

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России

И.А. Передерина, А.С. Галактионова, М.О. Быстрова, Е.Н. Тверякова,
О.А. Голубина, М.В. Зыкова

**СБОРНИК ЗАДАЧ И ЭТАЛОНЫ ИХ РЕШЕНИЯ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Томск
Издательство СибГМУ
2019

УДК 54(076.1)(075.8)

ББК 24.1я73

С 232

Авторы:

И.А. Передерина, А.С. Галактионова, М.О. Быстрова, Е.Н. Тверякова,
О.А. Голубина, М.В. Зыкова

С 232 Сборник задач и эталоны их решения по общей и неорганической химии: учебно-методическое пособие / И. А. Передерина, А. С. Галактионова, М. О. Быстрова и др. – Томск: Изд-во СибГМУ. – 88 с.

Учебно-методическое пособие содержит вопросы, упражнения и задачи по программе курса общей и неорганической химии (разделы: элементы химической термодинамики, свойства растворов, равновесия и процессы в растворах, физико-химия поверхностных явлений, дисперсных систем и растворов ВМС). Разделы предваряются кратким теоретически введением, необходимым для повторения важнейших вопросов изучаемой темы, затем показаны подробные решения типовых задач и предложены вопросы, упражнения и задачи для самостоятельного решения. В приложении приведен справочный материал, необходимый для самостоятельного решения задач.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов, обучающихся по специальностям: 33.05.01 – Фармация, 31.05.01 – Лечебное дело, 31.05.03 – Стоматология.

УДК 54(076.1)(075.8)

ББК 24.1я73

Рецензент:

М.В. Белоусов – д-р фарм. наук, зав. кафедрой фармацевтического анализа ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России.

Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией фармацевтического факультета СибГМУ (протокол № 7 от 4 сентября 2018 г.)

© Издательство СибГМУ, 2019

© И.А. Передерина, А.С. Галактионова, М.О. Быстрова, Е.Н. Тверякова,
О.А. Голубина, М.В. Зыкова, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Главная характеристика выпускника высшего учебного заведения – компетентность и мобильность. Успешность в достижении этой цели зависит не только от того, что усваивается (содержание предмета), но главным образом от того, как усваивается, с помощью репродуктивных или активных методов обучения. Разработка настоящего задачника направлена именно на развитие интеллектуальных компетенций студентов. Работа с предлагаемым пособием позволит студентам активно приобретать, преобразовывать и использовать знания в действии, применительно к рассмотрению физико-химической сущности процессов, происходящих в организме на молекулярном и клеточном уровнях.

В начале каждого раздела кратко приводится теоретический материал, показано решение типовых задач, затем предложены задачи для самостоятельной работы. Часть задач предлагаются с ответами, что позволяет студентам научиться правильно решать и обеспечивает самоконтроль работы. В сборнике использованы задачи, показывающие глубокую связь химии с медициной. Числовые значения величин, используемых при решении задач, даны в Международной системе единиц (СИ), но в отдельных случаях используются и внесистемные единицы. Предлагаются типовые и комплексные задачи, что позволяет дифференцировать самостоятельную работу студентов с разным уровнем подготовки и познавательной активности.

Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

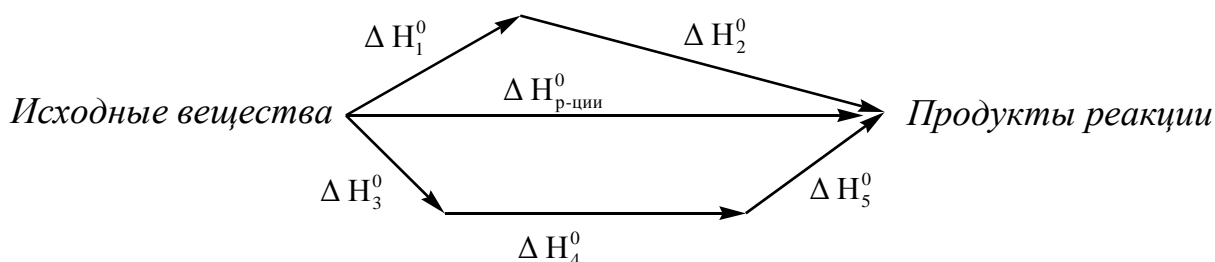
Первое начало (закон) термодинамики – это закон сохранения энергии применительно к тепловым процессам. Теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы.

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты (энтальпии) химических реакций называют термохимией. Тепловой эффект реакции в изобарных условиях называют энтальпией реакции $\Delta H_{\text{р-ции}}^0$.

Тепловой эффект считается отрицательным ($\Delta H_{\text{р-ции}}^0 < 0$) при выделении теплоты (в экзотермической реакции) и положительным ($\Delta H_{\text{р-ции}}^0 > 0$) при поглощении теплоты (в эндотермической реакции).

Закон Г.Гесса: Энтальпия реакции, т.е. тепловой эффект реакции, зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому протекает реакция.



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + \Delta H_5^0$$

Закон Гесса применим к любой функции состояния.

Второе начало (закон) термодинамики – позволяет прогнозировать возможность и направление протекания процессов.

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

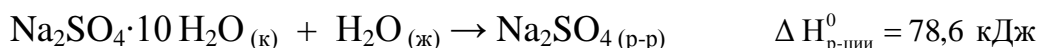
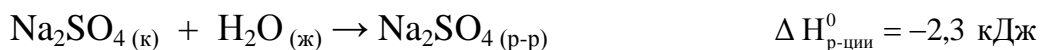
Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы в изобарно-изотермических условиях.

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т.е. $\Delta G_{\text{р-ции}}^0 < 0$.

Образцы решений задач

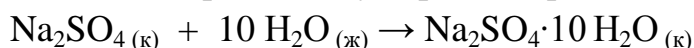
1. Рассчитайте энтальпию гидратации сульфата натрия, если известно, что энтальпия растворения безводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4_{(к)}$ равна $-2,3$ кДж, а энтальпия растворения кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(к)}$ равна $78,6$ кДж.

Дано:

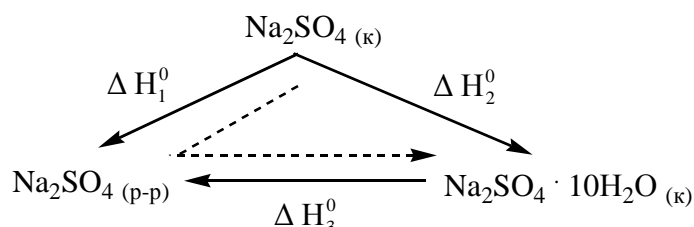


Решение:

Реакция гидратации сульфата натрия:



При растворении безводной соли происходит ее гидратация и последующее растворение кристаллогидрата в воде. Эти процессы могут быть выражены с помощью треугольника Гесса:



В соответствии с законом Гесса энтальпия процесса растворения безводной соли (ΔH_1^0) равна сумме энтальпий гидратации безводной соли до кристаллогидрата (ΔH_2^0) и энтальпии растворения кристаллогидрата (ΔH_3^0):

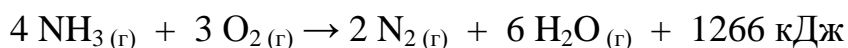
$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$$

Поэтому энтальпия гидратации сульфата натрия будет равна:
 $\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 = -2,3 - 78,6 = -80,9$ кДж

Ответ: Энтальпия гидратации сульфата натрия равна $-80,9$ кДж.

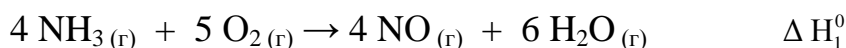
2. Рассчитайте энтальпию окисления аммиака на катализаторе до оксида азота (II), если теплота сгорания аммиака на воздухе равна 1266 кДж, а теплота образования оксида азота (II) равна $-180,4$ кДж.

Дано:

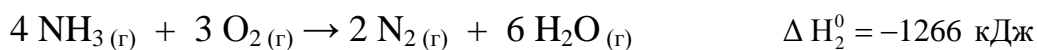


Решение:

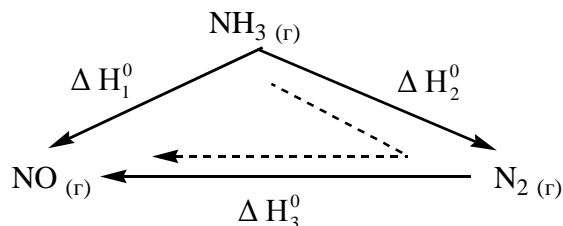
Для того чтобы определить энтальпию реакции:



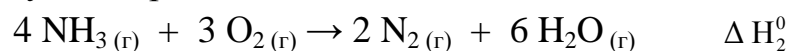
необходимо представить ее как сумму процессов, энтальпии которых нам известны:



Эти процессы могут быть выражены с помощью треугольника Гесса:



Однако можно заметить, что ΔH_2^0 соответствует получению 2 молей азота, а ΔH_3^0 – расходу 1 моля азота. Следует, провести суммирование уравнений соответствующих реакций:



Таким образом, получаем: $\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + 2 \cdot \Delta H_3^0 = -1266 + 2 \cdot 180,4 = -905,2 \text{ кДж}$

Ответ: Энтальпия реакции окисления аммиака на катализаторе до оксида азота (II) равна $-905,2 \text{ кДж}$.

3. Определите значение энтальпии реакции гидролиза мочевины – одного из важнейших продуктов жизнедеятельности организма, если известны стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в реакции (см. приложение Таблица 1).

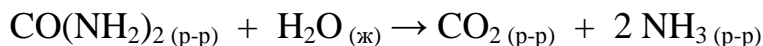
Дано:

$$\Delta H^0((\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(\text{p-p})}) = -319,2 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{p-p})}) = -413,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0(\text{NH}_{3(\text{p-p})}) = -79,9 \text{ кДж/моль}.$$

Решение:

Реакция гидролиза мочевины:



Согласно **первому следствию из закона Гесса** изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции равно разности между суммой энтальпии образования продуктов реакции и суммой энтальпии образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = (\Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{p-p})}) + 2 \cdot \Delta H^0(\text{NH}_{3(\text{p-p})})) - (\Delta H^0((\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(\text{p-p})}) + \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})))$$

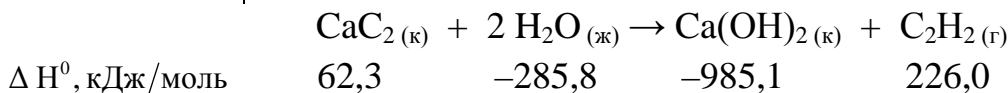
$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = (-413,6 + 2 \cdot (-79,9)) - ((-319,2) + (-285,8)) = 31,6 \text{ кДж}$$

Ответ: $\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = 31,6 \text{ кДж}$. Процесс эндотермический.

4. Вычислите количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 32 г карбида кальция с водой.

Дано: $m(\text{CaC}_2) = 32 \text{ г}$ | **Решение:** Запишем уравнение реакции и выпишем из приложения

Найти: Q | (Таблица 1) значения энтальпий образования веществ – участников реакции:



Рассчитаем энтальпию реакции по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = (\Delta H^0(\text{Ca(OH)}_2) + \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_2)) - (\Delta H^0(\text{CaC}_2) + 2 \cdot \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}))$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = (-985,1 + 226,0) - (62,3 + 2 \cdot (-285,8)) = -249,8 \text{ кДж}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, в которой участвует 1 моль карбида кальция, составляет $Q = -\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = 249,8 \text{ кДж}$. Процесс экзотермический.

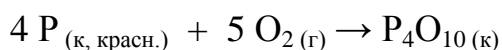
Согласно условию:
$$n(\text{CaC}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2)}{M(\text{CaC}_2)} = \frac{32 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}$$

Следовательно, при реакции 0,5 моля карбида кальция с водой выделится количество теплоты $Q = 249,8 \cdot 0,5 = 124,9 \text{ кДж}$.

Ответ: $Q = 124,9 \text{ кДж}$.

5. Вычислите изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции горения красного фосфора в кислороде.

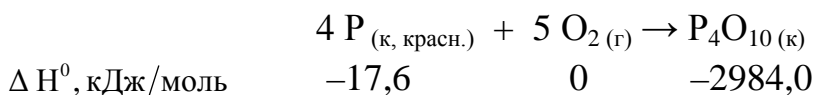
Дано:



Решение:

Если в реакции участвуют простые вещества, то теплота их образования в стандартных условиях равна нулю, если простые вещества устойчивые ($\Delta H^0(\text{P}_{(\text{к, бел.})}) = 0$; $\Delta H^0(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0$). Если вещества неустойчивые, то теплота их образования отлична от нуля.

Выпишем из приложения (Таблица 1) значения энтальпий образования веществ:



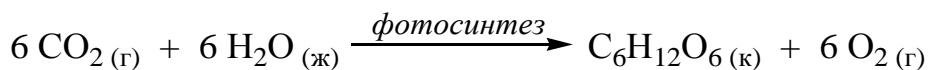
Рассчитаем энтальпию реакции по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H^0(\text{P}_4\text{O}_{10(\text{к})}) - 4 \cdot \Delta H^0(\text{P}_{(\text{к, красн.})}) = -2984,0 - 4 \cdot (-17,6) = -2913,6 \text{ кДж}$$

Ответ: $\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -2975,08 \text{ кДж}$. Процесс экзотермический.

6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартную энтальпию реакции фотосинтеза глюкозы, которая является обратной реакцией горения глюкозы.

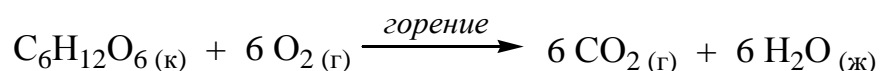
Дано:



Решение:

По второму следствию закона Гесса – энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположным знаком.

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 (\text{фотосинтеза}) = -\Delta H_{\text{р-ции}}^0 (\text{горения})$$



$$\Delta H^0, \text{кДж/моль} \quad -1273 \quad \quad \quad 0 \quad \quad \quad -393,5 \quad \quad -285,8$$

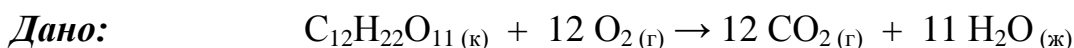
$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 (\text{горения}) = (6 \cdot \Delta H^0 (\text{CO}_2(\text{г})) + 6 \cdot \Delta H^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))) - \Delta H^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}))$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 (\text{горения}) = (6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8)) - (-1273) = -2802,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 (\text{фотосинтеза}) = 2802,8 \text{ кДж}$$

Ответ: При фотосинтезе 1 моля глюкозы поглощается 2802,8 кДж солнечной энергии.

7. Пользуясь справочными данными (см. приложение Таблица 1), рассчитайте изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в процессе усвоения в организме сахарозы, который сводится к ее окислению. Вычислите удельную калорийность сахарозы.



$$\Delta H^0, \text{кДж/моль} \quad -2222 \quad \quad \quad 0 \quad \quad \quad -393,5 \quad \quad -285,8$$

$$\Delta G^0, \text{кДж/моль} \quad -1545 \quad \quad \quad 0 \quad \quad \quad -394,4 \quad \quad -237,2$$

$$S^0, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 360 \quad \quad \quad 205 \quad \quad \quad 214 \quad \quad 70$$

Решение:

Первое следствие из закона Гесса распространяется на другие термодинамические функции:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = (12 \cdot (-393,5) + 11 \cdot (-285,8)) - (-2222) = -5643,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = (12 \cdot (-394,4) + 11 \cdot (-237,2)) - (-1545) = -5797 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = (12 \cdot 214 + 11 \cdot 70) - (360 + 12 \cdot 205) = 518 \text{ Дж/К}$$

В основе научной диетологии лежит соответствие калорийности пищевого рациона энергозатратам организма. В медицине энергетическую характеристику продуктов выражают в калориях, калорийность пищи указывается в расчете на 1 г, а не на 1 моль.

Удельной калорийностью питательных веществ называется энергия, выделяемая при полном окислении (сгорании) 1 г питательных веществ.

$$\frac{|\Delta H_{p-ции}^0|}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{|-5643,8|}{342} = 16,5 \text{ кДж}$$

Взаимосвязь между единицами энергии выражается соотношением:

$$1 \text{ калория} = 4,18 \text{ Дж}$$

$$\frac{16,5}{4,18} = 3,95 \text{ ккал}$$

Ответ: $\Delta H_{p-ции}^0 = -5643,8 \text{ кДж}$, $\Delta G_{p-ции}^0 = -5797 \text{ кДж}$, $\Delta S_{p-ции}^0 = 518 \text{ Дж/К}$. Удельная калорийность сахарозы составляет 16,5 кДж, или 3,95 ккал.

8. Вычислите энергию Гиббса тепловой денатурации трипсина при 50°C, если $\Delta H_{p-ции}^0 = 283 \text{ кДж}$, а $\Delta S_{p-ции}^0 = 288 \text{ Дж/К}$. Считать, что изменение энтальпии и энтропии не зависят от температуры в диапазоне от 25°C до 50°C. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

Дано:

$$\Delta H_{p-ции}^0 = 283 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{p-ции}^0 = 288 \text{ Дж/К}$$

$$t = 50^\circ\text{C}$$

Решение:

Рассчитаем значение энергии Гиббса, используя формулу:

$$\Delta G_{p-ции}^0 = \Delta H_{p-ции}^0 - T \cdot \Delta S_{p-ции}^0$$

$$T = 50 + 273 = 323 \text{ К}$$

Единица размерности $\Delta H_{p-ции}^0$ – кДж, а $\Delta S_{p-ции}^0$ – Дж/К.

Следовательно, необходимо привести их к общим единицам – килоджоулям (кДж):

$$\Delta G_{p-ции}^0 = 283 \text{ кДж} - 323\text{К} \cdot 288 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} = 190 \text{ кДж}$$

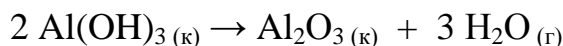
Обратите внимание, что $T \cdot \Delta S_{p-ции}^0 = 323\text{К} \cdot 288 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} = 93,024 \text{ кДж}$

$$\text{т.е. } \Delta H_{p-ции}^0 > T \cdot \Delta S_{p-ции}^0$$

Ответ: $\Delta G_{p-ции}^0 > 0$, самопроизвольное протекание реакции при 50°C невозможно за счет энтальпийного фактора.

9. Пользуясь справочными данными (см. приложение Таблица 1), оцените, при каких температурах может протекать разложение гидроксида алюминия. Пренебrecь зависимостью энтальпии и энтропии образования от температуры.

Дано:



$$\Delta H^0, \text{ кДж/моль}$$

$$-1294,3 \quad -1675,7 \quad -241,8$$

$$S^0, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$70,1 \quad 50,9 \quad 188,7$$

Решение:

Рассчитываем изменения энтропии и энтальпии реакции:

$$\Delta H_{p-ции}^0 = -1675,7 + 3 \cdot (-241,8) - 2 \cdot (-1294,3) = 187,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{p-ции}^0 = 50,9 + 3 \cdot 188,7 - 2 \cdot 70,1 = 476,8 \text{ Дж/К}$$

Процесс возможен только в том случае, если $\Delta G_{p-ции}^0 < 0$. Следовательно, необходимо рассчитать энергию Гиббса и найти интервал температур, при которых $\Delta G_{p-ции}^0 < 0$.

$$\Delta G_{p-ции}^0 = \Delta H_{p-ции}^0 - T \cdot \Delta S_{p-ции}^0 = 187,5 - T \cdot 476,8 \cdot 10^{-3}$$

Накладываем условие $\Delta G_{p-ции}^0 < 0$, решаем неравенство:

$$187,5 - T \cdot 476,8 \cdot 10^{-3} < 0$$

$$T > \frac{187,5}{0,4768} = 393,2 \text{ К}$$

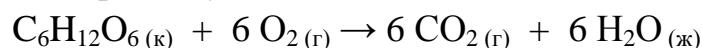
Ответ: Реакция разложения гидроксида алюминия теоретически возможна при температуре выше 393К.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите калорийность 350 г пищевого продукта, содержащего 50% воды, 30% белка, 15% жиров и 5% углеводов, если калорийность белков и углеводов составляет 17,1 кДж/г, а жиров составляет 38,0 кДж/г.

Ответ: калорийность пищевого продукта 4089,75 кДж или 978,4 ккал.

2. Вычислите количество теплоты, которое выделится при окислении глюкозы массой 90 г при стандартных условиях:

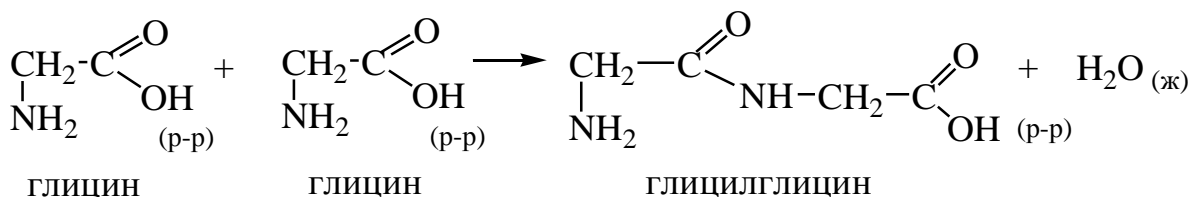


Ответ: Q = 1401,4 кДж.

3. Вычислите изменение энтальпии (тепловой эффект) процесса нейтрализации: $H^+_{(p-p)} + OH^-_{(p-p)} = H_2O(ж)$, пользуясь справочными значениями стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции.

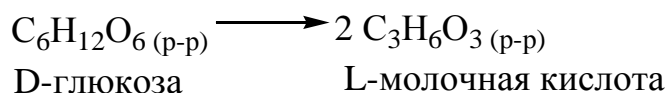
Ответ: $\Delta H_{p-ции}^0 = -55,8 \text{ кДж}$.

4. Вычислите энтропию реакции образования дипептида из двух молекул глицина при стандартных условиях:



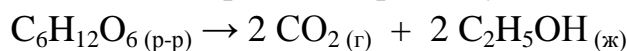
Ответ: $\Delta S_{p-ции}^0 = -15,8 \text{ Дж/К}$.

