 10^{-8}$	3,30 7,85
Стронция гидроксид	Sr(OH) ₂	$\text{SrOH}^+ \leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,48 \times 10^{-1}$	0,83
Сурьмы(II) гидроксид	Sb(OH) ₃	$\text{Sb(OH)}_3 \leftrightarrow \text{Sb(OH)}_2^+ + \text{OH}^-$	$1,45 \times 10^{-13}$	12,84
Хрома(II) гидроксид	Cr(OH) ₂	$\text{CrOH}^+ \leftrightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{OH}^-$	$4,00 \times 10^{-8}$	7,40
Хрома(III) гидроксид	Cr(OH) ₃	$\text{Cr(OH)}_2^+ \leftrightarrow \text{CrOH}^{2+} + \text{OH}^-$ $\text{CrOH}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,55 \times 10^{-9}$ $8,91 \times 10^{-11}$	8,45 10,05
Цинка гидроксид	Zn(OH) ₂	$\text{Zn(OH)}_2 \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{ZnOH}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,32 \times 10^{-5}$ $4,90 \times 10^{-7}$	4,88 6,31

Таблица 3

Произведения растворимости (ПР) некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах (T = 298K)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
AgBr	$6,0 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CuSO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6,0 \cdot 10^{-36}$
AgOCN	$2,3 \cdot 10^{-7}$	FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$
AgNO ₂	$7,2 \cdot 10^{-12}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-50}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Ag ₂ SO ₄	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Li ₂ CO ₃	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,0 \cdot 10^{-12}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	$1,0 \cdot 10^{-20}$	MgCO ₃	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ AsO ₃	$1,0 \cdot 10^{-22}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-23}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Mn(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-11}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$

BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	PbCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	PbI ₂	$8,0 \cdot 10^{-9}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaHPO ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	SrCrO ₄	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-29}$	SrC ₂ O ₄	$5,5 \cdot 10^{-8}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	$7,7 \cdot 10^{-7}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Таблица 4

Общие константы нестойкости ($K_{\text{нест}}$) комплексных ионов (Т = 298К)

Комплекс	$K_{\text{нест}}$	pK	Комплекс	$K_{\text{нест}}$	pK
Аммиачные комплексы			Гидроксиокомплексы		
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	$9,31 \times 10^{-8}$	7,03	[Al(OH) ₄] ⁻	$3,16 \times 10^{-33}$	32,50
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	$7,70 \times 10^{-6}$	5,11	[Cr(OH) ₆] ³⁻	$3,89 \times 10^{-15}$	14,41
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	$3,10 \times 10^{-33}$	32,51	[Cu(OH) ₄] ²⁻	$1,29 \times 10^{-16}$	15,89
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	$4,60 \times 10^{-14}$	13,33	[Fe(OH) ₄] ²⁻	$2,51 \times 10^{-10}$	9,60
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	$3,50 \times 10^{-10}$	9,46	[Fe(OH) ₄] ⁻	$3,24 \times 10^{-35}$	34,49
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	$9,80 \times 10^{-9}$	8,72	[Zn(OH) ₄] ²⁻	$2,34 \times 10^{-17}$	16,63
Иодидные комплексы			Тиосульфатные комплексы		
[AgI ₂] ⁻	$1,80 \times 10^{-12}$	11,74	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	$2,50 \times 10^{-14}$	13,60
[HgI ₄] ²⁻	$1,48 \times 10^{-30}$	29,85	[Cu(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	$6,00 \times 10^{-13}$	12,20
[PbI ₄] ²⁻	$3,40 \times 10^{-5}$	4,50			
Хлоридные комплексы			Цианидные комплексы		
[AgCl ₂] ⁻	$5,62 \times 10^{-6}$	5,25	[Ag(CN) ₂] ⁻	$1,40 \times 10^{-20}$	19,85
[HgCl ₄] ²⁻	$6,03 \times 10^{-16}$	15,22	[Hg(CN) ₄] ²⁻	$3,09 \times 10^{-42}$	41,51
[CdCl ₄] ²⁻	$1,26 \times 10^{-3}$	2,90	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	$1,00 \times 10^{-37}$	37,00
[SnCl ₆] ²⁻	0,15	0,82	[Fe(CN) ₆] ³⁻	$1,00 \times 10^{-44}$	44,00
			[Ni(CN) ₄] ²⁻	$1,00 \times 10^{-31}$	31,00

Таблица 5

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов (Т = 298К)

Электроды	Е°, В	Электроды	Е°, В
Li ⁺ /Li	– 3,045	Ni ²⁺ /Ni	– 0,250
Rb ⁺ /Rb	– 2,925	Sn ²⁺ /Sn	– 0,136
K ⁺ /K	– 2,925	Pb ²⁺ /Pb	– 0,126
Cs ⁺ /Cs	– 2,923	Fe ³⁺ /Fe	– 0,036
Ra ²⁺ /Ra	– 2,916	H ⁺ /H ₂	+ 0,000
Ba ²⁺ /Ba	– 2,906	Ge ²⁺ /Ge	+ 0,010
Ca ²⁺ /Ca	– 2,866	Cu ²⁺ /Cu	+ 0,337
Na ⁺ /Na	– 2,714	O ₂ /OH [–]	+ 0,401
La ³⁺ /La	– 2,522	Cu ⁺ /Cu	+ 0,521
Mg ²⁺ /Mg	– 2,363	Ag ⁺ /Ag	+ 0,799
Be ²⁺ /Be	– 1,847	Hg ²⁺ /Hg	+ 0,854
Al ³⁺ /Al	– 1,662	Pd ²⁺ /Pd	+ 0,987
Ti ²⁺ /Ti	– 1,628	Br ₂ /Br [–]	+ 1,065
V ²⁺ /V	– 1,186	Pt ²⁺ /Pt	+ 1,200
Mn ²⁺ /Mn	– 1,180	O ₂ /H ₂ O	+ 1,229
Cr ²⁺ /Cr	– 0,913	Cl ₂ /Cl [–]	+ 1,359
Zn ²⁺ /Zn	– 0,763	Au ³⁺ /Au	+ 1,498
Cr ³⁺ /Cr	– 0,744	Au ⁺ /Au	+ 1,691
Fe ²⁺ /Fe	– 0,440	H ₂ /H [–]	+ 2,200
Cd ²⁺ /Cd	– 0,403	F ₂ /F [–]	+ 2,866
Co ²⁺ /Co	– 0,277		

Таблица 6

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
некоторых реакций (Т = 298К)

Электродная реакция	Стандартный потенциал, В
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	–0,93

$\text{Fe(OH)}_3 + e \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow [\text{Cr(OH)}_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,13
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,08
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,05
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,10
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,141
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,149
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,536
$[\text{Fe(CN)}_6]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$	+0,543
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,810
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightarrow \text{CuI}$	+0,86
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,870
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,940
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,087
$6\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,197
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,494
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$	+1,80
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{F}_2 + 2e \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87