5. Вычислите изменение энергии Гиббса для реакции гликолиза при стандартных условиях:



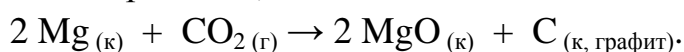
Ответ: $\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -161$ кДж.

6. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при спиртовом брожении глюкозы массой 54 г при стандартных условиях:



Ответ: $Q = 23,76$ кДж.

7. Пользуясь справочными значениями стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции, вычислите изменение энтальпии реакции:



8. Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение энергии Гиббса для реакции: $\text{Cl}_2 \text{ (г)} + 2 \text{HI} \text{ (г)} \rightarrow \text{I}_2 \text{ (к)} + 2 \text{HCl} \text{ (г)}$. Определите возможность протекания реакции при стандартных условиях.

9. Энергия Гиббса (ΔG_{298}^0) реакции $\text{CuO} \text{ (к)} + \text{C} \text{ (к, графит)} \rightarrow \text{Cu} \text{ (к)} + \text{CO} \text{ (г)}$ равна $-8,1$ кДж/моль. Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение энтальпии и энтропии реакции. Оцените влияние энтальпийного и энтропийного факторов на возможность протекания процесса при стандартных условиях.

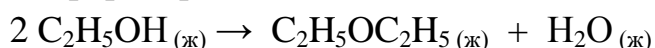
10. Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение энергии Гиббса для реакции: $\text{S} \text{ (к, ромб.)} + 2 \text{HCl} \text{ (г)} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \text{ (г)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)}$. Определите возможность протекания реакции при стандартных условиях.

11. Вычислите изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (к)} + 3 \text{SO}_3 \text{ (г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (к)}$, пользуясь справочными значениями стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции.

12. Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение энергии Гиббса для реакции: $2 \text{CH}_3\text{OH} \text{ (ж)} + 3 \text{O}_2 \text{ (г)} \rightarrow 2 \text{CO}_2 \text{ (г)} + 4 \text{H}_2\text{O} \text{ (г)}$. Определите возможность протекания реакции при стандартных условиях.

13. Вычислите изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции разложения: $\text{CaCO}_3 \text{ (к)} \rightarrow \text{CaO} \text{ (к)} + \text{CO}_2 \text{ (г)}$, пользуясь справочными значениями стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции.

14. Пользуясь справочными значениями стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции, вычислите изменение энтальпии реакции синтеза диэтилового эфира, применяемого в медицине для наркоза:



- 15.** Стандартная энтальпия растворения CuSO_4 равна $-66,5$ кДж/моль, стандартная энтальпия гидратации до пентагидрата равна $-78,22$ кДж/моль. Вычислите стандартную теплоту растворения пентагидрата.
- 16.** Вычислите энтропию реакции хлорирования метана до трихлорметана при стандартных условиях.
- 17.** Вычислите энергию Гиббса гидратации β -лактоглобулина при 25°C , если $\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -6,75$ кДж, а $\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = -9,74$ Дж/К. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

Глава 2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

2.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Существует несколько способов выражения состава растворов.

Массовая доля вещества в растворе $W(x)$ – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$W(x) = \frac{m(x)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m(x)}{\rho \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

где $m(x)$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г;

$V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, мл или см^3 ; ρ – плотность раствора, г/мл или г/см^3 .

Массовая доля может быть выражена в **процентах $W(x)\%$** :

$$W(x)\% = \frac{m(x)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{m(x)}{\rho \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Молярная концентрация $C(x)$ – отношение количества растворенного вещества к объёму раствора:

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

где $n(x)$ – количество вещества, **моль**;

$m(x)$ – масса растворенного вещества, г;

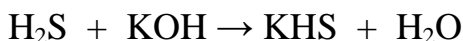
$M(x)$ – молярная масса вещества, **г/моль**;

$V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, л или дм^3 .

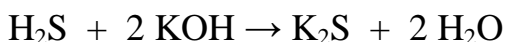
Химический эквивалент – реальная или условная (гипотетическая) частица вещества, которая в протолитической реакции вступает в реакцию с одним ионом водорода (протоном – H^+), а в окислительно-восстановительной реакции отдает или присоединяет один электрон.

Фактор эквивалентности ($1/z$ или f) – величина, показывающая, какая доля реальной частицы соответствует эквиваленту.

В кислотно-основных реакциях



эквивалентом сероводорода будет одна молекула H_2S (реальная частица),



эквивалентом будет половина ($1/2$) молекулы H_2S (условная частица).

Если химическая реакция не задана, то

– для *кислот* фактор эквивалентности равен единице, деленной на сумму ионов водорода в молекуле. Например:

$$\frac{1}{z}(\text{HNO}_3) = \frac{1}{1} = 1 \qquad \frac{1}{z}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \qquad \frac{1}{z}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$$

– для *оснований* фактор эквивалентности равен единице, деленной на сумму гидроксид-ионов в молекуле. Например:

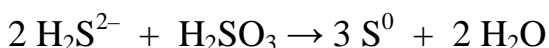
$$\frac{1}{z}(\text{NaOH}) = 1 \qquad \frac{1}{z}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}$$

– для *солей* фактор эквивалентности равен единице, деленной на суммарный заряд катионов соли. Например:

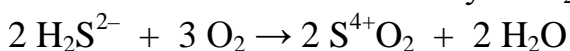
$$\frac{1}{z}(\text{NaCl}) = 1 \qquad \frac{1}{z}(\text{NaHCO}_3) = 1$$

$$\frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \qquad \frac{1}{z}(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2} \qquad \frac{1}{z}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6}$$

В окислительно-восстановительных реакциях

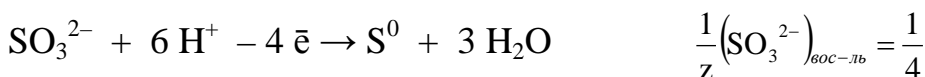
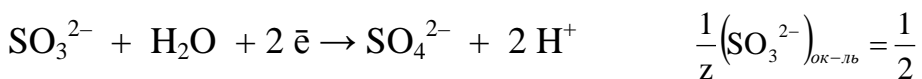


эквивалентом является 1/2 молекулы H_2S , т.к. $\text{S}^{2-} - 2 \bar{e} \rightarrow \text{S}^0$,



эквивалентом является 1/6 молекулы H_2S , т.к. $\text{S}^{2-} - 6 \bar{e} \rightarrow \text{S}^{4+}$.

Таким образом, одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов и определить его можно исходя из **конкретной химической реакции**.



Для удобства расчетов в аналитической химии используют вспомогательный способ выражения состава раствора – **молярную концентрацию эквивалента $C(1/z x)$** (нормальную концентрацию) отношение количества вещества эквивалентов в растворе $n(1/z x)$ к объему раствора:

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

где $n(1/z x)$ – количество эквивалентов вещества, **моль**;

$m(x)$ – масса растворенного вещества, **г**; $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, **л** или **дм³**;

$M(1/z x)$ – молярная масса эквивалентов вещества, **г/моль**.

В соответствии с **законом эквивалентов** – количества веществ эквивалентов реагирующих соединений равны.

$$n(1/z x) = n(1/z y)$$

Следствие из закона эквивалентов имеет вид:

$$C(1/z x) \cdot V(x) = C(1/z y) \cdot V(y),$$

где $C(1/z x)$, $C(1/z y)$ – молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ, **моль/л**; $V(x)$, $V(y)$ – объемы реагирующих веществ, **мл** или **л**.

Закон эквивалентов лежит в основе количественного титриметрического анализа.

Титр $T(x)$ или $t(x)$ – отношение массы растворенного вещества $m(x)$ в граммах к одному миллилитру раствора:

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

где $m(x)$ – масса растворенного вещества, **г**;

$V_{p-ра}$ – объём раствора, **мл**.

Молярная концентрация (моляльность) $C_m(x)$ – отношение количества вещества $n(x)$ к массе растворителя в кг:

$$C_m(x) = \frac{n(x)}{m_{p-ля}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot m_{p-ля}} \quad [\text{моль/кг}],$$

где $n(x)$ – количество вещества, **моль**;

$m_{p-ля}$ – масса растворителя, **кг**;

$m(x)$ – масса растворенного вещества, **г**;

$M(x)$ – молярная масса вещества, **г/моль**.

Объемная доля $\varphi(x)$ – отношение объема растворенного вещества к объему раствора:

$$\varphi(x) = \frac{V(x)}{V_{p-ра}},$$

где $V(x)$ – объём растворенного вещества, **мл**; $V_{p-ра}$ – объём раствора, **мл**.

Объемную долю используют для выражения состава газовых растворов, например вдыхаемых смесей для наркоза.

Основные способы выражения состава растворов и связь между ними

концентрации	$W(x)\%$	$C(x)$	$C(l/zx)$	$t(x)$
процентная $W(x)\%$	$W(x)\% = \frac{m(x)}{\rho \cdot V_{p-pa}} \cdot 100\%$	$W(x)\% = \frac{C(x) \cdot M(x)}{10\rho}$	$W(x)\% = \frac{C(l/zx) \cdot M(l/zx)}{10\rho}$	$W(x)\% = \frac{t(x) \cdot 100\%}{\rho}$
молярная $C(x)$ $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$	$C(x) = \frac{W(x)\% \cdot 10\rho}{M(x)}$	$C(x) = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V_{p-pa}}$	$C(x) = \frac{1}{z} \cdot C(l/zx)$	$C(x) = \frac{t(x) \cdot 1000}{M(x)}$
молярная эквивалентов $C(l/zx)$ $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$	$C(l/zx) = \frac{W(x)\% \cdot 10\rho}{M(l/zx)}$	$C(l/zx) = \frac{C(x)}{1/z}$	$C(l/zx) = \frac{m(x)}{M(l/zx) \cdot V_{p-pa}}$	$C(l/zx) = \frac{t(x) \cdot 1000}{M(l/zx)}$
титр $t(x)$ $\left[\frac{\text{г}}{\text{мл}} \right]$	$t(x) = \frac{W(x)\% \cdot \rho}{100\%}$	$t(x) = \frac{C(x) \cdot M(x)}{1000}$	$t(x) = \frac{C(l/zx) \cdot M(l/zx)}{1000}$	$t(x) = \frac{m(x)}{V_{p-pa}}$

где $m(x)$ – масса растворенного вещества, г; m_{p-pa} – масса раствора, г; V_{p-pa} – объем раствора, мл или л;

ρ – плотность раствора, г/мл или г/см³; $M(x)$ – молярная масса вещества, г/моль;

$M(l/zx)$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль.

Образцы решений задач

I. Задачи на приготовление растворов из стандартных веществ.

1. Рассчитайте массу хлорида калия и воды, необходимых для приготовления 200 г раствора с массовой долей 14%.

Дано:

$$m_{\text{р-ра}} = 200 \text{ г}$$

$$W(\text{KCl})\% = 14\%$$

Решение:

$$W(\text{KCl})\% = \frac{m(\text{KCl})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% \quad \text{следовательно}$$

$$m(\text{KCl}) = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot W(\text{KCl})\%}{100\%} = \frac{200\text{г} \cdot 14\%}{100\%} = 28 \text{ г}$$

Масса воды для приготовления раствора равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{KCl}) = 200\text{г} - 28 \text{ г} = 172 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{KCl}) = 28\text{г}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 172 \text{ г}$.

2. Рассчитайте, сколько граммов химически чистой соды следует взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л. Вычислите молярную концентрацию и титр этого раствора.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ мл}$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль/л}$$

Решение:

$$C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}} \quad \text{следовательно}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$\frac{1}{z}(\text{Na}_2\tilde{\text{N}}\text{O}_3) = \frac{1}{2} \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$$

$$M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 \text{ г/моль} = 53 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 53 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 2,12 \text{ г}$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,12\text{г}}{106\text{г/моль} \cdot 0,2\text{л}} = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,12\text{г}}{200 \text{ мл}} = 0,0106 \text{ г/мл}$$

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,12 \text{ г}$, $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0106 \text{ г/мл}$.

3. Определите молярную концентрацию и титр физиологического раствора с $W(\text{NaCl})\% = 0,89\%$ ($\rho = 1\text{г/мл}$). Рассчитайте, сколько граммов хлорида натрия требуется для приготовления 400 мл такого раствора.

Дано:

$$W(\text{NaCl})\% = 0,89\%$$

$$\rho = 1\text{г/мл}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 400\text{мл}$$

Найти: $C(\text{NaCl})$,

$T(\text{NaCl})$, $m(\text{NaCl})$

Решение:

$$M(\text{NaCl}) = 58,5\text{г/моль}$$

$$C(\text{NaCl}) = \frac{W(\text{NaCl})\% \cdot 10 \cdot \rho}{M(\text{NaCl})} = \frac{0,89\% \cdot 10 \cdot 1\text{г/мл}}{58,5\text{г/моль}} = 0,152\text{моль/л}$$

$$T(\text{NaCl}) = \frac{W(\text{NaCl})\% \cdot \rho}{100\%} = \frac{0,89\% \cdot 1\text{г/мл}}{100\%} = 0,0089\text{г/мл}$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{W(\text{NaCl})\% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} = \frac{W(\text{NaCl})\% \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho}{100\%}$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{0,89\% \cdot 400\text{мл} \cdot 1\text{г/мл}}{100\%} = 3,56\text{г}$$

Массу хлорида натрия можно рассчитать и другими способами по формулам:

$$m(\text{NaCl}) = C(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,152 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 58,5 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,4\text{л} = 3,56\text{г}$$

$$m(\text{NaCl}) = t(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,0089\text{г/мл} \cdot 400\text{мл} = 3,56\text{г}$$

Ответ: $C(\text{NaCl}) = 0,152\text{моль/л}$, $T(\text{NaCl}) = 0,0089\text{г/мл}$, $m(\text{NaCl}) = 3,56\text{г}$.

II. Задачи на приготовление растворов из кристаллогидратов.

1. Рассчитайте, сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 500 мл раствора, титр которого равен 0,017 г/мл. Найдите молярную концентрацию эквивалента этого раствора.

Дано:

$$m_{\text{р-ра}} = 500\text{мл}$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,017\text{г/мл}$$

Найти:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}),$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

Решение:

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 382\text{г/моль} \quad M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 202\text{г/моль}$$

масса буры в растворе составляет:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,017\text{г/мл} \cdot 500\text{мл} = 8,5\text{г}$$

$$\frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1}{2} \quad M(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1}{2} \cdot 202 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 101 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{8,5\text{г}}{101\text{г/моль} \cdot 0,5\text{л}} = 0,17 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Рассчитаем массу кристаллогидрата буры, необходимую для приготовления раствора:

$$202\text{ г/моль} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \quad - \quad 382\text{ г/моль} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$8,5\text{ г} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \quad - \quad x\text{ г} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{382\text{г/моль} \cdot 8,5\text{г}}{202\text{г/моль}} = 16,1\text{г}$$

Ответ: $C(1/z \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,17\text{моль/л}$, $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 16,1\text{г}$.

2. В дистиллированной воде объемом 500 мл растворили 50 г кристаллической щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Определите массовую долю кристаллогидрата и безводной щавелевой кислоты в растворе.

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ мл}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ г}$$

Найти: $W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})\%$,

$$W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})\%$$

Решение:

Масса полученного раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г} + 50 \text{ г} = 550 \text{ г}$$

Массовая доля кристаллогидрата $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ рассчитывается по формуле:

$$W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})\% = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

$$W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{50 \text{ г}}{550 \text{ г}} \cdot 100\% = 9,1\%$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ г/моль}$$

Масса безводной щавелевой кислоты в 50 г кристаллогидрата:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{50 \text{ г} \cdot 90 \text{ г/моль}}{126 \text{ г/моль}} = 35,7 \text{ г}$$

Массовая доля безводной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ рассчитывается по формуле:

$$W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)\% = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

$$W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)\% = \frac{35,7 \text{ г}}{550 \text{ г}} \cdot 100\% = 6,5\%$$

Ответ: $W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})\% = 9,1\%$, $W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)\% = 6,5\%$.

III. Задачи на приготовление растворов методом разведения.

1. Рассчитайте объем раствора гидроксида натрия ($W(\text{NaOH})\% = 20\%$, $\rho = 1,22 \text{ г/мл}$), который надо разбавить водой для получения 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Дано:

$$W(\text{NaOH})\% = 20\%$$

$$\rho = 1,22 \text{ г/мл}$$

$$C(1/z \text{ NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{разб.р-ра}} = 200 \text{ мл}$$

Найти: $V_{\text{конц.р-ра}}$

Решение:

В концентрированном и разбавленном растворе содержится одинаковое количество вещества NaOH, следовательно одинакова $m(\text{NaOH})$.

Вычислим $m(\text{NaOH})$, содержащуюся в растворе:

$$m(\text{NaOH}) = C(1/z \text{ NaOH}) \cdot M(1/z \text{ NaOH}) \cdot V_{\text{разб.р-ра}}$$

$$1/z(\text{NaOH}) = 1 \quad M(\text{NaOH}) = M(1/z \text{ NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,8 \text{ г}$$

Рассчитаем массу раствора с $W(\text{NaOH})\% = 20\%$, который содержит 0,8 г NaOH:

$$m_{\text{конц.р-ра}} = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100\%}{W(\text{NaOH})\%} = \frac{0,8\text{г} \cdot 100\%}{20\%} = 4\text{г}$$

$$\text{Вычислим объем: } V_{\text{конц.р-ра}} = \frac{m_{\text{конц.р-ра}}}{\rho} = \frac{4\text{г}}{1,22\text{г/мл}} = 3,28\text{мл}$$

Ответ: Для приготовления 200 мл раствора с $C(1/z \text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$ требуется 3,28 мл 20% раствора NaOH.

2. Рассчитайте объем 35%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$), необходимый для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л.

Дано:

$$W(\text{H}_2\text{SO}_4)\% = 35\%$$

$$\rho = 1,2 \text{ г/мл}$$

$$C(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{разб.р-ра}} = 250 \text{ мл}$$

Найти: $V_{\text{конц.р-ра}}$

Решение:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{конц.р-ра}} = m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{разб.р-ра}}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{разб.р-ра}}$$

$$\frac{1}{z}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \quad M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 49 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л} = 2,45 \text{ г}$$

$$m_{\text{конц.р-ра}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{W(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{2,45 \text{ г}}{0,35} = 7 \text{ г}$$

$$V_{\text{конц.р-ра}} = \frac{m_{\text{конц.р-ра}}}{\rho} = \frac{7 \text{ г}}{1,2 \text{ г/мл}} = 5,8 \text{ мл}$$

Ответ: $V_{\text{конц.р-ра}} = 5,8 \text{ мл}$.

IV. Задачи на приготовление растворов из фиксанала.

Фиксанал, стандарт-титр, точно известное количество вещества (сухого или в растворе) в запаянной ампуле, служащее для приготовления стандартного раствора в титриметрическом анализе.

1. Ампула фиксанала содержит 0,1 моль-эквивалентов перманганата калия. Из ампулы приготовили 2 л раствора. Какова молярная концентрация эквивалента и титр раствора перманганата калия? (Фактор эквивалентности KMnO_4 равен 1/5)

Дано:

$$n(1/z \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 2 \text{ л}$$

$$\frac{1}{z}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$$

Найти: $C(1/z \text{KMnO}_4)$,
 $T(\text{KMnO}_4)$

Решение:

$$C(1/z \text{KMnO}_4) = \frac{n(1/z \text{KMnO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,1 \text{ моль}}{2 \text{ л}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}$$

$$M(1/z \text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 \text{ г/моль} = 31,6 \text{ г/моль}$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C(1/z \text{KMnO}_4) \cdot M(1/z \text{KMnO}_4)}{1000}$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05 \text{ моль/л} \cdot 31,6 \text{ г/моль}}{1000} = 0,0016 \text{ г/мл}$$

Ответ: $C(1/z \text{KMnO}_4) = 0,005 \text{ моль/л}$, $T(\text{KMnO}_4) = 0,0016 \text{ г/мл}$.

V. Задачи на закон эквивалентов.

1. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование исследуемого раствора объемом 5 мл затрачено 4 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

Дано:

$$V(\text{HCl}) = 5 \text{ мл}$$

$$V(\text{NaOH}) = 4 \text{ мл}$$

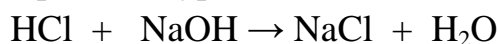
$$C(1/z \text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

Найти: $C(1/z \text{HCl})$,

$$T(\text{HCl})$$

Решение:

Приведем уравнение химической реакции:



По следствию из закона эквивалентов

$$C(1/z \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(1/z \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$C(1/z \text{HCl}) = \frac{C(1/z \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,05 \text{ моль/л} \cdot 4 \text{ мм}}{5 \text{ мм}} = 0,04 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$1/z(\text{HCl}) = 1 \quad M(\text{HCl}) = M(1/z \text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(1/z \text{HCl}) \cdot M(1/z \text{HCl})}{1000} = \frac{0,04 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль}}{1000} = 0,00146 \text{ г/мл}$$

Ответ: $C(1/z \text{HCl}) = 0,04 \text{ моль/л}$, $T(\text{HCl}) = 0,00146 \text{ г/мл}$.

2. На нейтрализацию 10 мл раствора K_2CO_3 потребовалось 16 мл раствора HNO_3 с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию, титр и массу K_2CO_3 в 200 мл этого раствора.

Дано:

$$V(\text{K}_2\text{CO}_3) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{HNO}_3) = 16 \text{ мл}$$

$$C(1/z \text{HNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ мл}$$

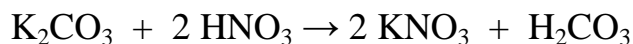
Найти: $C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3)$,

$$C(\text{K}_2\text{CO}_3), T(\text{K}_2\text{CO}_3),$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

Решение:

Приведем уравнение химической реакции:



$$C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{K}_2\text{CO}_3) = C(1/z \text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)$$

$$\text{следовательно} \quad C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{C(1/z \text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)}{V(\text{K}_2\text{CO}_3)}$$

$$C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 16 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,16 \text{ моль/л}$$

$$\frac{1}{z}(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \quad M(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 138 \text{ г/моль} = 69 \text{ г/моль}$$

$$C(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{z} \cdot C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 0,16 \text{ моль/л} = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{K}_2\text{CO}_3)}{1000} = \frac{C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/z \text{K}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

$$T(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{0,08 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 138 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{1000} = \frac{0,16 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 69 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{1000} = 0,011 \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = t(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,011 \text{Г/мл} \cdot 200 \text{мл} = 2,2 \text{Г}$$

Ответ: $C(1/z \text{K}_2\text{CO}_3) = 0,16 \text{ моль/л}$, $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,08 \text{ моль/л}$, $T(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,011 \text{ Г/мл}$,
 $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2,2 \text{ Г}$.

3. Навеску технической соды массой 1,5 г растворили в мерной колбе объёмом 250 мл. На титрование 10 мл полученного раствора затрачено 8,5 мл соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Определите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию, титр и массовую долю Na_2CO_3 в навеске.

Дано:

$$m_{\text{навески}} = 1,5 \text{ Г}$$

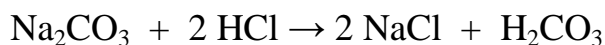
$$V_{\text{р-ра}} = 250 \text{ мл}$$

$$V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl}) = 8,5 \text{ мл}$$

$$C(1/z \text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

Решение:



по следствию из закона эквивалентов:

$$C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/z \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(1/z \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 8,5 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,085 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Найти:

$$C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3),$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

$$W_{\text{чист.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)\%$$

$$\frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \quad \text{следовательно}$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{z} \cdot C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 0,085 \text{ моль/л} = 0,0425 \text{ моль/л}$$

Найдем массу соды в приготовленном растворе и титр этого раствора ($M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ Г/моль}$):

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0425 \text{ моль/л} \cdot 106 \text{ Г/моль} \cdot 0,25 \text{ л} = 1,126 \text{ Г}$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,126 \text{ Г}}{250 \text{ мл}} = 0,0045 \text{ Г/мл}$$

Рассчитаем массовую долю чистой соды в навеске:

$$W_{\text{чист.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)\% = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\% = \frac{1,126 \text{ Г}}{1,5 \text{ Г}} \cdot 100\% = 75,07\%$$

Ответ: $C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,085 \text{ моль/л}$, $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0425 \text{ моль/л}$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0045 \text{ Г/мл}$,
 $W_{\text{чист.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)\% = 75,07\%$.

4. Определите массу серной кислоты в растворе, если на его титрование затрачено 6 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

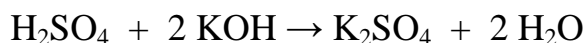
Дано:

$$V(\text{KOH}) = 6 \text{ мл}$$

$$C(\text{KOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

Найти: $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Решение:



По закону эквивалентов:

$$n(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = n(1/z \text{KOH}) \quad \text{следовательно}$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4)} = C(1/z \text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})$$

$$\frac{1}{z}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \quad M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}$$

$$1/z(\text{KOH}) = 1 \quad C(1/z \text{KOH}) = C(\text{KOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C(1/z \text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,006 \text{ л} = 0,0294 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0294 \text{ г}$.

5. На нейтрализацию раствора NaOH затрачено 10 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,15 моль/л. Вычислите массу NaOH в растворе.

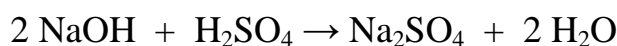
Дано:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ мл}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,15 \text{ моль/л}$$

Найти: $m(\text{NaOH})$

Решение:



В момент полной нейтрализации:

$$C(1/z \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{NaOH}) = C(1/z \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/z \text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = C(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/z \text{NaOH})$$

$$\frac{1}{z}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \quad C(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1/z} = \frac{0,15 \text{ моль/л}}{1/2} = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$1/z(\text{NaOH}) = 1 \quad M(\text{NaOH}) = M(1/z \text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,3 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0,12 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{NaOH}) = 0,12 \text{ г}$.

6. Рассчитайте, сколько миллилитров соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л требуется для нейтрализации 0,2 г химически чистой соды.

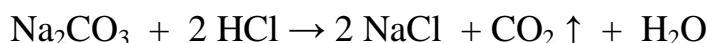
Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ г}$$

$$C(1/z \text{HCl}) = 0,15 \text{ моль/л}$$

Найти: $V(\text{HCl})$

Решение:



По закону эквивалентов:

$$n(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/z \text{HCl}) \quad \text{следовательно}$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3)} = C(1/z \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{C(1/z \text{HCl}) \cdot M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

$$\frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \quad M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 \text{ г/моль} = 53 \text{ г/моль}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{0,2 \text{ г}}{0,15 \text{ моль/л} \cdot 53 \text{ г/моль}} = 0,2516 \text{ л} = 25,16 \text{ мл}$$

Ответ: $V(\text{HCl}) = 25,16 \text{ мл}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для нейтрализации раствора серной кислоты объемом 42 мл потребовалось 14 мл раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,3 моль/л. Какова молярная концентрация серной кислоты в исследуемом растворе?

Ответ: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$.

2. Рассчитайте, какой объем воды необходимо взять, чтобы из 45 г сульфата натрия приготовить 20%-ный раствор соли?

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 180 \text{ мл}$.

3. Рассчитайте молярную концентрацию HCl и титр в растворе с массовой долей соляной кислоты 38% ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$).

Ответ: $C(\text{HCl}) = 12,4 \text{ моль/л}$, $T(\text{HCl}) = 0,4522 \text{ г/мл}$.

4. Раствор с массовой долей глюкозы 5% ($M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$) применяют для восполнения жидкости в организме как источник легкоусвояемого углевода. Вычислите молярную и моляльную концентрации глюкозы в данном растворе. Плотность раствора 1,02 г/мл.

Ответ: $C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,28 \text{ моль/л}$, $C_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,29 \text{ моль/кг}$.

5. Хлорид цинка используется в качестве вяжущего и асептического средства. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр раствора, содержащего 5 г ZnCl_2 в 100 г раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$).

Ответ: $C(\text{ZnCl}_2) = 0,37 \text{ моль/л}$, $C(1/z \text{ZnCl}_2) = 0,74 \text{ моль/л}$, $W(\text{ZnCl}_2)\% = 5\%$,
 $T(\text{ZnCl}_2) = 0,05 \text{ г/мл}$.

6. Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 10 мл разбавленного раствора затрачено 8,4 мл титранта с концентрацией $C(\text{HCl}) = 0,107 \text{ моль/л}$. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.

Ответ: $W(\text{NH}_3)\% = 18,04\%$.

7. Плотность 26% раствора КОН равна 1,246 г/мл. Сколько моль КОН содержится в 5 л такого раствора?

Ответ: $n(\text{KOH}) = 28,9 \text{ моль}$.

8. На титрование пробы раствора гидроксида натрия затратили 15,1 мл рабочего раствора с концентрацией соляной кислоты 0,103 моль/л. Чему равна масса NaOH в исследуемом растворе?

Ответ: $m(\text{NaOH}) = 0,062 \text{ г}$.

9. При укусах муравьев, при соприкосновении с крапивой на коже возникает чувство жжения за счет действия муравьиной кислоты. Какая масса муравьиной кислоты может быть нейтрализована с помощью 10 мл 2% раствора NaHCO_3 , плотность которого равна 1,013 г/мл.

Ответ: $m(\text{HCOOH}) = 0,11 \text{ г}$.

10. Рассчитайте молярную концентрацию хлорида ртути (II) в неводном растворе, полученном смешиванием 9,98 г этой соли и 120 мл этанола, плотность которого равна 0,785 г/мл.

Ответ: $C_m(\text{HgCl}_2) = 0,39 \text{ моль/кг}$.

11. При определении кислотности желудочного сока на титрование 15 мл сока было израсходовано 6,5 мл раствора с молярной концентрацией гидроксида натрия 0,02 моль/л. Какова масса соляной кислоты в 200 мл желудочного сока?

Ответ: $m(\text{HCl}) = 0,064 \text{ г}$.

12. Определите массовую долю глюкозы в растворе, содержащем на 300 моль воды 2 моль глюкозы.

Ответ: 6,25%.

13. За сутки в желудке человека выделяется 800 мл желудочного сока ($\rho = 1,065 \text{ г/мл}$). Рассчитайте массу NaCl, необходимую для образования соляной кислоты, содержащейся в желудочном соке с $W(\text{HCl})\% = 0,5\%$. Предполагается, что из 1 моль NaCl образуется 1 моль HCl.

Ответ: 6,8 г.

14. Вычислите, сколько миллилитров 20% раствора хлорида натрия ($\rho = 1,14 \text{ г/мл}$) необходимо добавить к 40 мл воды, чтобы получить раствор с массовой долей 6%.

15. Для промывания желудка при отравлениях в качестве антидота применяют раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,33 моль/л. Вычислите, сколько граммов тиосульфата натрия необходимо для приготовления 500 мл этого раствора.

16. Рассчитайте, какая масса хлора требуется для обеззараживания 500 г воды, если при хлорировании расходуется 0,002 мг хлора на 1 л воды.

17. Массовая доля неорганических веществ, входящих в состав костей человека, составляет 22%, из них 0,3% фторида кальция. Определите массу

CaF_2 в костях человека с массой 70 кг, если массовая доля костей от массы тела 20%.

18. Больному ввели 10 мл 10% раствора хлорида кальция ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$) внутривенно. Какой станет условно молярная концентрация и титр CaCl_2 в крови ($V_{\text{крови}} = 5 \text{ л}$).

19. Рассчитайте сколько моль NaCl необходимо для приготовления 500 г физиологического раствора с массовой долей хлорида натрия 0,9%.

20. Рассчитайте сколько мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,12 моль/л требуется для нейтрализации 0,5 г химически чистой соды (Na_2CO_3).

21. Рассчитайте, какую массу слабительного средства $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления раствора с титром 0,018 г/мл и объёмом 500 мл.

22. В табаке одной сигареты содержится в среднем $2,25 \cdot 10^{-5}$ граммов никеля. Из них $1,7 \cdot 10^{-5}$ граммов переходит в пепел, а остальной никель попадает в организм через дыхательные пути в виде токсического вещества – тетракарбонилникеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Какая масса карбонила попадает в организм?

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – раздражает глубокие дыхательные пути, вызывая пневмонии и отек легких, независимо от пути поступления в организм. Значительное общетоксическое действие направлено и на нервную систему. Подвергается внутриклеточному метаболизму с образованием никеля и угарного газа. Отравление характеризуется общим недомоганием, головной болью, головокружением, раздражением слизистых, как при вдыхании CO , но после скрытого периода (от нескольких часов до 2 суток) развивается одышка, кашель, повышение температуры, цианоз. У пожилых лиц наблюдают пневмосклероз, эмфизема, дыхательная недостаточность. У молодых людей **изменения в легких могут нормализоваться** в течение года после прекращения курения. Динамическое наблюдение в течение нескольких лет устанавливает полное выздоровление.

23. В табаке сигарет содержится $8 \cdot 10^{-6}$ граммов железа. В пепле и окурках остается $6 \cdot 10^{-6}$ граммов. Сколько газообразного токсического вещества пентакарбонилжелеза $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ попадает в организм при выкуривании одной сигареты?

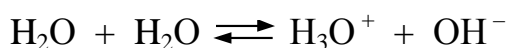
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – сильно ядовит при вдыхании, введении внутрь или всасывании через неповрежденную кожу. Вызывает острый отек легких независимо от пути введения. Предполагают, что выделение происходит через легкие. В условиях производства отравления протекают сходно с картиной интоксикации угарным газом.

2.2. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Даже химически чистая вода проводит электрический ток, хотя и очень слабо. Эта проводимость возникает за счет диссоциации молекул воды:



Правильнее записывать уравнение диссоциации воды с учетом гидратации водой образующегося иона водорода. Т.о. уравнение автопротолиза воды имеет следующий вид:



Далее будем использовать обозначение H^+ вместо H_3O^+ , понимая, что ион водорода в водном растворе всегда гидратирован.

Равновесная концентрация вещества (ионов) в растворе определяется как произведение степени диссоциации на молярную концентрацию.

$$[x] = \alpha(x) \cdot C(x) \quad [\text{моль/л}]$$

Измерения проводимости чистой воды показали, что при 25°C степень ее диссоциации $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Так как в 1 л воды содержится 55,5 моль H_2O , то концентрация ионов в чистой воде будет равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,5 \text{ моль/л} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const} = 1 \cdot 10^{-14} \quad \text{при } t = 25^\circ\text{C} \text{ или } T = 298 \text{ K}$$

K_w – величина постоянная при данной температуре для воды и любых водных растворов, равная произведению концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов.

Количественной характеристикой кислотности среды является значение pH:

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

Количественной характеристикой щелочности среды является значение pOH:

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

Ионное произведение воды в логарифмической форме:

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

Поддержание протолитического баланса в живых организмах выражается в постоянных диапазонах значений pH биологических сред и в способности восстанавливать pH в физико-химических и физиологических процессах (см. приложение Таблица 5).

Образцы решений задач

I. Расчет pH растворов сильных электролитов без учета ионной силы ρ -ра.

1. Вычислите pH водного раствора, в котором концентрация гидроксид-ионов равна 10^{-2} моль/л. Определите характер среды.

Дано:
 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2}$ моль/л

Найти: pH

Решение:

Для вычисления концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ воспользуемся формулой ионного произведения воды
 $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ следовательно

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Зная концентрацию ионов водорода, рассчитываем значение pH раствора: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-12} = 12$

Ответ: pH = 12, среда в растворе щелочная.

2. Определите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, характер его среды, если pH = 5.

Дано:
pH = 5

Найти: $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$

Решение:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ следовательно } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Концентрация ионов водорода в растворе равна
 $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л

Концентрацию гидроксид-ионов вычисляем по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Ответ: среда в растворе кислая, концентрация ионов водорода 10^{-5} моль/л, концентрация гидроксид-ионов 10^{-9} моль/л.

3. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов и pH раствора соляной кислоты, если его молярная концентрация равна 0,001 моль/л. Диссоциацию HCl считайте полной.

Дано:
 $c(\text{HCl}) = 0,001$ моль/л
 $\alpha(\text{HCl}) = 100\%$

Найти: $[\text{OH}^-]$, pH

Решение:

Запишем уравнение диссоциации $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$,

так как для сильных электролитов диссоциация

практически необратима, то концентрация H^+ равна концентрации HCl

$$C(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = 0,001 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л} \quad \text{ПОЭТОМУ}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-3} = 3$$

Концентрацию гидроксид-ионов можно вычислить по формуле ионного произведения воды:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Ответ: pH = 3, концентрация $[\text{OH}^-]$ в растворе соляной кислоты 10^{-11} моль/л.

4. Рассчитайте pH, $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$, если концентрация бария гидроксида равна 0,0005 моль/л. Диссоциацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ считайте полной.

Дано:

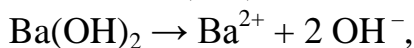
$$C(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,0005 \text{ моль/л}$$

$$\alpha(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 100\%$$

Найти: $[\text{OH}^-]$, pH

Решение:

Так как $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильный электролит



то $C(\text{OH}^-) = 2C(\text{Ba}(\text{OH})_2)$

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,0005 = 0,001 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрацию ионов водорода вычисляем по формуле ионного произведения воды:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-11} = 11$$

Ответ: pH = 11, среда в растворе щелочная, концентрация ионов водорода 10^{-11} моль/л, концентрация гидроксид-ионов 10^{-3} моль/л.

II. Расчет pH растворов слабых электролитов.

1. Вычислите pH раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л, если степень диссоциации уксусной кислоты $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = 13\%$.

Дано:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = 13\%$$

Найти: pH

Решение:

Уксусная кислота является слабым электролитом



Концентрация ионов водорода в растворе определяется как произведение степени диссоциации на молярную концентрацию уксусной кислоты:

$$C(\text{H}^+) = \alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,13 \cdot 0,1 = 0,013 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,9$$

Ответ: среда в растворе кислая, pH раствора уксусной кислоты 1,9.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, характер его среды, если $\text{pH} = 11$.
2. Вычислите концентрацию ионов водорода, гидроксид-ионов и pH раствора азотной кислоты, если его молярная концентрация равна $0,1$ моль/л. Диссоциацию HNO_3 считайте полной.
3. Рассчитайте pH , концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе гидроксида натрия с молярной концентрацией $0,001$ моль/л. Диссоциацию NaOH считайте полной.
4. Рассчитайте pH , pOH , $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе серной кислоты с молярной концентрацией $0,005$ моль/л. Диссоциацию H_2SO_4 считайте полной.
5. Вычислите pH , pOH раствора хлорной кислоты, если его молярная концентрация равна $0,0001$ моль/л. Диссоциацию HClO_4 считайте полной.
6. Рассчитайте pH , pOH , $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе гидроксида бария с молярной концентрацией $0,05$ моль/л. Диссоциацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ считайте полной.

2.3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Водные растворы солей имеют разные значения pH и показывают различную реакцию среды – кислую, щелочную, нейтральную. Это объясняется тем, что в водных растворах соли подвергаются гидролизу.

Слово «гидролиз» означает **разложение водой** («гидро» – вода, «лизис» – разложение).

Гидролиз соли – процесс обменного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуются малодиссоциирующие молекулы или ионы (см. приложение Таблица 2).

Сущность гидролиза сводится к химическому взаимодействию катионов или анионов соли с гидроксид-ионами OH^- или ионами водорода H^+ из молекул воды. Химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается вправо:



Поэтому в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов H^+ или OH^- , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

Гидролиз процесс обратимый для большинства солей. В состоянии равновесия только небольшая часть ионов соли гидролизуются. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза (h).

Степень гидролиза равна отношению числа гидролизированных молекул соли к общему числу растворенных молекул:

$$h = \frac{n}{N} \cdot 100\% ,$$

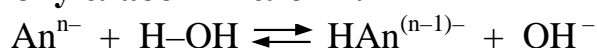
где n – число молекул соли, подвергшихся гидролизу;

N – общее число растворенных молекул соли.

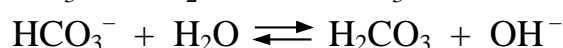
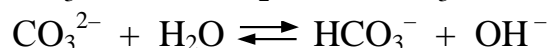
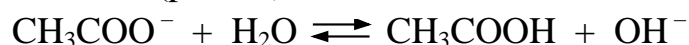
Гидролизу подвергаются только те соли, которые содержат ионы, соответствующие слабым кислотам или слабым основаниям.

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот (KNO_3 , Na_2SO_4 , BaCl_2), гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут образовать с водой слабые электролиты.

Гидролиз по аниону слабой кислоты:



Соли, содержащие анионы слабых кислот, взаимодействуют с водой, при этом возрастает концентрация OH^- , и pH водных растворов этих солей всегда находится в щелочной области ($\text{pH} > 7$).

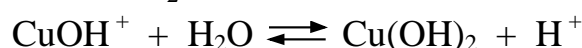
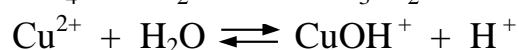
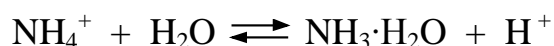


Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, протекает ступенчато через образование кислых солей.

Гидролиз по катиону:



При гидролизе по катиону в растворе возрастает концентрация H^+ , и pH водного раствора этих солей всегда находится в кислой области ($\text{pH} < 7$).

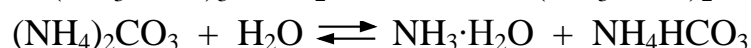
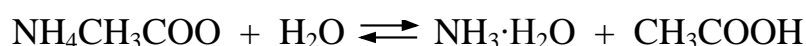


Гидролиз солей, образованных слабым многокислотным основанием и сильной кислотой, протекает ступенчато через образование основных солей.

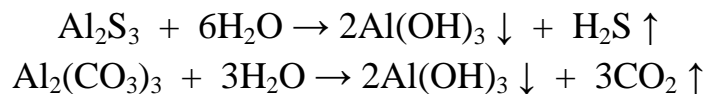
Гидролиз по катиону и аниону:



В реакции гидролитического взаимодействия с водой участвуют одновременно и катионы и анионы, а реакция среды определяется природой более сильного электролита.



Необратимому (полному) гидролизу подвергаются соли, которые образованы слабым нерастворимым или летучим основанием и слабой летучей или нерастворимой кислотой.



Факторы, влияющие на гидролиз:

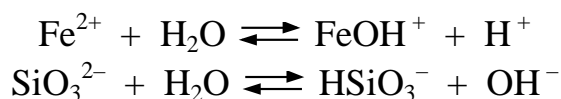
Гидролитические равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье могут смещаться в ту или иную сторону. На положение равновесия и глубину протекания гидролиза влияют температура, концентрация соли, добавление в раствор соли небольших количеств сильных кислот или сильных оснований. При кипячении растворов гидролиз солей протекает значительно глубже, а охлаждение растворов уменьшает способность соли подвергаться гидролизу. Увеличение концентрации соли в растворе уменьшает гидролиз, а разбавление растворов заметно усиливает гидролиз солей.

Образцы решений задач

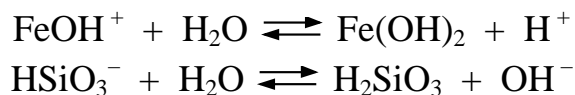
1. Составьте уравнения реакций, в молекулярной и ионной форме, протекающих при сливании растворов сульфата железа (II) и силиката калия.

Решение:

В растворах FeSO_4 и K_2SiO_3 , взятых порознь, практически устанавливается следующее равновесие:



При смешивании растворов H^+ и OH^- связываются в слабый электролит H_2O и уходят из сферы реакции, что приводит к активизации последующей ступени гидролиза:



в итоге – к образованию слабого основания и слабой кислоты:



Поэтому в таблице растворимости кислот, оснований и солей в воде против соли FeSiO_3 стоит значок «—», означающий, что вещество не может быть получено с помощью реакций обмена в водном растворе.

2. В результате реакции гидролиза гидрокарбоната натрия в его растворе создается слабощелочная среда. Рассчитайте pH раствора, содержащего NaHCO_3 массой 4 г в растворе объемом 200 мл, если степень гидролиза 0,01%. Такой раствор используют для полоскания горла.

Дано:

$$m(\text{NaHCO}_3) = 4 \text{ г}$$

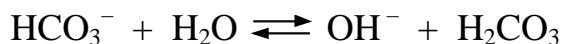
$$V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ мл}$$

$$h = 0,01\%$$

Найти: pH

Решение:

Гидролиз солей – процесс обратимый:



В результате гидролиза образуются гидроксид-ионы, т.е. $\text{pH} > 7$.

Концентрация гидроксид-ионов определяется по формуле:

$$c(\text{OH}^-) = h \cdot c(\text{NaHCO}_3),$$

где h – степень гидролиза соли;

$c(\text{NaHCO}_3)$ – молярная концентрация NaHCO_3 в растворе, моль/л.

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{4 \text{ г}}{84 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$c(\text{OH}^-) = 0,0001 \cdot 0,24 \text{ моль/л} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-),$$

$$\text{pOH} = -\lg(2,4 \cdot 10^{-5}) = 4,62$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{при } t = 25^\circ \text{C})$$

$$\text{pH} = 14 - 4,62 = 9,38$$

Ответ: pH = 9,38

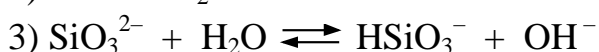
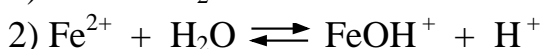
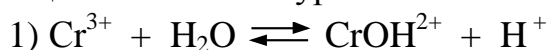
Задачи для самостоятельного решения

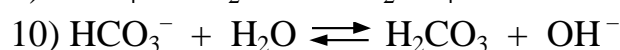
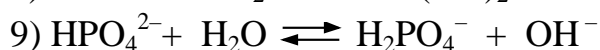
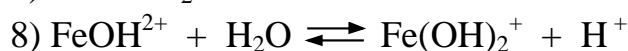
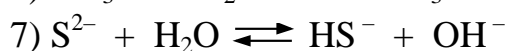
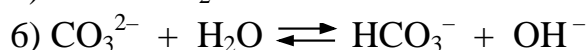
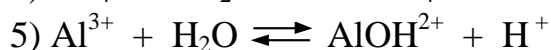
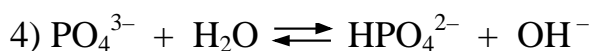
1. Изменится ли окраска фенолфталеина в растворе соли K_2S ? Составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза этой соли.

2. В одну пробирку налили раствор Na_2CO_3 , в другой раствор CuBr_2 . Почему при добавлении фенолфталеина малиновую окраску имеет только один раствор? Составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза этой соли.

3. Какие из следующих солей: AlBr_3 , Cs_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, FeCl_2 , CoSO_4 , Na_2SiO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ – подвергаются гидролизу: а) только по катиону, б) только по аниону, в) по катиону и аниону одновременно. Укажите pH среды растворов этих солей.

4. Составьте молекулярные уравнения гидролиза солей на основании сокращенных ионных уравнений:





5. Составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза солей: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NiSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Растворы каких солей имеют $\text{pH} < 7$?

6. Объясните, почему 1% растворы солей Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 имеют различные значения водородного показателя (pH) 12,1; 8,9; 4,6 соответственно?

7. Вычислите показатель pH водного раствора ацетата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/л, степень гидролиза которого равна 0,001.

8. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,2 моля хлорида аммония в 4 литрах раствора, если степень гидролиза 0,01%.

2.4. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Коллигативными являются свойства растворов, зависящие от концентрации и практически не зависящие от природы растворенного вещества. К ним относят:

- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- изменения температуры замерзания и кипения раствора.

Осмозом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.

Осмотическим давлением $P_{\text{осм}}$ или π называется давление, которое нужно приложить, чтобы прекратить осмос. По **закону Я. Вант-Гоффа**:

$$P_{\text{осм}} = C(x) \cdot R \cdot T \quad [\text{кПа}],$$

где $C(x)$ – молярная концентрация вещества, **моль/л**; T – температура, **К**;

R – универсальная газовая постоянная, **8,31 кПа·л/(моль·К)**.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют **изотоническими**. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением **гипертоническим** раствором называют тот, у которого $P_{\text{осм}}$ больше, а **гипотоническим** – раствор с меньшим $P_{\text{осм}}$.

Онкотическое давление – это осмотическое давление, создаваемое белками в биожидкостях организма, оно рассчитывается по **уравнению Галлера**:

$$P_{\text{онк.}} = \frac{C \cdot R \cdot T}{M(x)} + \beta \cdot C^2 \quad [\text{кПа}],$$

где C – массовая концентрация белка в растворе, г/л;

$M(x)$ – средняя молекулярная масса белка, г/моль;

β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы.

Если в растворе растворены нелетучие вещества (это типично для биосред), то их давлением над раствором можно пренебречь и учитывать только давление паров растворителя, т.е. воды.

При изотермических условиях (при $T = \text{const}$) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества равно мольной доле растворенного вещества (**закон Р. Рауля**).

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n}{N + n},$$

где P^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя, гПа;

P – давление над раствором, гПа; ΔP – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, гПа; n – количество моль растворенного нелетучего вещества, моль; N – количество моль растворителя, моль.

Повышение температуры кипения или понижение температура замерзания растворов нелетучих веществ, прямо пропорционально моляльной концентрации вещества в растворе (**следствие из закона Р. Рауля**).

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot C_m(x) \quad \Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot C_m(x),$$

где $\Delta t_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения раствора в сравнении с температурой кипения чистого растворителя, °С или К;

$\Delta t_{\text{зам.}}$ – понижение температуры замерзания раствора в сравнении с температурой замерзания чистого растворителя, °С или К;

$C_m(x)$ – моляльная концентрация вещества, моль/кг;

$K_{\text{эб.}}$ – эбулиоскопическая константа, К·кг/моль;

$K_{\text{кр.}}$ – криоскопическая константа, К·кг/моль.

Значения $K_{\text{эб.}}$ и $K_{\text{кр.}}$ зависят только от природы растворителя.

$$K_{\text{эб.}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \quad K_{\text{кр.}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \quad (\text{справочные величины})$$

В таком виде законы Рауля и Вант-Гоффа можно использовать только для расчета соответствующих характеристик разбавленных растворов неэлектролитов. Для растворов слабых электролитов вводят поправочный коэффициент i – **изотонический коэффициент**, отражающий увеличение числа частиц в растворе вследствие диссоциации:

$$P_{\text{осм.}} = i C(x) \cdot R \cdot T \quad \frac{\Delta P}{P^0} = i \frac{n}{N + n} \quad \Delta t_{\text{кип.}} = i K_{\text{эб.}} \cdot C_m(x) \quad \Delta t_{\text{зам.}} = i K_{\text{кр.}} \cdot C_m(x)$$

Осмолярная концентрация – суммарное молярное количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы.

$$C_{\text{осм.}} = i C(x) \quad [\text{осмоль/л}],$$

i – можно взять в справочниках или рассчитать на основе экспериментальных данных.

Образцы решений задач

1. Вычислите осмотическое давление раствора глюкозы при 37°C , если в 100 мл раствора содержится 0,18 г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Дано:

$$t = 37^{\circ}\text{C}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,18 \text{ г}$$

Найти: $P_{\text{осм.}}$

Решение:

Осмотическое давление рассчитывается

по закону Вант-Гоффа: $P_{\text{осм.}} = C(x) \cdot R \cdot T$

$$T = 273 + t^{\circ}\text{C} = 273 + 37 = 310 \text{ К}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (\text{справочная величина})$$

В разбавленном водном растворе $\rho = 1 \text{ г/мл}$,

следовательно $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$. $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$

Молярная концентрация раствора глюкозы:

$$C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,18 \text{ г}}{180 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$P_{\text{осм.}} = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 310 \text{ К} = 25,76 \text{ кПа}$$

Ответ: $P_{\text{осм.}} = 25,76 \text{ кПа}$.

2. Какое давление называется онкотическим? Из 1 г белка приготовили 100 мл водного раствора при температуре 25°C . Чему примерно равно осмотическое давление раствора белка, если его молекулярная масса составляет 10000 г/моль.

Дано:

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$$

$$m(\text{белка}) = 1 \text{ г}$$

$$M(\text{белка}) = 10000 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Найти: $P_{\text{онк.}}$

Решение:

Молярная концентрация раствора белка:

$$C(\text{белка}) = \frac{m(\text{белка})}{M(\text{белка}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{1 \text{ г}}{10000 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,001 \text{ моль/л}$$

Для примерной оценки онкотического давления воспользуемся уравнением Вант-Гоффа, что допустимо

при небольших концентрациях полимера ($\beta \cdot C^2 \rightarrow 0$):

$$P_{\text{онк.}} = C(\text{белка}) \cdot R \cdot T \quad T = 273 + t^{\circ}\text{C} = 273 + 25 = 298 \text{ К}$$

$$P_{\text{онк.}} = 0,001 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К} = 2,48 \text{ кПа}$$

Ответ: $P_{\text{онк.}} = 2,48 \text{ кПа}$.

3. Какие растворы называют изотоническими? Являются ли изотоническими (при $t = 20^\circ\text{C}$) растворы, содержащие в 100 мл: а) 1,8 г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$); б) 0,92 г глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).

Дано:

$$t = 20^\circ\text{C}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1,8 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,92 \text{ г}$$

Решение:

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92 \text{ г/моль}$$

Молярные концентрации растворов глюкозы и глицерина:

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,8 \text{ г}}{180 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,92 \text{ г}}{92 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Найти: $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$,
 $c(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$

Ответ: Так как у растворов глюкозы и глицерина одинакова молярная концентрация, то и осмотическое давление при одинаковой температуре у них равно, следовательно, они изотонические.

4. Рассчитайте, на сколько давление насыщенного пара воды над плазмой крови, общее содержание в которой растворенных веществ можно принять равным 0,31 моль/л при температуре тела человека $\approx 310\text{К}$ ниже, чем над чистой водой при той же температуре? (P^0 над чистой водой при 310К равно 61,78гПа)

Дано:

$$c = 0,31 \text{ моль/л}$$

$$P^0 = 61,78 \text{ гПа}$$

$$T = 310\text{К}$$

Решение:

В растворе содержится $n = 0,31$ моль вещества,

$$\text{а растворителя воды} \quad N = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,5 \text{ моль,}$$

так как $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$, масса 1 литра воды равна 1000 г.

Найти: ΔP

Молярная доля растворенного вещества:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n}{N + n}$$

$$\Delta P = \frac{n}{N + n} \cdot P^0 = \frac{0,31}{55,55 + 0,31} \cdot 61,78 \text{ гПа} = 0,34 \text{ гПа}$$

$$\Delta P = P^0 - P$$

$$P = P^0 - \Delta P = 61,78 - 0,34 = 61,44 \text{ гПа}$$

давление над плазмой крови при $T = 310\text{К}$

Ответ: $\Delta P = 0,34 \text{ гПа}$.

5. Определите массу сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), которую следует растворить в воде массой 250 г, чтобы получить раствор, кипящий при $100,2^\circ\text{C}$.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г}$$

$$t_{\text{кип.р-ра}} = 100,2^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип.}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$$

Найти:

$$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

Решение:

По следствию из закона Рауля: $\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot C_m(x)$

$$K_{\text{эб.}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{МОЛЬ}} \quad (\text{справочная величина})$$

Разница в температурах кипения раствора и растворителя, выраженная в Кельвинах или градусах Цельсия, одинакова

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.р-ля}} = 100,2^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} = 373,2\text{К} - 373\text{К} = 0,2\text{К}$$

Молярная концентрация сахарозы равна:

$$C_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{\Delta t_{\text{кип.}}}{K_{\text{эб.}}} = \frac{0,2\text{К}}{0,52 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{МОЛЬ}}} = 0,385 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г/моль}$$

$$C_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot m(\text{р-ля})} \quad \text{следовательно}$$

$$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = C_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot m(\text{р-ля})$$

$$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0,385 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot 342 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,25\text{кг} = 32,9 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 32,9 \text{ г}$.

6. Определите молярную массу углевода, если при растворении 0,9 г этого вещества в 50 г воды получили раствор с температурой кипения $100,052^\circ\text{C}$.

Дано:

$$m(\text{углевода}) = 0,9 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ г}$$

$$t_{\text{кип.р-ра}} = 100,052^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип.}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$$

Найти:

$$M(\text{углевода})$$

Решение:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.р-ля}} = 100,052^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} = 0,052^\circ\text{C} = 0,052\text{К}$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot C_m(x) \quad K_{\text{эб.}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$C_m(\text{углевода}) = \frac{\Delta t_{\text{кип.}}}{K_{\text{эб.}}} = \frac{0,052\text{К}}{0,52 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{МОЛЬ}}} = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

$$C_m(\text{углевода}) = \frac{m(\text{углевода})}{M(\text{углевода}) \cdot m(\text{р-ля})} \quad \text{следовательно}$$

$$M(\text{углевода}) = \frac{m(\text{углевода})}{C_m \cdot m(\text{р-ля})} = \frac{0,9\text{г}}{0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot 0,05\text{кг}} = 180 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$$

Ответ: молярная масса углевода 180 г/моль.

7. Рассчитайте массу глицерина в 500 г воды, если этот раствор замерзает при температуре минус $0,52^\circ\text{C}$?

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г}$$

$$t_{\text{зам.р-ра}} = -0,52^\circ\text{C}$$

Решение:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам.р-ля}} - t_{\text{зам.р-ра}}$$

$$t_{\text{зам.}}(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ К}$$

$$t_{\text{зам.р-ра}} = -0,52^\circ\text{C} = 272,48 \text{ К}$$

Найти

$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = 0 - (-0,52^\circ\text{C}) = 273\text{ K} - 272,48\text{ K} = 0,52\text{ K}$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot C_m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \quad K_{\text{кр.}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K} \cdot \text{кг}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$C_m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{\Delta t_{\text{зам.}}}{K_{\text{кр.}}} = \frac{0,52\text{K}}{1,86 \frac{\text{K} \cdot \text{кг}}{\text{МОЛЬ}}} = 0,28 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{кг}}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = C_m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \cdot M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \cdot m(\text{р-ля})$$

$$M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92\text{ г/МОЛЬ}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,28 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{кг}} \cdot 92 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,5\text{кг} = 12,88\text{ г}$$

Ответ: $m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 12,88\text{ г}$.

8. Что произойдет с эритроцитами при 310 К в 2% растворе глюкозы ($\rho = 1,006\text{ г/мл}$)? (Осмотическое давление крови в норме равно 740-780 кПа)

Дано:

$$T = 310\text{ K}$$

$$W\% = 2\%$$

$$\rho = 1,006\text{ г/мл}$$

Решение:

Эритроциты в гипотонических растворах за счет эндоосмоса лопаются, происходит *деплазмолиз*. В гипертонических растворах сморщиваются, происходит *плазмолиз*.

Найти: $P_{\text{осм.}}$

Осмотическое давление 2% раствора глюкозы рассчитывается по формуле: $P_{\text{осм.}} = C(x) \cdot R \cdot T$

Молярную концентрацию раствора глюкозы можно выразить через массовую долю:

$$C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{W\% \cdot 10\rho}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{2\% \cdot 10 \cdot 1,006\text{ г/мл}}{180\text{ г/МОЛЬ}} = 0,11 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{ г/МОЛЬ}$$

$$P_{\text{осм.}} = 0,11 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}} \cdot 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 310\text{ K} = 287,95\text{ кПа}$$

Ответ: $P_{\text{осм.}}$ 2% раствора глюкозы значительно меньше $P_{\text{осм.}}$ крови, поэтому с эритроцитами в таком растворе произойдет гемолиз («осмотический» шок).

9. Осмотическое давление крови при 25°C равно 7,7 атм. Для введения раствора глюкозы в кровь пациента необходимо, чтобы он был изотоничным крови. Какой должна быть молярная концентрация раствора глюкозы, чтобы удовлетворять этому условию?

Дано:

$$t = 25^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{осм.}} = 7,7\text{ атм.}$$

Решение:

Рассчитаем осмотическое давление крови

$$1\text{ атм.} = 101,32\text{ кПа}$$

Найти: $C(\text{глюкозы})$ | $7,7 \text{ атм.} = 780,2 \text{ кПа}$ – осмотическое давление крови при 25°C

$$P_{\text{осм.}}(\text{крови}) = P_{\text{осм.}}(\text{глюкозы}) = 780,2 \text{ кПа}$$

$$P_{\text{осм.}} = C(\text{глюкозы}) \cdot R \cdot T \quad \text{следовательно} \quad C(\text{глюкозы}) = \frac{P_{\text{осм.}}}{R \cdot T}$$

$$T = 273 + t^\circ\text{C} = 273 + 25 = 298 \text{ К}$$

$$C(\text{глюкозы}) = \frac{780,2 \text{ кПа}}{8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0,315 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Ответ: $C(\text{глюкозы}) = 0,315 \text{ моль/л.}$

10. Рассчитайте осмотическое давление раствора KCl , в котором $C(\text{KCl}) = 0,01 \text{ моль/л}$, при 310 К , если изотонический коэффициент равен $1,96$. Каким будет этот раствор по отношению к плазме крови?

Дано: $C(\text{KCl}) = 0,01 \text{ моль/л}$
 $T = 310 \text{ К}$
 $i = 1,96$

Решение: Для разбавленных растворов электролитов в уравнение Вант-Гоффа вводится изотонический коэффициент (i) для учета электролитической диссоциации:

Найти: $P_{\text{осм.}}(\text{KCl})$.

$$P_{\text{осм.}}(\text{KCl}) = i C(\text{KCl}) \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{осм.}}(\text{KCl}) = 1,96 \cdot 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 310 \text{ К} = 50,5 \text{ кПа}$$

Ответ: $P_{\text{осм.}}(\text{KCl}) = 50,5 \text{ кПа} < P_{\text{осм.}}(\text{крови})$, т.е. этот раствор гипотоничен по отношению к плазме крови.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте осмотическое давление 20% водного раствора глюкозы ($\rho = 1,08 \text{ г/мл}$) при 310 К , применяемого для внутривенного введения, например при отеке легкого. Каким будет этот раствор (гипо-, гипер-, изотоническим) по отношению к крови, если учесть, что $P_{\text{осм.}}$ крови равно $740\text{--}780 \text{ кПа}$?

Ответ: $P_{\text{осм.}}(\text{глюкозы}) = 3091,3 \text{ кПа} > P_{\text{осм.}}(\text{крови})$, то 20% раствор глюкозы является гипертоническим по отношению к плазме крови.

2. Осмотическое давление крови в норме равно $740\text{--}780 \text{ кПа}$. Вычислите осмолярность крови при 310 К .

Ответ: $0,287\text{--}0,303 \text{ осмоль/л.}$

3. При несахарном диабете выделяются большие объемы разбавленной мочи, осмолярность которой снижается до $0,06 \text{ осмоль/л}$. Вычислите осмотическое давление такой мочи при 310 К .

Ответ: осмотическое давление разбавленной мочи значительно ниже осмотического давления плазмы крови.

4. Вычислите температуру кипения и замерзания 5% водного раствора фруктозы.

Ответ: $t_{\text{кип.р-ра}} = 100,15^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{зам.р-ра}} = -0,54^{\circ}\text{C}$.

5. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если его массовая доля в водном растворе 1,96%, и раствор замерзает при $-0,248^{\circ}\text{C}$.

Ответ: $M(x) = 150,4 \text{ г/моль}$.

6. При растворении 2,76 г глицерина в 200 г воды температура замерзания раствора равна $-0,279^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу глицерина.

Ответ: $M(\text{глицерина}) = 92 \text{ г/моль}$.

7. Гормон адреналин, регулирующий выделение в кровь дополнительной глюкозы в стрессовых ситуациях, состоит по массе из 59% углерода, 26,2% кислорода, 7,1% водорода и 7,7% азота. Температура кипения раствора, содержащего 5,38 г адреналина в 300 г CCl_4 на $0,49^{\circ}\text{C}$ выше температуры кипения чистого четыреххлористого углерода. Какова молярная масса и молекулярная формула гормона адреналина? ($K_{\text{эб.}}(\text{CCl}_4) = 5,02 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$)

Ответ: $M(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}) = 183 \text{ г/моль}$.

8. Рассчитайте ионную силу раствора «Трисоль», применяемого в медицинской практике в качестве плазмозамещающего раствора, на основании его прописи: натрия хлорид – 0,5 г, калия хлорид – 0,4 г, воды для инъекций до 100 мл.

Ответ: $I = 0,146 \text{ моль/л}$, что соответствует ионной силе плазмы крови.

9. Водный раствор сульфата меди (II) с массовой долей 1% ($\rho = 1,009 \text{ г/мл}$) назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе ($T = 298 \text{ К}$).

Ответ: $\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 0,006 \text{ моль/л}$.

10. Формальдегид, обладающий дезинфицирующим и антисептическим действием, применяется для синтеза многих лекарственных препаратов. Раствор, содержащий 1,5 г формальдегида в 100 мл воды, закипает при температуре $100,26^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу формальдегида.

Ответ: $M(\text{формальдегида}) = 30 \text{ г/моль}$.

11. Смешали 50 мл раствора, в котором $C(\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль/л}$ и 300 мл раствора с $C(\text{HCl}) = 0,02 \text{ моль/л}$. Вычислите pH полученного раствора, принимая $\gamma(\text{H}^+) = 0,9$.

Ответ: pH полученного раствора равен 1,38.

12. В желудочном соке содержится соляная кислота, которая практически полностью диссоциирует в водных растворах. Рассчитайте pH желудочного сока, если массовая доля HCl в нем составляет в норме 0,05%. Плотность желудочного сока принять равной 1 г/мл.

Ответ: рН желудочного сока равна 1,86 (норма).

13. К 200 мл раствора с концентрацией соляной кислоты 0,15 моль/л добавили 100 мл раствора с концентрацией гидроксида калия 0,01 моль/л. Рассчитайте рН полученного раствора. Коэффициентом активности можно пренебречь.

Ответ: рН полученного раствора равен 1,013.

14. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 17,6 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 500 мл раствора при 293 К?

15. Рассчитайте, сколько молей неэлектролита должен содержать 1 литр раствора, чтобы его осмотическое давление при 25°C было равно 248 кПа?

16. Рассчитайте, при какой температуре замерзнет раствор, содержащий в 250 г воды 7,2 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$)?

17. При растворении 13 г камфоры в 400 г эфира температура кипения повысилась на 0,452°C. Определите молярную массу камфоры. ($K_{эб.}(\text{эфира}) = 2,21 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$).

18. Раствор, содержащий 6 г мочевины в 50 г воды, замерзает при температуре минус 3,72°C. Определите молярную массу мочевины.

19. Вычислите, температуры кипения и замерзания раствора, содержащего в 1000 г воды 17 г H_2O_2 .

Глава 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) протекают с изменением степени окисления атомов вследствие перераспределения электронов между ними.

Окисление – процесс отдачи электронов.

Восстановление – процесс принятия электронов.

Окислитель – частица, принимающая электроны.

Восстановитель – частица, отдающая электроны.

Фактор эквивалентности ($1/z$ или f) окислителя или **восстановителя** – величина, показывающая долю реальной частицы, принимающей или отдающей один электрон.

Для составления и уравнивания окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, используют **метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций)**. В ОВР, протекающих в водных растворах, часто принимают участие частицы H_2O и H^+ (в кислой среде) или H_2O и OH^- (в нейтральной и щелочной средах), которые не только способствуют передаче электронов от восстановителя к окислителю, но и связывают компоненты данных превращений. При составлении полуреакций берутся ионы, реально существующие в растворе (если вещество – неэлектролит, то оно берется в молекулярной форме).

Окислительно-восстановительные реакции самопроизвольно протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.

О возможности протекания ОВР можно судить по величине ЭДС. Электродвижущая сила реакции (ЭДС) рассчитывается на основании табличных значений стандартных электродных потенциалов для отдельных полуреакций.

$$ЭДС = \varphi^0_{ок-ля} - \varphi^0_{вос-ля}$$

Образцы решений задач

1. Уравняйте методом электронно-ионного баланса реакцию перманганата калия с пероксидом водорода в присутствии серной кислоты. Укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.

Дано:



Решение:

1) Записываем исходное уравнение в ионном виде.



2) Определяем окислитель и восстановитель.

Атом марганца, входящий в состав иона MnO_4^- , имеет максимальную степень окисления +7; следовательно, перманганат-ион – **окислитель**.

Атом кислорода, входящий в состав молекулы H_2O_2 , имеет промежуточную степень окисления –1; следовательно, может быть как окислителем так и восстановителем; в данном случае пероксид водорода – **восстановитель**.

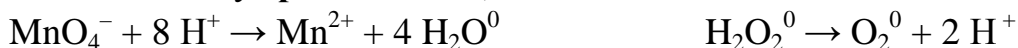


3) Составляем восстановительную и окислительную полуреакцию.

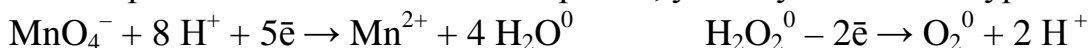
Источником недостающего кислорода в **кислой среде** служит вода:



Поскольку **среда кислая**, добавляем двойное количество ионов H^+ :



Определяем количество электронов, участвующих в полуреакциях:



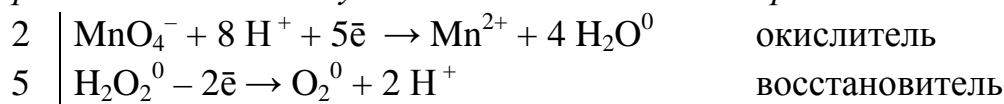
Проверяем баланс зарядов в полуреакциях:

$$-1 + 8 \cdot (+1) + (-5) = +2 \qquad -(-2) = +2$$

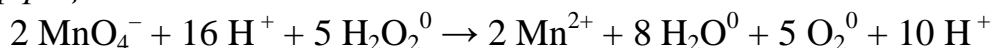
Указываем фактор эквивалентности окислителя и восстановителя:

$$\frac{1}{z}(\text{MnO}_4^-)_{\text{ок-ль}} = \frac{1}{5} \qquad \frac{1}{z}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{вос-ль}} = \frac{1}{2}$$

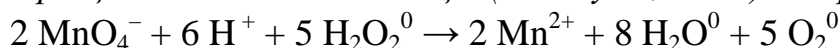
4) Уравниваем число полученных и отданных электронов.



5) Суммируем уравнения двух полуреакций, умножая на найденные коэффициенты.



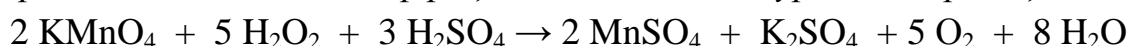
6) Сокращаем подобные частицы (молекулы, ионы) по правилам алгебры.



7) Проводим проверку баланса зарядов.

$$2 \cdot (-1) + 6 \cdot (+1) = 2 \cdot (+2)$$

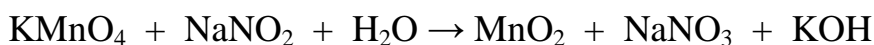
8) Переносим найденные коэффициенты в исходное уравнение реакции.



9) Проверяем выполнение материального баланса.

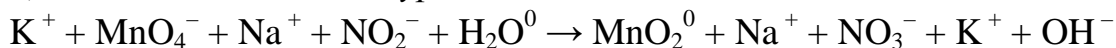
2. Уравняйте методом электронно-ионного баланса реакцию перманганата калия с нитритом натрия в нейтральной среде. Укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.

Дано:



Решение:

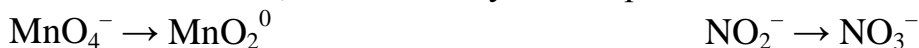
1) Записываем исходное уравнение в ионном виде.



2) Определяем окислитель и восстановитель.

Атом марганца, входящий в состав иона MnO_4^- , имеет максимальную степень окисления +7; следовательно, перманганат-ион – **окислитель**.

Атом азота, входящий в состав иона NO_2^- , имеет промежуточную степень окисления +3; следовательно, может быть как окислителем так и восстановителем; в данном случае нитрит-ион – **восстановитель**.



3) Составляем восстановительную и окислительную полуреакцию.

В нейтральной и щелочной среде недостающий кислород берем из двойного количества OH^- -групп:



Избыточный кислород связываем водой:



Определяем количество электронов, участвующих в полуреакциях:



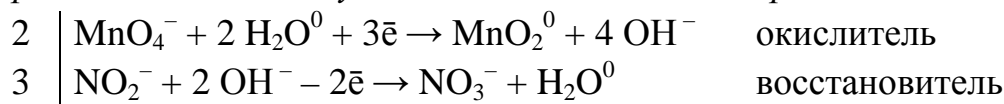
Проверяем баланс зарядов в полуреакциях:

$$-1 + (-3) = 4(-1) \qquad -1 + 2(-1) - (-2) = -1$$

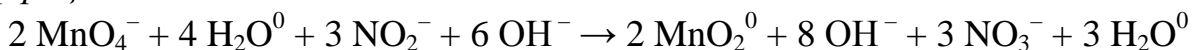
Указываем фактор эквивалентности окислителя и восстановителя:

$$\frac{1}{z}(\text{MnO}_4^-)_{\text{ок-ль}} = \frac{1}{3} \qquad \frac{1}{z}(\text{NO}_2^-)_{\text{вос-ль}} = \frac{1}{2}$$

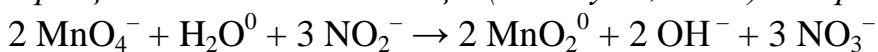
4) Уравниваем число полученных и отданных электронов.



5) Суммируем уравнения двух полуреакций, умножая на найденные коэффициенты.



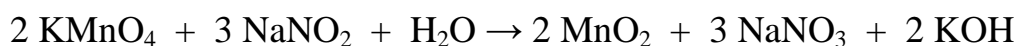
6) Сокращаем подобные частицы (молекулы, ионы) по правилам алгебры.



7) Проводим проверку баланса зарядов.

$$2 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) = 2 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1)$$

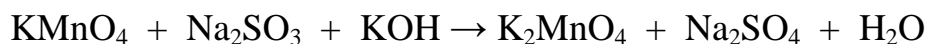
8) Переносим найденные коэффициенты в исходное уравнение реакции.



9) Проверяем выполнение материального баланса.

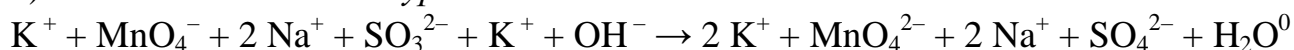
3. Уравняйте методом электронно-ионного баланса реакцию перманганата калия с сульфитом натрия в присутствии гидроксида калия. Укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.

Дано:



Решение:

1) Записываем исходное уравнение в ионном виде.



2) Определяем окислитель и восстановитель.

Атом марганца, входящий в состав иона MnO_4^- , имеет максимальную степень окисления +7; следовательно, перманганат-ион – **окислитель**.

Атом серы, входящий в состав иона SO_3^{2-} , имеет промежуточную степень окисления +4; следовательно, может быть как окислителем так и восстановителем; в данном случае сульфит-ион – **восстановитель**.

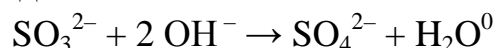


3) Составляем восстановительную и окислительную полуреакцию.

В нейтральной и щелочной среде недостающий кислород берем из двойного количества OH^- -групп:



Избыточный кислород связываем водой:



Определяем количество электронов, участвующих в полуреакциях:



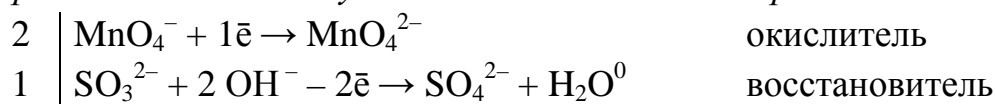
Проверяем баланс зарядов в полуреакциях:

$$-1 + (-1) = -2 \qquad -2 + 2 \cdot (-1) - (-2) = -2$$

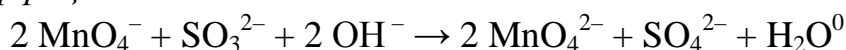
Указываем фактор эквивалентности окислителя и восстановителя:

$$\frac{1}{z}(\text{MnO}_4^-)_{\text{ок-ль}} = 1 \qquad \frac{1}{z}(\text{SO}_3^{2-})_{\text{вос-ль}} = \frac{1}{2}$$

4) Уравниваем число полученных и отданных электронов.



5) Суммируем уравнения двух полуреакций, умножая на найденные коэффициенты.

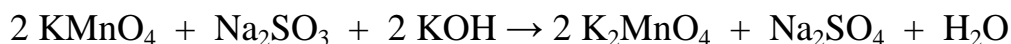


6) Сокращаем подобные частицы (молекулы, ионы) по правилам алгебры.

7) Проводим проверку баланса зарядов.

$$2 \cdot (-1) + (-2) + 2 \cdot (-1) = 2 \cdot (-2) + (-2)$$

8) Переносим найденные коэффициенты в исходное уравнение реакции.

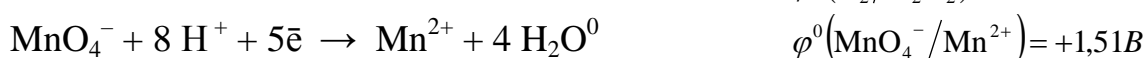


9) Проверяем выполнение материального баланса.

4. В каком направлении может протекать реакция между перекисью водорода и перманганатом калия в кислой среде при стандартных условиях.

Решение:

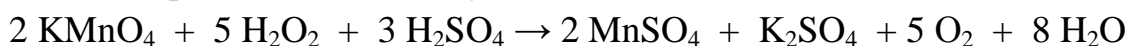
Выпишем из справочника значения стандартных восстановительных (редокс) потенциалов (см. приложение Таблица 4):



При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет более положительное значение.

$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$$

Так как пара $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ содержит более сильный окислитель, чем пара $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, то в стандартных условиях и кислой среде самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет KMnO_4 , а восстановителем H_2O_2 .

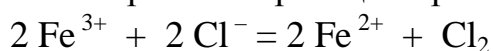


$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{вос-ля}}^0$$

$$\text{ЭДС} = 1,51 - 0,68 = 0,83\text{В}$$

Ответ: Положительное значение ЭДС говорит о возможности прохождения процесса при стандартных условиях.

5. В каком направлении может протекать реакция при стандартных условиях:



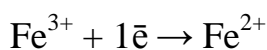
Дано:

$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{В}$$

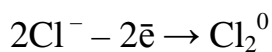
$$\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36\text{В}$$

(справочные величины)

Решение:



$$\frac{1}{z}(\text{Fe}^{3+})_{\text{ок-ль}} = 1$$



$$\frac{1}{z}(\text{Cl}^-)_{\text{вос-ль}} = 1$$

Найти: ЭДС

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{вос-ля}}^0$$

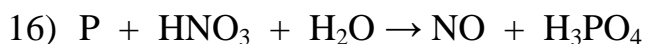
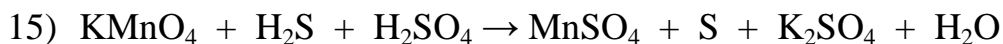
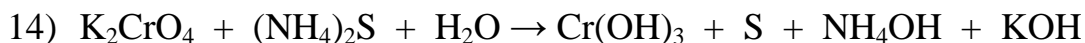
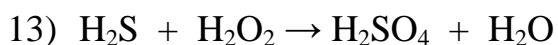
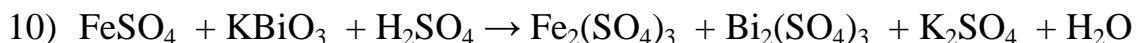
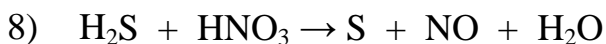
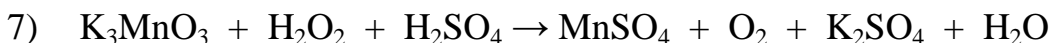
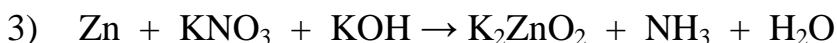
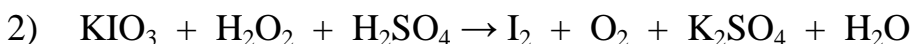
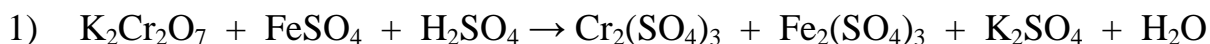
$$\text{ЭДС} = 0,77 - 1,36 = -0,59\text{В}$$

Ответ: отрицательное значение ЭДС говорит о невозможности прохождения процесса при стандартных условиях.

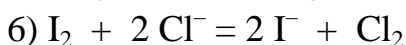
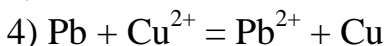
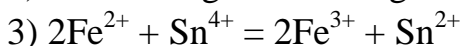
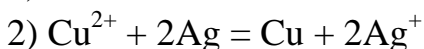
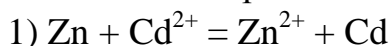
Задачи для самостоятельного решения

1. Нитрификация, осуществляемая микробами *Nitrosomonas* изображается схемой: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. Рассчитайте степень окисления азота в соединениях и частицах.

2. Уравняйте методом электронно-ионного баланса реакции, укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.



3. В каком направлении могут протекать реакции при стандартных условиях (величины стандартных восстановительных потенциалов указаны в Таблице 4):



4. На титрование 10 мл раствора I_2 затрачено 12 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/л. Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалента раствора I_2 . Напишите и расставьте коэффициенты в уравнении реакции, укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.

Ответ: $C(1/z\text{I}_2) = 0,03$ моль/л, $t(\text{I}_2) = 0,00381$ г/мл.

5. На титрование 5 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, затрачено 4,3 мл раствора KMnO_4 , с молярной концентрацией эквивалента 0,023 моль/л. Рассчитайте титр и массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 500 мл раствора. Напишите и расставьте коэффициенты в уравнении реакции, укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.

Ответ: $t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0009 \text{ г/мл}$, $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,45 \text{ г}$.

6. На титрование раствора FeSO_4 затрачено 4,8 мл KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л. Рассчитайте массу FeSO_4 в растворе. Напишите и расставьте коэффициенты в уравнении реакции, укажите фактор эквивалентности окислителя и восстановителя.

Ответ: $m(\text{FeSO}_4) = 0,015 \text{ г}$.

Глава 4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения (КС) – устойчивые химические соединения сложного состава, в которых обязательно имеется хотя бы одна связь, образованная по донорно-акцепторному механизму.

Комплексные соединения состоят из комплексообразователя и лигандов, образующих внутреннюю сферу, и внешней сферы, состоящей из ионов, которые компенсируют заряд внутренней сферы. Внутренняя сфера КС обозначена квадратными скобками. В качестве комплексообразователей выступают, главным образом, катионы металлов $d > p > s$. К лигандам относят полярные молекулы или анионы – кислотные остатки.

Координационное число – это число атомов лигандов, координируемых комплексообразователем. Если один лиганд соединен с комплексообразователем одной донорно-акцепторной связью, то координационное число совпадает с числом лигандов, если две и более донорно-акцепторных связей (би-, и полидентантные лиганды), координационное число принимает иное значение.

Комплексные соединения можно классифицировать по заряду координационной сферы на *катионные*, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}\text{SO}_4$, *анионные* – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, *нейтральные* – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$.

Номенклатура комплексных соединений

1) Названия формул КС читают слева направо, сначала называют катион, а затем анион. Если соединение неэлектролитного типа, то его называют одним словом.

2) В названии внутренней сферы перечисляют все её составные части справа налево. Для обозначения числа одинаковых лигандов в качестве приставки используют греческие числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Приставку моно- не употребляют.

3) Нейтральный лиганд называют так же, как и молекулу, например: H_2O – *аква*, CO – *карбонил*, NO – *нитрозил*, NH_3 – *аммин* (пишется применительно к аммиаку с двумя «м», для всех других аминов употребляется только одно «м»), CH_3NH_2 – *метиламин* и т.д. К лигандам – анионам добавляют в конце суффикс – «о», например: Cl^- – *хлоро*, Br^- – *бromo*, I^- – *иодо*, OH^- – *гидроксо*, NO^- – *нитрозо*, NO_2^- – *нитро*, CN^- – *циано*, SO_4^{2-} – *сульфато*, SCN^- – *тиоцианато*, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – *тиосульфато*, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – *оксалато* и т.д.

4) Затем переходят к названию центрального атома. Если комплекс катионный или нейтральный, то используют русское название соответствующего элемента – комплексообразователя. Если комплекс анионный, то употребляют латинское название центрального атома, а в конце прибавляют окончание *-ат*. Название комплексного иона пишется в одно слово.

5) После названия координационной сферы указывают степень окисления центрального иона (по Штоку) – римской цифрой в круглых скобках, или заряд комплексного иона (по Эвансу–Бассету) – арабской цифрой в круглых скобках. В случае неэлектролитов степень окисления центрального атома не приводят, т.к. она однозначно определяется из условия электронейтральности комплекса.

Примеры названия катионных комплексов:

- [Co(NH₃)₆]Cl₃ – гексаамминкобальт (III) хлорид
- [Co(NH₃)₅H₂O]Cl₃ – аквапентаамминкобальт (III) хлорид
- [Co(CH₃NH₂)₅Cl]Cl₂ – хлоропентаметиламинкобальт (III) хлорид
- [Cu(NH₃)₄]Cl₂ – тетраамминмедь (II) хлорид
- [Ag(NH₃)₂]OH – диамминсеребро (I) гидроксид
- [Co(NH₃)₄SO₃]Cl – сульфитотетраамминкобальт (III) хлорид
- [Co(NH₃)₅Br]SO₄ – бромопентаамминкобальт (III) сульфат
- [Al(H₂O)₄(OH)₂]OH – дигидроксотетраакваалюминий (III) гидроксид

Примеры названия анионных комплексов:

- (NH₄)₂[PtCl₄] – аммоний тетрахлоороплатинат (II)
- K₂[Co(SCN)₄] – калий тетратиоцианатокобальтат (II)
- K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ – калий цинк гексацианоферрат (II)
- H₂[SnCl₆] – водород гексахлороостаннат (IV) (гексахлорооловянная кислота)
- Na[Al(H₂O)₂(OH)₄] – натрий тетрагидроксодиакваалюминат (III)

Примеры названия нейтральных комплексов:

- [Zn(NH₃)₄Cl₂] – дихлоротетраамминцинк
- [Pt(NH₃)₂Br₂] – дибромодиамминплатина
- [Ni(CO)₄] – тетракарбонилникель
- [Co(NH₃)Cl₃] – трихлороамминкобальт
- [Cr(C₆H₆)₂] – дибензолхром

Образцы решений задач

1. Укажите степень окисления и координационное число центрального атома металла в комплексном соединении K₃[Fe(CN)₆].

Решение:

В целом комплексное соединение электронейтрально, заряд внешней сферы равен заряду внутренней сферы, но с противоположным знаком.

Заряд внешней сферы $3K^+ = (+1) \cdot 3 = +3$, следовательно, заряд внутренней сферы $[Fe(CN)_6]$ равен -3 . Лиганд CN^- – это кислотный остаток кислоты HCN , его заряд -1 , но так как лигандов 6, то их общий заряд составит -6 . Обозначив заряд (степень окисления) комплексообразователя Fe через x , получим уравнение: $x + (-6) = -3$, следовательно, заряд (степень окисления) Fe равен $+3$.

Координационное число равно числу связей комплексообразователя с лигандами. В данном соединении число лигандов равно числу связей, следовательно, равно 6.

Ответ: Степень окисления $Fe = +3$; к.ч. = 6.

2. Приведите молекулярно-ионные уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: 1) $[Ag(NH_3)_2]Cl$, 2) $Na[AgS_2O_3]$, 3) $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, 4) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, определите координационное число центрального атома.

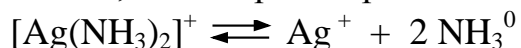
Решение:

1) *Катионный комплекс:* $[Ag(NH_3)_2]Cl$ – диамминсеребро (I) хлорид.

Первичная диссоциация, распад на внешнюю и внутреннюю сферы:



Вторичная диссоциация, распад внутренней сферы, происходит ступенчато, имеет ярко выраженный *равновесный* характер:

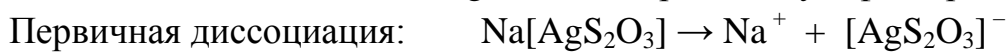


Количественно характеризует обратимый процесс вторичной диссоциации константа равновесия, называемая константой нестойкости (K_n).

$$K_n = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 5,9 \cdot 10^{-8} \quad (\text{см. приложение Таблица 3})$$

Координационное число Ag^+ равно 2 (к.ч.=2).

2) *Анионный комплекс:* $Na[AgS_2O_3]$ – натрий тиосульфатоаргентат (I)



Выражение константы нестойкости: $K_n = \frac{[Ag^+] \cdot [S_2O_3^{2-}]}{[[AgS_2O_3]^-]}$

Координационное число Ag^+ равно 2 (к.ч. = 2).

3) *Катионный комплекс:* $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ – хлоротриамминплатина (II) хлорид



Выражение константы нестойкости: $K_n = \frac{[Pt^{2+}] \cdot [NH_3]^3 \cdot [Cl^-]}{[[Pt(NH_3)_3Cl]^+]}$

Координационное число Pt^{2+} равно 4 (к.ч. = 4).

4) *Нейтральный комплекс:* $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – дихлородиамминплатина

Первичная диссоциация отсутствует, так как неэлектролит $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ не имеет внешней сферы.

Вторичная диссоциация: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2 \text{NH}_3^0 + 2 \text{Cl}^-$

Выражение константы нестойкости: $K_n = \frac{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0]}$

Координационное число Pt^{2+} равно 4 (к.ч. = 4).

3. Выберите наиболее прочное комплексное соединение из соединений Fe^{2+} с биолигандами: 1) глицином, 2) гистидином, 3) лизином.

Решение:

Прочность комплекса характеризуется величиной K_n : **чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.**

Из справочника: $K_{n1} = 1,58 \cdot 10^{-8}$; $K_{n2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$; $K_{n3} = 3,16 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: так как $K_{n2} < K_{n1} < K_{n3}$, то самое прочное комплексное соединение Fe^{2+} с гистидином.

4. Допишите уравнения реакции и назовите продукт. Составьте выражение константы нестойкости для комплексного иона. Координационное число Cu^{2+} равно 4.

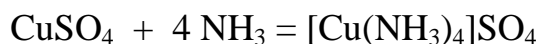
Дано:



Решение:

Сульфат меди – сильный электролит, диссоциирует в растворе на ионы. При введении избытка аммиака образуется комплексное соединение.

Ион Cu^{2+} выступает в роли комплексообразователя, молекула NH_3 – монодентатный лиганд. Центральный ион координирует вокруг себя 4 лиганда, т.о. получается комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, внешнюю сферу составляют сульфат ионы SO_4^{2-} .



Катионный комплекс: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – тетраамминмедь (II) сульфат

Первичная диссоциация: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Вторичная диссоциация: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3^0$

Выражение константы нестойкости: $K_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$

Задачи для самостоятельного решения

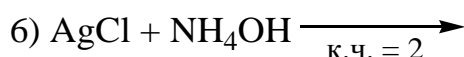
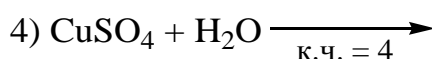
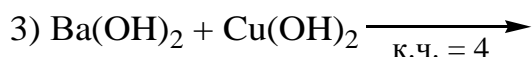
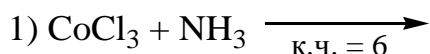
1. Назовите следующие комплексные соединения и определите в них: заряд внутренней сферы, степень окисления центрального атома и его

координационное число, заряд лигандов и их дентатность: 1) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; 2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{SO}_4$; 3) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; 4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_3$; 5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3]$; 6) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$; 7) $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; 8) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; 9) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$; 10) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{NO}_3$; 11) $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Br}_5]$; 12) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

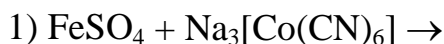
2. С каким лигандом Zn^{2+} образует более прочное соединение: глицин ($K_{\text{H}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), лизин ($K_{\text{H}} = 2,51 \cdot 10^{-8}$), гистидин ($K_{\text{H}} = 1,32 \cdot 10^{-13}$)?

3. Назовите, напишите уравнения диссоциации комплексных соединений и выражение для расчета константы нестойкости: 1) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; 2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; 3) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; 4) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$; 5) $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$; 6) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; 7) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; 8) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$; 9) $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$; 10) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]$.

4. Допишите уравнение реакции и назовите продукт:



5. Напишите молекулярное уравнение реакции обмена и назовите продукт:



6. В раствор, в котором присутствуют ионы бария, кальция, кобальта (III), добавили динатриевую соль ЭДТА (Трилон Б). Какие процессы происходят в растворе? Объясните данное явление. Охарактеризуйте Трилон Б как лиганд.

Глава 5. АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ

Биологические структуры организма – гетерогенные системы, состоящие из фаз, разделенных поверхностью раздела. Поверхность раздела фаз (ПРФ) или граница раздела фаз по термодинамическим параметрам отличается от обеих фаз. Поэтому на ПРФ имеют место поверхностные явления – адсорбция, адгезия, смачивание, поверхностное натяжение и т.д.

Физиологические процессы (дыхание, пищеварение, экскреция и др.) происходят на поверхностях мембран и для их понимания требуется осмысление закономерностей поверхностных явлений.

5.1. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

В поверхностном слое накапливается некоторый избыток энергии – **поверхностная энергия Гиббса** G_s , которая пропорциональна площади поверхности раздела фаз:

$$G_s = \sigma \cdot S \quad [\text{Дж}]$$

где σ – коэффициент пропорциональности, называемый удельной свободной поверхностной энергией, а для подвижных поверхностей раздела фаз – коэффициентом поверхностного натяжения, **Н/м** или **Дж/м²**;
 S – площадь поверхности раздела фаз, **м²**.

По **II закону термодинамики** любая система самопроизвольно стремится перейти в состояние с минимальным запасом G_s , поэтому поверхностные явления самопроизвольны при условии $\Delta G_s < 0$.

В однокомпонентных системах уменьшается площадь ПРФ, в многокомпонентных системах уменьшение G_s возможно также за счет уменьшения σ в результате перераспределения молекул компонентов между объемом фазы и ПРФ. К этим процессам относят сорбцию и ее следствия – эмульгирование, смачивание и др.

Положительно адсорбируемые вещества уменьшают σ водной фазы и называются **поверхностноактивными веществами** (ПАВ). Молекулы ПАВ дифильны, т.е. содержат гидрофильные и гидрофобные фрагменты (одноосновные высшие карбоновые кислоты и их соли, одноатомные спирты, сложные эфиры, фосфолипиды, амины, белки и др.).

Поверхностноинактивные вещества (ПИВ) незначительно увеличивают σ водной фазы (неорганические кислоты, щелочи, соли).

Поверхностнонеактивные вещества (ПНВ) – не изменяют поверхностное натяжение (сахароза и др.)

Удельная адсорбция растворов определяется по изменению σ с изменением концентрации растворенного вещества по **уравнению Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{c \cdot g}{R \cdot T} \quad [\text{моль/м}^2],$$

где Γ – удельная адсорбция, **моль/м²**; c – равновесная молярная концентрация вещества, **моль/л** или **моль/дм³**; T – температура, **К**;

$g = -(\Delta\sigma/\Delta c)$ – поверхностная активность, **Дж·м/моль**; R – универсальная газовая постоянная, **8,31 кПа·л/(моль·К)** или **Дж/(моль·К)**.

Поверхностная активность показывает способность данного вещества изменять поверхностное натяжение раствора.

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} \quad [\text{Дж} \cdot \text{м/моль}],$$

где σ_1 и σ_2 – коэффициенты поверхностного натяжения исходного и конечного растворов, **Н/м** или **Дж/м²**; c_1 и c_2 – исходная и конечная молярные концентрации раствора, **моль/л** или **моль/дм³**.

По **правилу Дюкло-Граубе** увеличение длины радикала молекул ПАВ в данном гомологическом ряду вызывает увеличение поверхностной активности в 3 – 3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

По теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра для однородной гладкой поверхности – адсорбция – равновесный процесс. **Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра** имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c},$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция (предельная концентрация вещества на 1 см² поверхности); K – константа адсорбционного равновесия; c – равновесная концентрация адсорбата.

При высоких концентрациях адсорбата (более чем мономолекулярная адсорбция) используют **уравнение Фрейндлиха**, выражающее эмпирическую зависимость адсорбции от концентрации (или давления) адсорбата в сравнительно широких пределах концентрации.

$$\Gamma = b \cdot c^n,$$

где Γ – удельная адсорбция, т.е. количество моль адсорбата, которое может поглотить один грамм адсорбента;

c – равновесная молярная концентрация;

b, n – экспериментально определяемые постоянные.

Величину адсорбции из раствора на твердом адсорбенте экспериментально определяют по изменению концентрации растворенного вещества после

завершения адсорбции, т.е. установления адсорбционного равновесия, по формуле:

$$a = (c_0 - c) \cdot \frac{V}{m} \quad [\text{моль/г}],$$

где c_0 и c – исходная и равновесная концентрации раствора, **моль/л**;

m – масса адсорбента, **г**;

V – объем раствора, из которого идет адсорбция, **л**.

Адсорбция растворенных веществ твердым адсорбентом более сложный процесс, так как молекулы растворителя конкурируют с молекулами адсорбата за адсорбционные центры адсорбента.

Адсорбция из растворов неэлектролитов и слабых электролитов называется молекулярной. По **правилу Ребиндера** на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных – неполярные из полярных растворителей.

Влияние природы растворителя на адсорбцию описывается **правилом Шилова**: чем лучше растворяется вещество, тем оно хуже адсорбируется поверхностью твердого адсорбента; чем хуже растворяется вещество, тем лучше оно адсорбируется.

Сильные электролиты находятся в растворе в ионизированном состоянии, ионы адсорбируются на полярных адсорбентах. Адсорбционная способность ионов возрастает с ростом их заряда. При одинаковом заряде адсорбционная способность больше у тех, радиус которых в сольватированном состоянии меньше.

Избирательна адсорбция подчиняется **правилу Панета–Фаянса–Пескова**: на поверхности данного адсорбента преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны им по строению.

Например, из раствора, содержащего хлорид бария и нитрат стронция, на поверхности кристаллов сульфата бария адсорбируются ионы бария (входят в кристаллическую решетку) и ионы стронция (изоморфны ионам бария) и поверхность твердой фазы сульфата бария приобретает положительный заряд. Если адсорбент – сульфат бария контактирует с раствором сульфата натрия, то избирательно на его поверхности адсорбируются сульфат-ионы (входят в кристаллическую решетку) и поверхность твердой фазы приобретет отрицательный заряд. Адсорбция ионов зависит от радиуса иона (она тем больше, чем больше радиус иона) и величины его заряда (многозарядные ионы адсорбируются лучше).

Образцы решений задач

1. Определите тип адсорбции при растворении в воде серной кислоты, если концентрация серной кислоты в воде 2,33 моль/л, поверхностное натяжение раствора $75,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м или Дж/м², поверхностное натяжение воды $73,05 \cdot 10^{-3}$ Н/м или Дж/м², при температуре 18⁰С.

Дано:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33 \text{ моль/л}$$

$$\sigma(\text{H}_2\text{SO}_4) = 75,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 73,05 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

$$t = 18^0\text{C}$$

Найти: $\Gamma(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Решение:

Тип адсорбции определяют по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1},$$

$$T = 273 + t^0\text{C} = 273 + 18 = 291 \text{ К}$$

так как в воде до растворения отсутствует серная

кислота $c_1 = 0$, поэтому $c = \frac{c_1 + c_2}{2} = \frac{0 + c_2}{2} = \frac{c_2}{2}$

$$\Gamma = -\frac{c_2}{2 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - 0} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2 \cdot R \cdot T}$$

$$\Gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = -\frac{(75,2 - 73,05) \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}}{2 \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 291 \text{ К}} = -4,44 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$$

Ответ: $\Gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = -4,44 \cdot 10^{-7}$ моль/м², адсорбция отрицательная.

2. Поверхностное натяжение водного раствора пентанола (C₅H₁₁OH) с молярной концентрацией 0,03 моль/л равно $55,3 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 298 К. Оцените величину адсорбции бутанола (C₄H₉OH) из раствора с концентрацией 0,015 моль/л при той же температуре.

Дано:

$$C(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$\sigma(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = 55,3 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

$$T = 298 \text{ К}$$

$$C(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,015 \text{ моль/л}$$

Найти: $\Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$

Решение:

Найдем поверхностную активность пентанола

$g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})$ в интервале концентраций

$c_1 = 0$ (чистый растворитель), $c_2 = 0,03$ моль/л :

$$g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}$$

Коэффициент поверхностного натяжения воды

$\sigma_1 = 71,97 \cdot 10^{-3}$ Н/м (справочная величина при $t = 25^0\text{C}$)

$$g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = -\frac{(55,3 - 71,97) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,03 - 0) \text{ моль/л}} = 0,556 \frac{\text{Н} \cdot \text{л}}{\text{м} \cdot \text{моль}}$$

Выразим в других системах единиц, помня, что $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$

$$0,556 \frac{\text{Н} \cdot \text{л}}{\text{м} \cdot \text{моль}} = 0,556 \frac{\text{Н} \cdot \text{дм}^3}{\text{м} \cdot \text{моль}} = 0,556 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3 \cdot 10^{-3}}{\text{м} \cdot \text{моль}} = 0,556 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} = 0,556 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

В соответствии с правилом Дюкло-Траубе поверхностная активность бутанола будет в тех же условиях примерно в 3-3,5 раза меньше:

$$g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})}{3} = \frac{0,556 \cdot 10^{-3}}{3} = 0,185 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

Так как концентрация раствора бутанола, равная 0,015 моль/л, находится в середине интервала, в котором рассчитывалась поверхностная активность, величина адсорбции из этого раствора рассчитывается по уравнению Гиббса:

$$\Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{c(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) \cdot g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})}{R \cdot T}$$

$$\Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{0,015 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,185 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$$

Ответ: величина адсорбции бутанола в заданных условиях приблизительно равна $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

3. Раствор уксусной кислоты объемом 60 мл с молярной концентрацией 0,1 моль/л взболтали с 2 граммами адсорбента. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. На титрование затрачено 15 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

Дано:

$$V_{\text{р-ра}} = 60 \text{ мл}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m_{\text{адсорбента}} = 2 \text{ г}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10 \text{ мл}$$

$$C(1/z \text{ NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{NaOH}) = 15 \text{ мл}$$

Найти: а

Решение:

По следствию из закона эквивалентов можно рассчитать равновесную концентрацию уксусной кислоты:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(1/z \text{ NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,05 \text{ моль/л} \cdot 15 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,075 \text{ моль/л},$$

тогда величина адсорбции рассчитывается по формуле:

$$a = (c_0 - c) \cdot \frac{V}{m} = (0,1 - 0,075) \text{ моль/л} \cdot \frac{0,06 \text{ л}}{2 \text{ г}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Ответ: адсорбция из раствора составляет $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

4. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций. Выполняется ли правило Дюкло-Траубе?

Дано:

Кислота	C [моль/л]	σ [Н/м]
Пропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$c_1 = 0,0312$ $c_2 = 0,0625$	$\sigma_1 = 69,5 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_2 = 67,7 \cdot 10^{-3}$
Масляная $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$c_1 = 0,0312$ $c_2 = 0,0625$	$\sigma_1 = 65,8 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_2 = 60,4 \cdot 10^{-3}$

Найти: $\frac{g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOO})}{g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOO})}$

Решение:

1) Мерой поверхностной активности является $g = -(\Delta\sigma/\Delta c)$

$$g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOO}) = -\frac{(67,7 - 69,5) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,0625 - 0,0312) \text{ моль/л}} = 57,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н} \cdot \text{л}}{\text{м} \cdot \text{моль}} = 57,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

$$g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOO}) = -\frac{(60,4 - 65,8) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,0625 - 0,0312) \text{ моль/л}} = 172,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н} \cdot \text{л}}{\text{м} \cdot \text{моль}} = 172,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

2) По правилу Дюкло-Траубе поверхностная активность веществ гомологического ряда возрастает приблизительно в три раза при увеличении углеводородной цепи на группу $-\text{CH}_2-$ (метиленовую разницу):

$$\frac{g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOO})}{g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOO})} = \frac{172,5 \cdot 10^{-6}}{57,5 \cdot 10^{-6}} = 3$$

Ответ: правило выполняется в заданном интервале концентраций.

Вопросы, упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Что называют поверхностью раздела фаз? Как их классифицируют?
2. Что называют коэффициентом поверхностного натяжения? Какие факторы влияют на его величину?
3. Приведите примеры природных ПАВ (по отношению к воде). Каковы особенности их строения?
4. Приведите примеры изотерм поверхностного натяжения для ПАВ и поверхностно-неактивных веществ.
5. Почему адсорбция является самопроизвольным процессом?
6. Приведите примеры изотерм адсорбции растворов масляной, уксусной и пропионовой кислот.
7. Приведите примеры изотерм адсорбции, поверхностного натяжения и поверхностной активности для растворов пропанола, бутанола и пентанола.

8. Во сколько раз поверхностная активность масляной кислоты больше поверхностной активности уксусной кислоты при условии равенства их концентраций?
9. В качестве противоядия при отравлении метанолом используют этиловый спирт. Дайте обоснование антидотному эффекту этанола.
10. Изобразите схемой, как ориентируются молекулы ПАВ на границе раздела вода – воздух и вода – бензол.
11. Как экспериментально определить влияние природы растворителя на величину адсорбции?
12. Во сколько раз поверхностная активность пентанола больше поверхностной активности этанола в разбавленных растворах одинаковой концентрации.
13. Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л взболтали с адсорбентом массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл затрачено 15 мл титранта – раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Определите величину адсорбции уксусной кислоты.
14. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции на угле составляет $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Величина $a = 6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса пропионовой кислоты адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л, если масса адсорбента 1 г?
15. Емкость адсорбента по холестерину составляет 0,7 мкмоль/г. Какая масса холестерина адсорбируется из плазмы крови, содержащей 4,8 мкмоль/мл холестерина, если $a = 2$ мкмоль/мл, $M(\text{холестерина}) = 386,6$ г/моль? Как изменится величина адсорбции, если концентрация холестерина в плазме увеличится до 5,4 мкмоль/мл?

5.2. ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы – гетерогенные системы, состоящие из двух и более фаз. Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы принято называть дисперсной фазой (ДФ), а нераздробленную (непрерывную) – дисперсионной средой (ДС). Необходимым условием образования дисперсных систем является нерастворимость или ограниченная взаимная растворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В основе существующих классификаций лежат свойства дисперсных систем: размер частиц ДФ, агрегатное состояние ДФ и ДС, характер взаимодействия дисперсной фазы со средой.

В биосредах – крови, лимфе, спинномозговой жидкости, слюне в коллоидном состоянии находятся фосфаты, жиры, липиды и др.

В настоящее время особый интерес представляет разработка моделей клеток, живых мембран, нервных волокон, действующих по законам коллоидной химии.

Большой интерес для медицины представляет изучение процессов коагуляции и пептизации. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию и отложению осадков на внутренней поверхности кровеносных сосудов. Свертывание крови, слипание эритроцитов в так называемые «монетные столбики» представляют собой процессы, аналогичные коагуляции. В основе процесса растворения тромбов лежит явление пептизации.

Методы получения и очистки коллоидных растворов

Коллоидные растворы (золи) – гетерогенные системы, состоящие из твердых частиц размером порядка $10^{-7} - 10^{-9}$ м, равномерно распределенных в какой-либо жидкости.

Вследствие высокой поверхностной энергии золи термодинамически неустойчивы и требуют наличия стабилизатора.

По размеру частиц коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами низкомолекулярных веществ и грубодисперсными системами. Поэтому они могут быть получены либо путем конденсации (соединения) отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты с появлением границы раздела, либо в результате диспергирования сравнительно больших частиц.

Методы диспергирования основаны на дроблении и измельчении грубых частиц до размеров частиц коллоидных размеров в присутствии стабилизатора с использованием коллоидных и шаровых мельниц, с применением электричества, ультразвука, вибрации. Наибольшее значение имеет пептизация как физико-химический метод образования зелей из свежих (рыхлых) осадков.

К **конденсационным методам** получения зелей относятся методы физической и химической конденсации. Физическая конденсация может осуществляться при охлаждении паров или путем понижения растворимости вещества при замене растворителя. При химической конденсации образование вещества, труднорастворимого в дисперсионной среде, происходит в результате химической реакции, которая проводится в разбавленных растворах, один из реагентов берется в избытке.

Таким образом, для получения коллоидного раствора необходимо соблюдение следующих условий:

- 1) нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества в дисперсионной среде;

- 2) достижение коллоидных размеров частиц вещества;
- 3) присутствие стабилизатора.

Для очистки полученных золей от грубодисперсных примесей применяют фильтрование через бумажный фильтр, а от примеси ионов низкомолекулярного вещества пользуются методами диализа, электродиализа и ультрафильтрации.

При диализе коллоидный раствор отделен полупроницаемой мембраной от растворителя. Мембрана пропускает молекулы и ионы низкомолекулярного вещества и не пропускает частицы дисперсной фазы золя. В результате диффузии через мембрану примеси удаляются в растворитель. Если низкомолекулярные примеси в золе являются электролитами, диализ может быть ускорен наложением электрического поля. Электродиализ особенно эффективен при малых концентрациях удаляемого электролита. Ультрафильтрацией называют диализ, проводимый при повышенном давлении во внутреннем сосуде диализатора или при разрежении во внешнем сосуде.

Биологические жидкости, как правило, одновременно содержат вещества в коллоидном состоянии и в виде отдельных молекул и ионов. На практике в качестве мембраны используется пленка из коллодия, а также кишечная ткань.

Устойчивость коллоидных систем. Коагуляция

Биологические жидкости живого организма, такие как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, моча, слюна представляют собой коллоидные системы. О состоянии организма можно судить по многим показателям этих жидкостей. Наличие патологических процессов сопровождается изменением количества форменных 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 и факторов, влияющих на нее, очень важно для медиков.

Различают два вида **устойчивости коллоидно-дисперсных систем**: седиментационную (или кинетическую) и агрегативную.

Седиментационная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием силы тяжести. Коллоидные системы являются седиментационно-устойчивыми, что объясняется малыми размерами частиц и их интенсивным броуновским движением.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать слипанию их между собой и тем самым сохранять свои размеры. Лиофобные золи агрегативно-неустойчивы, что объясняется избытком свободной поверхностной энергии на границе раздела

фаз. Они могут разрушаться самопроизвольно или под влиянием внешних воздействий (изменение температуры, механическое воздействие, облучение, добавление посторонних веществ). Процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости называется **коагуляцией**. Внешне коагуляция проявляется в изменении цвета раствора, помутнении или выпадении осадка (седиментации). Таким образом, причиной коагуляции является потеря агрегативной устойчивости, а следствием коагуляции – уменьшение его седиментационной устойчивости.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов). Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: уменьшает потерю крови при повреждении ткани, а также вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин – антикоагулянт. Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании.

В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролитов, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами.

Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако, для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($C_{пк}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение или изменение его окраски. Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующим действием*.

$$\gamma = 1/C_{пк}$$

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется **правилу Шульце–Гарди**: коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие (γ) ионов тем сильнее, чем выше заряд и радиус иона – коагулянта.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь человека его необходимо вводить медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических

коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется «привыканием».

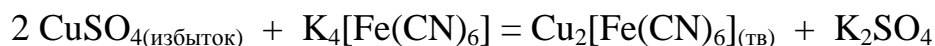
Процесс пептизации лежит в основе лечения ряда патологических изменений в организме человека: рассасывание атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, почечных и печеночных камней или тромбов в кровеносных сосудах под действием антикоагулянтов. При этом необходимо учитывать своевременность введения лекарственных веществ: застарелые тромбы в кровеносных сосудах, а также уплотнившиеся камни практически не пептизируются.

Устойчивость гидрофобных золей сильно возрастает при введении в раствор даже небольших количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде (лиофильного коллоида). Например, коагуляцию многих золей замедляют или предотвращают желатин, яичный белок, крахмал. Это явление называется коллоидной защитой.

Образцы решений задач

1. Приведите структуру коллоидной частицы гидрозоля медь гексацианоферрата (II), полученного методом химической конденсации при проведении реакции обмена между растворами сульфата меди (избыток) и калия гексацианоферратом (II).

Дано:



Решение:

1) Нерастворимым веществом в дисперсионной среде являются молекулы медь гексацианоферрата(II) – являющиеся агрегатом коллоидной частицы:



где m – число структурных единиц, входящих в агрегат.

2) Стабилизатором выступают ионы электролита взятого в избытке –

$$n\text{CuSO}_4 \rightarrow n\text{Cu}^{2+} + n\text{SO}_4^{2-}.$$

3) В соответствии с правилом избирательно адсорбции Панета-Фаянса-Пескова на поверхности агрегата адсорбируются родственные ионы Cu^{2+} , которые сообщают ей положительный заряд и называются *потенциалопределяющими*

ионами (ПОИ). Заряженный агрегат составляет твердое ядро коллоидной частицы:



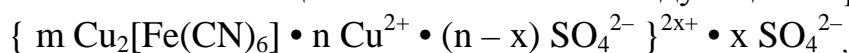
где n – число адсорбированных потенциалопределяющих ионов.

4) К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются *противоионы* (ПИ) – в данном случае ионы SO_4^{2-} . Часть ПИ образует *адсорбционный слой*. Заряженную часть мицеллы, обозначают фигурными скобками, называют *гранулой* или *коллоидной частицей*:



где $(n - x)$ – число противоионов в адсорбционном слое.

5) Другая часть ПИ находится в *диффузном слое*. Мицелла золя является электронейтральной. **Условно** мицелла записывается следующим образом:



где x – число противоионов в диффузном слое.

Ответ: получен золь медь гексацианоферрата (II), стабилизированный сульфатом меди.

2. Приведите структуру мицеллы золя иодида серебра, полученного добавлением к 40 мл раствора иодида калия (концентрация 0,006 моль/л) 50 мл раствора нитрата серебра (концентрация 0,004 моль/л). Каким методом получен золь?

Дано:

$$V(\text{KI}) = 40 \text{ мл}$$

$$C(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{KI}) = 40 \text{ мл}$$

$$C(\text{AgNO}_3) = 0,004 \text{ моль/л}$$

Решение:

Рассчитаем количество ионов иода и серебра:

$$n(\text{I}^-) = C \cdot V = 0,006 \text{ моль/л} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{Ag}^+) = C \cdot V = 0,004 \text{ моль/л} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

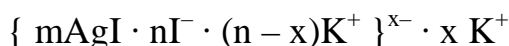
Следовательно, раствор KI взят в избытке.

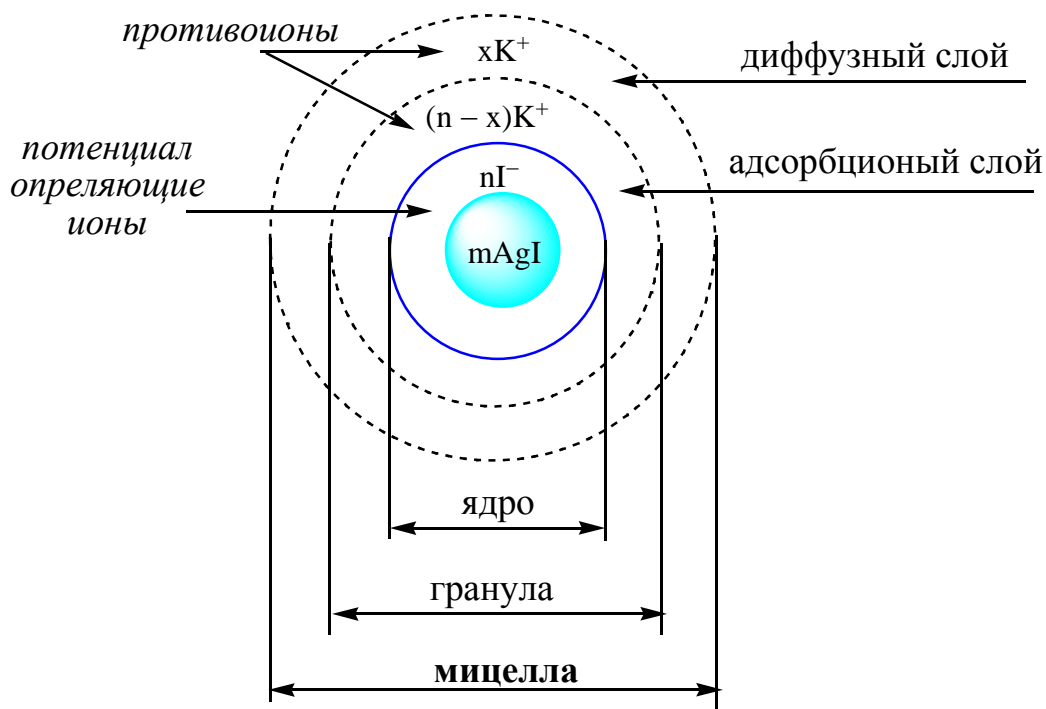
Найти:

Золь получен конденсационным методом по реакции обмена: $\text{KI}_{(\text{избыток})} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgI}_{(\text{тв})} + \text{KNO}_3$

Дисперсной фазой (ДФ) является малорастворимое вещество – $m\text{AgI}$, дисперсионной средой (ДС) – избыток электролита $n\text{KI} \rightarrow n\text{K}^+ + n\text{I}^-$.

Мицелла имеет строение:

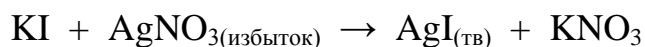




Потенциал на границе скольжения (граница между адсорбционным и диффузным слоем противоионов) называют *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом* и обозначают через ζ . Значение *дзета-потенциала* определяется толщиной диффузного слоя противоионов; чем она меньше, тем меньше ζ -потенциал. Электрокинетический потенциал является важным фактором устойчивости коллоидных систем.

3. К избытку раствора нитрата серебра добавили раствор иодида калия. Золь какого вещества получили? Напишите формулу мицеллы золя и метод получения. Как движутся частицы золя и диффузного слоя в электрическом поле?

Дано:

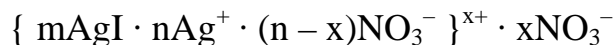


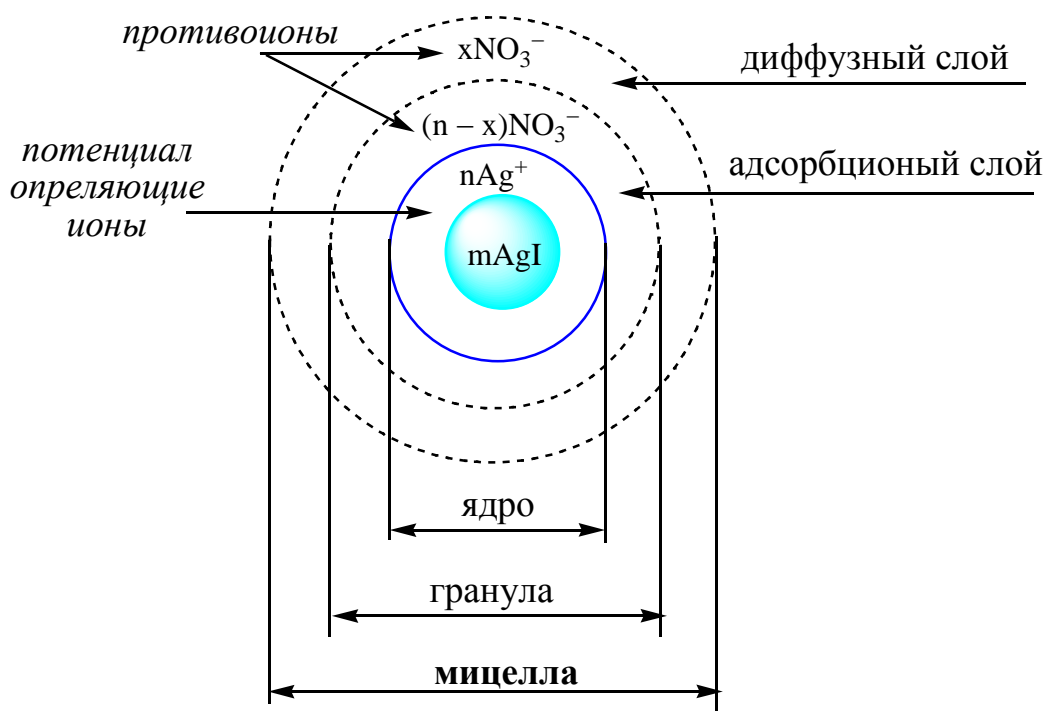
Решение:

ДФ: $m\text{AgI}$

ДС: $n\text{AgNO}_3 \rightarrow n\text{Ag}^+ + n\text{NO}_3^-$

Методом химической конденсации получен золь иодида серебра:





Явление перемещения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды в электрическом поле называют *электрофорезом*, а перемещение частиц дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы – *электроосмосом*. При электрофорезе коллоидные частицы (гранулы) движутся к одному электроду, а диффузный слой противоионов перемещается к другому электроду. В нашем случае гранула заряжена положительно, следовательно, она движется к отрицательно заряженному электроду (*катоду*). Ионы диффузного слоя перемещаются к положительно заряженному электроду (*аноду*).

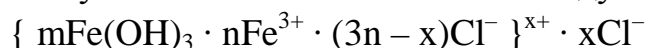
4. Приведите структуры мицелл зелей, полученных из свежеприготовленного осадка гидроксида железа (III), добавлением: 1) раствора хлорида железа (III), 2) небольшого количества раствора соляной кислоты. Какими методами получены золи?

Решение:

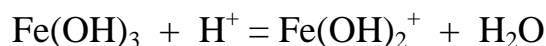
1) Так как к осадку прибавляют раствор электролита $n\text{FeCl}_3 \rightarrow n\text{Fe}^{3+} + 3n\text{Cl}^-$, следовательно, золь получен методом *непосредственной (адсорбционной) пептизации*. При **непосредственной пептизации** происходит адсорбция ионов пептизатора на частицах свежеполученного осадка. Заряд частиц повышается, в результате чего силы отталкивания становятся больше сил молекулярного притяжения, происходит коллоидное растворение осадка.

Агрегатом коллоидной частицы выступают молекулы осадка $m\text{Fe}(\text{OH})_3$, на них адсорбируются *ПОИ* $n\text{Fe}^{3+}$ (по правилу избирательной адсорбции Панета–

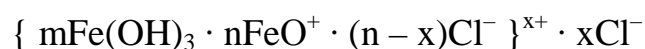
Фаянса-Пескова), в адсорбционном слое содержатся *III* в количестве $(3n - x)Cl^-$. Мицелла полученного золя может иметь следующее строение:



2) Механизм *посредственной (диссолюционной) пептизации* состоит в том, что при добавлении электролита происходит его взаимодействие с частью осадка, в результате чего образуется пептизатор, ионы которого адсорбируются на частицах осадка, придавая им заряд. Происходит химическая реакция ионов водорода соляной кислоты с частью осадка:



а затем адсорбция ионов пептизатора на частицах осадка. Возможная формула мицеллы полученного золя:



Ускорить процесс пептизации можно повышением температуры и перемешиванием.

5. Пороги коагуляции гидрозоль равны $C_{пк}(CaCl_2) = 0,3$ моль/л, $C_{пк}(Na_2SO_4) = 0,0209$ моль/л. Какой по знаку заряд несут частицы (гранулы) золя?

Решение:

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующим действием*.

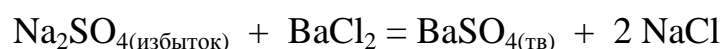
$$\gamma = \frac{1}{C_{пк}}$$

Коагулирующая способность (действие) сульфата натрия по отношению к золю выше коагулирующей способности хлорида кальция. По правилу Шульце-Гарди коагулирующая способность электролита тем выше, чем больше заряд иона коагулянта. У сульфата натрия заряд аниона больше, чем у хлорида кальция. Поэтому коагулирующими ионами являются анионы.

Ответ: гранула золя заряжена положительно.

6. Золь сульфата бария получен по реакции сульфата натрия с хлоридом бария при некотором избытке Na_2SO_4 . Для коагуляции используют растворы ортофосфата натрия и ацетата кальция. У какого электролита коагулирующая способность выше?

Дано:

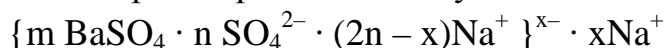


Решение:

Дисперсной фазой является твердое вещество: $m BaSO_4$.

Дисперсионной средой избыток электролита: $n Na_2SO_4 \rightarrow 2nNa^+ + nSO_4^{2-}$.

Мицелла коллоидного раствора имеет следующий вид:



Гранула (частица) заряжена отрицательно. Поэтому коагулирующими ионами являются катионы электролитов. И так как заряд иона кальция больше заряда иона натрия, то коагулирующая способность ацетата кальция больше, чем ортофосфата натрия.

Ответ: коагулирующая способность выше у ацетата кальция.

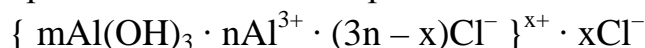
7. Золи каких веществ следует смешать, чтобы произошла взаимная коагуляция?

- а) гидроксида алюминия, стабилизированного раствором хлорида алюминия;
- б) иодида серебра, стабилизированного нитратом серебра;
- в) иодида серебра, стабилизированного иодидом калия.

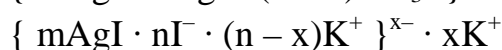
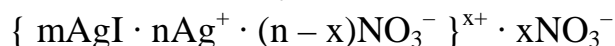
Решение:

Взаимная коагуляция зелей происходит при смешении зелей с противоположными знаками заряда гранул.

Гранулы золя гидроксида алюминия заряжены положительно:



Гранулы золя иодида серебра в избытке нитрата серебра заряжены положительно, т.к. потенциалопределяющими ионами являются ионы серебра, а в избытке иодида калия гранула заряжена отрицательно, т.к. потенциалопределяющими ионами служат иодид-ионы.



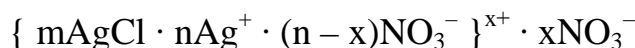
Следовательно взаимная коагуляция происходит при сливании зелей:

- 1) гидроксида железа и иодида серебра, стабилизированного иодидом калия;
- 2) иодида серебра, стабилизированного нитратом серебра и иодида серебра, стабилизированного иодидом калия.

8. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

Решение:

Из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что гранула мицеллы заряжена положительно. Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:



Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объёмы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация NaCl должна быть меньше концентрации AgNO₃, т.е. меньше 0,005 моль/л.

Ответ: $C(\text{NaCl}) < 0,005 \text{ моль/л}$

Вопросы, упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Как классифицируют дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы?
2. Как классифицируют дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды?
3. Гранула берлинской лазури Fe₄[Fe(CN)₆]₃ в электрическом поле перемещается к аноду. Какое вещество служит стабилизатором? Напишите формулу мицеллы.
4. Какой объем раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к 10 мл раствора хлорида натрия с концентрацией 0,002 моль/л, чтобы получить золь, гранулы которого заряжены положительно? Напишите схему строения мицеллы золя.

Ответ: $V(\text{AgNO}_3) > 0,02 \text{ л}$.

5. Золь кремниевой кислоты получили при взаимодействии раствора K₂SiO₃ и HCl. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду?
6. Коагулирующая способность электролитов по отношению к некоторому золю уменьшается в последовательности: (NH₄)₃PO₄ > (NH₄)₂SO₄ > NH₄NO₃. Каков знак заряда коллоидных частиц? Приведите примеры электролитов, коагулирующая способность которых будет примерно равной вышеуказанным.
7. Напишите формулу мицеллы золя золота (Au), стабилизированного ауратом калия (KAuO₂). У какого из электролитов – NaCl, BaCl₂, FeCl₃ – порог коагуляции будет иметь меньшую величину?
8. Золь иодида серебра получен смешиванием равных объёмов раствора с концентрацией иодида калия 0,01 моль/л и раствора с концентрацией нитрата серебра 0,015 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя. Какой из электролитов Na₂SO₄ или MgCl₂, будет обладать большей коагулирующей способностью для этого золя?
9. Определите знак заряда коллоидных частиц золя, если при его коагуляции электролитами получены следующие пороги коагуляции (в ммоль/л):
 $C_{\text{пк}}(\text{KNO}_3) = 300$; $C_{\text{пк}}(\text{MgCl}_2) = 320$; $C_{\text{пк}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,6$.

10. Золи каких веществ следует смешать, чтобы произошла взаимная коагуляция:

- а) гидроксида железа (III), стабилизированного раствором хлорида железа (III);
- б) оксида кремния (IV), стабилизированного кремниевой кислотой;
- в) сульфата бария, стабилизированного сульфатом калия.

Напишите формулы мицелл этих зелей.

5.3. ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ ВМС

Особое место среди дисперсных систем занимают растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) и коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти растворы содержат частицы, размеры которых соответствуют размерам частиц коллоидных растворов, но из двух признаков дисперсных систем, гетерогенности и дисперсности, они обладают только одним – дисперсностью.

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относятся вещества с большими относительными молекулярными массами. Многие ВМС – полимеры. Для медицины особенно важны биополимеры – полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты. Белки – полиамфолиты, вещества, способные проявлять свойства и оснований и кислот, в зависимости от условий. Остатки аминокислот могут находиться как в протонированной так и в депротонированной формах. Состояние, при котором белок незаряжен, называется изоэлектрическим, а значение рН раствора, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется изоэлектрической точкой (рI см. приложение Таблица б). Возникновение электрического заряда в состоянии, отличающемся от изоэлектрического, обуславливает электрофоретическую подвижность белка.

Взаимодействие ВМС с водой начинается с процесса набухания, в ходе которого увеличивается объем и масса полимера. Количественно набухание описывается степенью набухания (α):

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где V – объем набухшего полимера, мл; V_0 – объем полимера до набухания, мл; m – масса набухшего полимера, г; m_0 – масса исходного полимера, г.

При ограниченном набухании объем полимера достигает определенного значения, образованная равновесная система называется гелем. При неограниченном набухании процесс сопровождается образованием раствора.

Степень набухания полиамфолита минимальна в изоэлектрической точке.

В разбавленных растворах ВМС осмотическое давление рассчитывают по закону Вант-Гоффа. В более концентрированных растворах расчет ведут по **уравнению Галлера**:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{C \cdot R \cdot T}{M(x)} + \beta \cdot C^2 \quad [\text{Па}],$$

где C – массовая концентрация полимера, г/л или кг/м^3 ; $M(\bar{\delta})$ – средняя молекулярная масса полимера, г/моль; β – коэффициент, учитывающий форму молекулы и степень ее асимметрии.

Растворы ВМС термодинамически устойчивы. Снижение устойчивости связано с уменьшением лиофильности системы. Нарушение устойчивости растворов ВМС действием дегидратирующих агентов называют высаливанием. Такое действие оказывают многие неорганические соли. Явление похоже на электролитную коагуляцию коллоидных растворов, но для высаливающего эффекта в растворах ВМС требуются значительно большие концентрации электролитов – на 3-5 порядков превышающие значения порогов коагуляции.

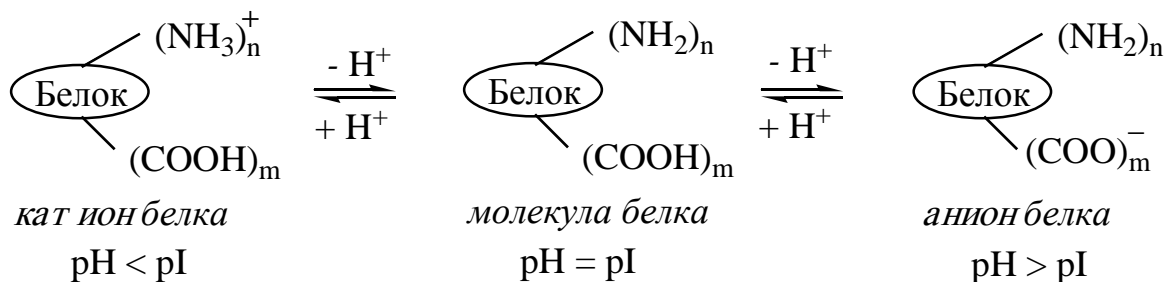
В результате высаливания в растворах белков может произойти расслоение системы на две фазы. Одна из фаз – структурированная жидкость, называемая коацерватом. Гелеобразованию способствуют повышение концентрации ВМС, снижение температуры, изменение рН среды. Гели самопроизвольно уплотняют пространственную сетку за счет выделения воды, при этом уменьшаются в объеме, но сохраняют исходную форму. Это явление называется синерезисом.

ВМС оказывают защитное действие гидрофобных коллоидных растворов, за счет повышения их агрегативной устойчивости. Например, белки плазмы оказывают защитное действие коллоидно-дисперсных частиц крови. Это явление называется “коллоидной (белковой) защитой”. Масса ВМС, выраженная в миллиграммах, способная предотвратить коагуляцию 10 мл коллоидного раствора золота с $W(\text{Au}) = 0,0006\%$ при добавлении к нему 1 мл раствора хлорида натрия с $W(\text{NaCl}) = 0,0006\%$, называется “золотым числом”. Чем меньше “золотое число” данного ВМС, тем сильнее выражено его стабилизирующее влияние.

Образцы решений задач

1. Изоэлектрическая точка белка – миозина мышц равна 5. К какому электроду будет перемещаться миозин в электрическом поле при рН: 2 и 7?

Решение:



При $\text{pH} = 2$ происходит ионизация аминогрупп ($-\text{NH}_2$) и белок приобретает положительный заряд, поэтому в электрическом поле он будет двигаться к отрицательно заряженному электроду (*к катоду*). При $\text{pH} = 5$ ионизация отсутствует, белок находится в изоэлектрическом состоянии, электрофоретической подвижности не наблюдается. При $\text{pH} = 7$ происходит ионизация макромолекул по карбоксильной группе ($-\text{COOH}$), белок приобретает отрицательный заряд и перемещается к положительно заряженному электроду (*к аноду*).

2. При $\text{pH} = 6$ инсулин остается на старте при электрофорезе. К какому электроду будет перемещаться инсулин при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией $0,1$ моль/л?

Решение:

Так как при $\text{pH} = 6$ инсулин остается на старте при электрофорезе, его изоэлектрическая точка $\text{pI} = 6$.

Водородный показатель раствора соляной кислоты без учета ионной силы раствора (диссоциацию HCl считаем полной) равен: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,1 = 1$

pH раствора соляной кислоты меньше изоэлектрической точки pI , поэтому молекула инсулина в растворе соляной кислоты приобретает положительный заряд и в электрическом поле будет двигаться *к катоду*.

Ответ: $\text{pH} < \text{pI}$ белок при электрофорезе перемещается *к катоду*.

3. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе β -лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные количества гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов, если при $\text{pH} = 5,2$ белок остается на старте при электрофорезе?

Решение:

Так как $\text{pH} = 5,2$ β -лактоглобулин остается на старте, следовательно, его изоэлектрическая точка $\text{pI} = 5,2$.

pH буферного раствора определяется по **уравнению Гендерсона-Гассельбаха**:

$$pH = pK(H_2PO_4^-) + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]},$$

так как по условию задачи $[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-]$,

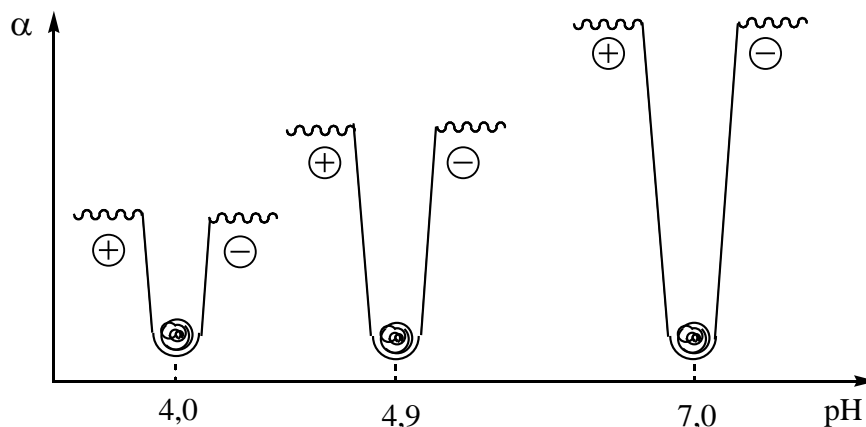
то $pH = pK(H_2PO_4^-) = 7,21$ (справочная величина).

Поскольку $pH > pI$, следовательно, белок заряжен отрицательно и при электрофорезе будет перемещаться к *аноду*.

Ответ: $pH > pI$ белок при электрофорезе перемещается к *аноду*.

4. В растворе содержится смесь белков: глобулин ($pI = 7$), альбумин ($pI = 4,9$) и коллаген ($pI = 4,0$). При каком значении pH можно электрофоретически разделить эти белки?

Решение:



Разделение смеси, состоящей из трёх белков, возможно при $pH = 4,9$. В этом случае коллаген заряжен отрицательно (движется к *аноду*), глобулин заряжен положительно (движется к *катоду*), альбумин незаряжен (электрофоретически неподвижен).

5. Средняя молярная масса яичного альбумина равна 44000 г/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 5 г альбумина в 1 л при 25°C, если белок незаряжен.

Дано:

$$M(\text{альбумина}) = 44000 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$m(\text{альбумина}) = 5 \text{ г}$$

$$V_{p-ра} = 1 \text{ л}$$

$$t = 25^{\circ}\text{C} \text{ или } T = 298\text{K}$$

Найти: $P_{осм.}$

Решение:

В нейтральной форме (в изоэлектрической точке) белок находится в конформации глобулы, т.е. макромолекула изодиаметрична и осмотическое давление раствора рассчитывают по уравнению

$$\text{Вант-Гоффа: } P_{осм.} = C(x) \cdot R \cdot T = \frac{m(x) \cdot R \cdot T}{M(x) \cdot V_{p-ра}}$$

$$P_{\text{осм.}} = \frac{5 \text{ г} \cdot 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}}{44000 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 1 \text{ л}} = 0,281 \text{ кПа}$$

Ответ: $P_{\text{осм.}} = 0,281 \text{ кПа}$

6. Рассчитайте осмотическое давление раствора белка (в Па) с относительной молекулярной массой 10000, если его массовая концентрация равна 1,0 г/л, $T = 310^{\circ}\text{C}$, молекула белка изодиаметрична.

Дано:

$$M(\text{белка}) = 10000 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$C = 1,0 \text{ г/л}$$

$$T = 310^{\circ}\text{C}$$

Найти: $P_{\text{осм.}}$

Решение:

Для расчета осмотического давления раствора белка в заданных условиях используют уравнение Галлера:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{C \cdot R \cdot T}{M(x)} + \beta \cdot C^2$$

β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекул, для изодиаметричных молекул коэффициент равен 1.

$$P_{\text{осм.}} = \frac{1 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Па} \cdot \text{л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 310 \text{ К}}{10000 \text{ г/МОЛЬ}} + 1 \cdot 1^2 = 258,61 \text{ Па}$$

Ответ: $P_{\text{осм.}} = 258,61 \text{ Па}$

7. Будет ли происходить набухание желатина ($pI = 4,7$) в ацетатном буфере, приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия и 200 мл раствора уксусной кислоты (одинаковых концентраций) при 20°C ? (Показатель кислотности уксусной кислоты $pKa = 4,75$)

Дано:

$$pI = 4,7$$

$$V_{\text{р-ра соли}} = 100 \text{ мл}$$

$$V_{\text{р-ра кислоты}} = 200 \text{ мл}$$

$$t = 20^{\circ}\text{C}$$

$$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$$

Найти: pH

Решение:

Величина набухания зависит от pH среды. pH ацетатного буферного раствора рассчитывается по

$$\text{уравнению: } pH = pKa + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

так как по условию задачи $C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}}$, следовательно

$$pH = pKa + \lg \frac{V_{\text{соли}}}{V_{\text{кислоты}}} = 4,75 + \lg \frac{100}{200} = 4,75 + (-0,3) = 4,45$$

В изоэлектрическом состоянии степень набухания желатина минимальна. pH буферного раствора меньше pI , следовательно, частицы желатина приобретают положительный заряд, одноименно заряженные частицы

отталкиваются друг от друга, молекула полимера разрыхляется, набухание увеличивается.

Ответ: $pH = 4,45$; $pH < pI$ набухание увеличивается.

Вопросы, упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Чем высаливание ВМС из растворов отличается от электролитной коагуляции зольей?
2. Какой процесс называют коацервацией? Приведите примеры.
3. В чем заключается явление коллоидной защиты зольей?
4. При каком значении pH можно разделить ферменты А и Б с изоэлектрическими точками 5 и 8?
5. Определите к какому электроду при электрофорезе будут двигаться макроионы β -лактоглобулина в среде буферного раствора с $pH = 8,6$, если изоэлектрическая точка белка 5,2?
6. Осмотическое давление раствора белка с массовой долей 0,01 при температуре физиологической нормы равно 292,7 Па. Определите величину молярной массы белка (молекула изодиаметрична).
7. Направление движения макроионов белка при электрофорезе в растворах с pH 5,2 и 6,7 разное. Определите диапазон значений pH , в котором находится изоэлектрическая точка pI белка и направление движения белка в предложенных растворах.
8. pI гемоглобина 6,68. Известно, что pH в эритроцитах равен 7,25. Какой заряд имеют молекулы гемоглобина при этом значении?
9. К какому электроду будет двигаться белок при электрофорезе с $pI = 4$, если pH в растворе равен 5?

Ответ: к аноду.

10. К какому электроду будут перемещаться частицы белка с $pI = 4$ при электрофорезе в ацетатном буферном растворе, приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия с концентрацией 0,1 моль/л и 25 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л?

Ответ: в заданных условиях белок заражен отрицательно и перемещается к аноду при электрофорезе.

11. Осмотическое давление раствора белка с массовой концентрацией 1 кг/м³ при температуре физиологической нормы равно 292,7 Па. Определите молекулярную массу белка, если молекула белка изодиаметрична.

Ответ: 8830 г/моль.

12. При набухании 200 г каучука поглотилось 964 мл хлороформа с плотностью 1,49 г/мл. Рассчитайте степень набухания каучука и процентный состав полученного студня.

Ответ: $\alpha=7,2$, $W(\text{каучука})\% = 12,2\%$, $W(\text{хлороформа})\% = 87,8\%$.

13. Какую массу полимера необходимо взять для приготовления раствора с молярной концентрацией 0,0025 моль/кг, если масса растворителя равна 1,5 кг? Молярная масса мономера равна 100 г/моль, а степень полимеризации – 100.

Ответ: 37,5 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ (t = 25⁰С)

Элемент	Вещество	$\Delta H^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\Delta G^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ К}}$
Азот	N ₂ (г)	0	0	191,5
	N ₂ O (г)	82	104,2	219,9
	NO (г)	90,2	86,6	210,6
	N ₂ O ₃ (г)	83,3	140,6	307
	NO ₂ (г)	33,5	51,5	240,2
	N ₂ O ₄ (г)	9,6	98,4	303,8
	N ₂ O ₅ (г)	11	115	356
	NH ₃ (г)	-48,5	-16,7	192,6
	NH ₃ (р-р)	-79,9	-26,6	110
	NH ₄ Cl (к)	-315	-204	94,6
	HNO ₂ (р-р)	-119,2	-55,6	152,7
	HNO ₃ (ж)	-174,1	-80,8	156,6
Алюминий	Al (к)	0	0	28,4
	Al ₂ O ₃ (к)	-1675,7	-1582	50,9
	Al(OH) ₃ (к)	-1294,3	-1157	70,1
	Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3442,2	-3101	239,2
Бром	Br ₂ (ж)	0	0	152
	Br ₂ (г)	30,7	3,1	245
	HBr (г)	-36,4	-53,5	199
Водород	H ₂ (г)	0	0	130,5
	H ⁺ (р-р)	0	0	0
	H ₂ O (г)	-241,8	-228,6	188,7
	H ₂ O (ж)	-285,8	-237,2	70
	H ₂ O ₂ (ж)	-188	-121	110
Иод	I ₂ (к)	0	0	116,2
	HI (г)	26,6	1,8	206,5
Кальций	Ca (к)	0	0	41,6
	CaO (к)	-635,5	-604,2	39,7
	Ca(OH) ₂ (к)	-985,1	-896,8	76,1
	CaC ₂ (к)	62,3	-67,8	70,3
	CaCO ₃ (к)	-1206,9	-1128,8	92,9
Кислород	O ₂ (г)	0	0	205
	O ₃ (г)	142,3	162,7	238,8
	OH ⁻ (р-р)	-230	-157	-10,5

Элемент	Вещество	$\Delta H^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$
Магний	Mg _(к)	0	0	32,7
	MgO _(к)	-601,8	-569,6	26,9
	MgCO ₃ _(к)	-1113	-1029	66
Медь	Cu _(к)	0	0	33,2
	CuO _(к)	-162	-129,4	42,6
Натрий	Na _(к)	0	0	51
	NaOH _(к)	-427	-380	60
	NaCl _(к)	-411	-384	72
Сера	S _(к, ромб.)	0	0	31,9
	S _(к, монокл.)	0,4	0,2	32,6
	SO ₃ _(г)	-396,1	-370	256,4
	H ₂ S _(г)	-21	-33,8	205,7
	H ₂ SO ₄ _(р-р)	-907	-742	17
Фосфор	P _(к, бел.)	0	0	41,1
	P _(к, красн.)	-17,6	-11,9	22,8
	P _(к, черн.)	-38,9	-33,5	22,7
	P ₄ O ₁₀ _(к)	-2984	-2697,8	228,8
Хлор	Cl ₂ _(г)	0	0	223
	HCl _(г)	-92,3	-95,3	186,7
	HCl _(р-р)	-167	-131	55
Углерод	C _(к, графит)	0	0	5,7
	C _(к, алмаз)	1,8	2,8	2,4
	CO _(г)	-110,5	-137,1	197,5
	CO ₂ _(г)	-393,5	-394,4	214
	CO ₂ _(р-р)	-413,6	-386	121
	H ₂ CO ₃ _(р-р)	-700	-623	187
	CH ₄ _(г)	-75	-51	186
	C ₂ H ₂ _(г)	226	208,4	200,8
	CH ₃ Cl _(г)	-82	-59	234
	CH ₂ Cl ₂ _(г)	-88	-59	271
	CHCl ₃ _(г)	-100	-67	296
	CH ₃ OH _(ж)	-238,6	-166	127
	C ₂ H ₅ OH _(ж)	-278	-174,2	161
	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ _(г)	-252,2	-122,3	342,7
	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ _(ж)	-279,4	-123	253,1
	HCOOH _(ж)	-410	-346	129
	CH ₃ COOH _(ж)	-487	-392	160

Элемент	Вещество	$\Delta H^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$
	CO(NH ₂) ₂ (к) (мочевина)	-333,2	-197,1	104,6
	CO(NH ₂) ₂ (р-р) (мочевина)	-319,2 -1273	— -911	173,8 212
	C ₆ H ₁₂ O ₆ (к) (D-глюкоза)	-1263,8	-917	269,5
	C ₆ H ₁₂ O ₆ (р-р) (D-глю- коза)	-2222 -2215	-1545 -1551	360 404
	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (к) (сахароза)	-523	-380	158,6
	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (р-р) (сахароза)	-734,3	492,1	231,4
	глицин (р-р)	-686	-539	222
	глицилглицин (р-р)			
	L-молочная кислота (р-р)			

Таблица 2

Силы электролитов некоторых веществ

Сильные электролиты	Слабые электролиты
<i>Кислоты</i>	
HCl, HBr, HI, HSCN, HClO ₃ , HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HMnO ₄	HF, H ₂ S, HCN, HClO, HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ CO ₃ , H ₃ BO ₃ , и большинство органических кислот (например HCOOH, CH ₃ COOH, H ₂ C ₂ O ₄ и др.)
<i>Основания</i>	
щелочи (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂)	слабые нерастворимые в воде (например Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Pb(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ и др.) и гидроксид аммония (NH ₄ OH)
<i>Соли</i>	
растворимые соли	мало и нерастворимые соли

Таблица 3

Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Комплексный ион	$K_{\text{н}}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$8,1 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2,0 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-64}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$5,9 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-22}$
$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$	$1,0 \cdot 10^{-13}$

Комплексный ион	$K_{\text{н}}$
$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{BiI}_6]^{3-}$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ba}(\text{edta})]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Mn}(\text{edta})]^{2-}$	$9,1 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Zn}(\text{edta})]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$	$4,9 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{edta})]^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Pb}(\text{edta})]^{2-}$	$9,1 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Hg}(\text{edta})]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Fe}(\text{edta})]^-$	$5,9 \cdot 10^{-25}$
$[\text{Co}(\text{edta})]^-$	$2,5 \cdot 10^{-41}$

Таблица 4

Стандартные восстановительные потенциалы ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Полуреакция		$\varphi^{\circ}, \text{В}$
Окисленная форма	$+ n \bar{e} \rightleftharpoons$ Восстановленная форма	
Li^+	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05
Al^{3+}	$+ 3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0,93
Zn^{2+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
S	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
Cr^{3+}	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
Cd^{2+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Ni^{2+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 4 \text{OH}^-$	-0,14
Pd^{2+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	-0,13
2H^+	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+0,01
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
Sn^{4+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{S} + 2 \text{H}^+$	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Cu^{2+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 4 \bar{e} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+0,40
I_2	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+0,54
MnO_4^-	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,60
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+$	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
Fe^{3+}	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Ag^+	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+$	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
Hg^{2+}	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Hg^{2+}	$+ 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}^+$	+0,92
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+$	$+ 3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
Br_2	$+ 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,07
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	$+ 4 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+$	$+ 6 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33

Окончание таблицы 4

$\text{Cl}_2 + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Au}^{3+} + 3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{F}_2 + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,84

Таблица 5

Значения водородного показателя биологических жидкостей

Жидкость	pH
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6
Дождевая вода	5,5 – 6,0
Морская вода	8,0
Сыворотка крови	7,35 – 7,45
Артериальная кровь	7,36 – 7,42
Венозная кровь	7,26 – 7,36
Спинномозговая жидкость	7,35 – 7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слезная жидкость	7,4
Слюна	6,35 – 6,85
Чистый желудочный сок	0,9
Желудочное содержимое (через 45 мин. после еды)	1,5 – 2,0
Сок поджелудочной железы	7,4 – 8,0
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6 – 6,9
Печень (внутриклеточная жидкость):	
купфферовские клетки	6,4 – 6,5
клетки по периферии долек	7,1 – 7,4
клетки в центре долек	6,7 – 6,9
Желчь в протоках	7,4 – 8,5
Желчь в пузыре	5,4 – 6,9
Моча	4,8 – 7,5
Содержимое тонкого кишечника	7,0 – 8,0
Кал	7,0 – 7,5
Молоко	6,6 – 6,9

Таблица 6

Значения изоэлектрической точки некоторых белков

Белок	pI
Пепсин желудочного сока	2,00
Казеин молока	4,60
Альбумин сыворотки крови	4,64
Яичный альбумин	4,71
α -Глобулин крови	4,80
Миозин мышц	5,00
β -Глобулин крови	5,20
β -Лактоглобулин	5,20
Фиброген крови	5,40
Белки цитоплазмы	5,50
Карбоксипептидаза	6,00
γ -Глобулин крови	6,40
Гемоглобин	6,68
Оксигемоглобин	6,87
Гемоглобин S (в серповидных эритроцитах)	6,91
Оксигемоглобин S	7,09
Гистон клеточных ядер	8,50
Химотрипсин сока поджелудочной железы	8,60
Рибонуклеаза	9,50
Цитохром c	10,70
Лизоцим	10,70
β -Меланоцитстимулирующий гормон гипофиза свиньи	10,5 – 11,0

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – 10-е изд., стер. – М.: Юрайт, 2018. – 215 с.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – 10-е изд., стер. – М.: Юрайт, 2018. – 360 с.
3. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебное пособие для вузов / В.А. Попков, С.А. Пузаков, Л.А. Трофимова, А.В. Бабков; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – М.: Юрайт, 2012. – 239 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: учебник для вузов – 8-е изд., испр. – СПб.: Химиздат, 2018. – 784 с.
2. Сборник задач и упражнений по общей химии: учебное пособие / С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова. – 5-е изд., стер. – М.: Высшая школа, 2017. – 255 с.
3. Литвинова Т.Н. Общая химия: задачи с медико-биологической направленностью / Т.Н. Литвинова. – Ростов н/Д: Феникс, 2014. – 319 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Элементы химической термодинамики.....	4
ГЛАВА 2. Свойства растворов.....	13
2.1. Способы выражения состава растворов	13
2.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель	26
2.3. Гидролиз солей.....	30
2.4. Коллигативные свойства растворов.....	34
ГЛАВА 3. Окислительно-восстановительные реакции.....	43
ГЛАВА 4. Комплексные соединения	50
ГЛАВА 5. Адсорбционные процессы и равновесия	55
5.1. Физико-химия поверхностных явлений	55
5.2. Физико-химия дисперсных систем	61
5.3. Физико-химия растворов ВМС.....	72
ПРИЛОЖЕНИЕ	79
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	86

Учебное издание

Авторы:

Передерина Ирина Александровна, кандидат химических наук, доцент

Галактионова Александра Сергеевна, старший преподаватель

Быстрова Марина Олеговна, старший преподаватель

Тверякова Елена Никитична, кандидат химических наук, доцент

Голубина Ольга Александровна, кандидат химических наук, доцент

Зыкова Мария Владимировна, кандидат химических наук, доцент

СБОРНИК ЗАДАЧ И ЭТАЛОНЫ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Издано в авторской редакции

Оригинал-макет Забоенкова И.Г.

Издательство СибГМУ

634050, г. Томск, пр. Ленина, 107

тел. 8(3822) 51-41-53

E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

Подписано в печать 01.04.2019 г.

Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. л. 5,5. Авт. л. 3

Тираж 100 экз. Заказ № 17

Отпечатано в Издательстве СибГМУ

634050, Томск, ул. Московский тракт, 2

E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru