

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения и социального развития
Российской Федерации

Л.А. Зейле, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова

ХИМИЯ
ЧАСТЬ 1. ОБЩАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ I КУРСА МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Томск
Сибирский государственный медицинский университет
2011

УДК 54:543:546](076.5)(075.8)
ББК Г1я7+Г4я7
3 478

3 478 **Зейле Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А.** Химия.
Часть 1. Общая химия: учебное пособие. – Томск:
СибГМУ, 2011. – 112 с.

Учебное пособие разработано и составлено в соответствии с действующими рабочими программами по химии для медико-биологического факультета. В нём представлены все темы занятий по общей химии, включающие семинары и лабораторные работы с методическими указаниями по их выполнению, вопросы для самостоятельной подготовки и самоконтроля по темам, задания для самостоятельной работы, а также образцы программ-контролей для студентов, обучающихся по специальностям: медицинская биохимия, медицинская биофизика, медицинская кибернетика. Приведены правила работы в химической лаборатории и справочные таблицы.

Для студентов 1-го курса медико-биологического факультета медицинских вузов.

УДК 54:543:546](076.5)(075.8)
ББК Г1я7+Г4я7

Рецензент:

Т.Н. Цыбукова – канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета.

Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией медико-биологического факультета (протокол № 2 от 22.03.2011 г.) и центральным методическим советом ГОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России (протокол № 1 от 23.03.2011г.).

© Сибирский государственный медицинский университет, 2011
© Зейле Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А., 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Тема 1. Номенклатура неорганических соединений. Графические формулы.	7
Тема 2. Строение атома. Химическая связь.....	18
Тема 3. Окислительно-восстановительные реакции. Метод полуреакций (ионно-электронный метод).	27
Тема 4. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Направление ОВР. Константа равновесия ОВР.....	33
Тема 5. Комплексные соединения.....	37
Тема 6. Элементы химической термодинамики.	47
Тема 7. Элементы химической кинетики. Химическое равновесие.	53
Тема 8. Способы выражения концентрации растворов.	63
Тема 9. Растворы. Растворимость твёрдых веществ и газов. Теории растворов.....	73
Тема 10. Электролитическая диссоциация. Водородный и гидроксильный показатели. Произведение растворимости. Гетерогенные равновесия на границе раствор-осадок. Гидролиз солей.	78
Тема 11. Коллигативные свойства растворов.....	89
Тема 12. Буферные растворы.....	96
Рекомендуемая литература.	105
Приложение.	106

ВВЕДЕНИЕ

Курс химии, наряду с курсами общей биологии, математики, физики, физической и коллоидной химии, является базовым предметом подготовки студентов медико-биологического факультета и имеет существенное значение для формирования естественно-научного мышления. Каждый раздел курса дает студентам знания, необходимые при рассмотрении химической сущности и механизма процессов, происходящих в организме человека на молекулярном и клеточном уровне. Умение рассчитывать параметры этих процессов позволяет более глубоко понять функции отдельных систем организма в целом, а также его взаимодействие с окружающей средой.

В данном пособии представлен раздел общей химии.

В результате изучения общей химии студенты должны приобрести следующие знания, умения и навыки.

Студент должен знать:

- основные типы равновесий и процессов жизнедеятельности: протолитические, гетерогенные, лигандообменные, окислительно-восстановительные;
- термодинамические и кинетические закономерности, определяющие протекание химических и биохимических процессов;
- закономерности протекания физико-химических процессов в живых системах с точки зрения их конкуренции, возникающей в результате совмещения равновесий разных типов;
- механизмы действия буферных систем организма, их взаимосвязь и роль в поддержании кислотно-основного баланса организма.

Студент должен уметь:

- самостоятельно работать со справочной, научной и учебной литературой;

- решать практические типовые и ситуационные задачи, опираясь на теоретические положения, моделирующие физико-химические процессы в живых организмах;
- прогнозировать результаты изучаемых химических процессов, направление и глубину их протекания;
- производить наблюдения за протеканием химических реакций и делать обоснованные выводы;
- представлять результаты экспериментальных наблюдений в виде графиков, таблиц, законченного протокола исследования и формулировать выводы;
- использовать современные правила номенклатуры неорганических соединений;
- рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- рассчитывать количество и массу вещества, концентрации компонентов растворов и приготавливать растворы определенной концентрации различными методами;
- определять массы и концентрации веществ по результатам титриметрического анализа;
- на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений;
- проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами безопасной работы в химической лаборатории, уметь обращаться с химической посудой и реактивами, соблюдать правила техники безопасности при работе с электрическими приборами.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ КАФЕДРЫ ХИМИИ

1. Во время работы в лаборатории следует находиться только в спецодежде (халате).
2. Не рекомендуется загромождать рабочее место лишней посудой, реактивами, посторонними предметами.
3. Химические реактивы, посуду следует использовать только по назначению.

4. При использовании электронагревательных приборов следует соблюдать меры предосторожности при обращении с ними.
5. При использовании открытого пламени спиртовки следует соблюдать правила противопожарной безопасности.
6. При нагревании растворов в пробирках отверстие пробирки необходимо направлять в сторону во избежание попадания горячей жидкости на окружающих.
7. При ожогах щелочами или кислотами следует нейтрализовать их действие, промывая пораженные участки проточной водой и обрабатывая их соответствующими реагентами.
8. НЕ РАЗРЕШАЕТСЯ находиться в верхней одежде, принимать в лаборатории пищу, пить воду и другие напитки.

ТЕМА 1. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ГРАФИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

Мотивационное введение

В 1979 г. Всесоюзным институтом научно-технической информации (ВИНИТИ) были изданы единые номенклатурные правила, разработанные в комиссиях Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Переход от тривиальных выражений к систематическим, упорядочение названий неорганических соединений необходимы для улучшения обмена научной информацией, взаимопонимания химиков разных стран. Номенклатура химических соединений – важнейшая часть профессионального языка химиков и провизоров.

Цель занятия: изучить современные правила номенклатуры неорганических соединений и изображения их графических формул.

Целевые задачи:

1. Повторить классификацию неорганических соединений.
2. Ознакомиться с номенклатурными правилами ИЮПАК (по разным системам номенклатуры) и правилами составления графических формул оксидов, оснований, кислот и солей.
3. Научиться правильно называть и изображать графически неорганические соединения различных классов.
4. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К основным классам сложных неорганических соединений относятся:

1. **Оксиды** – вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

Примеры: основные оксиды – Na_2O , BaO ; кислотные оксиды – CO_2 , Mn_2O_7 , SO_3 , N_2O_5 ; амфотерные оксиды – Al_2O_3 , ZnO .

2. **Основания** (гидроксиды) – вещества, состоящие из ионов металла или NH_4^+ и связанных с ними гидроксогрупп (OH^-).

Примеры: растворимые основания (щелочи) – NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$; амфотерные гидроксиды – $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$; нерастворимые основания – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

3. **Кислоты** – вещества, состоящие из ионов водорода, способных замещаться на ионы металлов, и кислотных остатков.

Примеры: бескислородные кислоты – HCl , HSCN , H_2S ; кислородсодержащие – H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 .

4. **Соли** – вещества, содержащие катионы металла или NH_4^+ и анионы кислотных остатков. Различают соли:

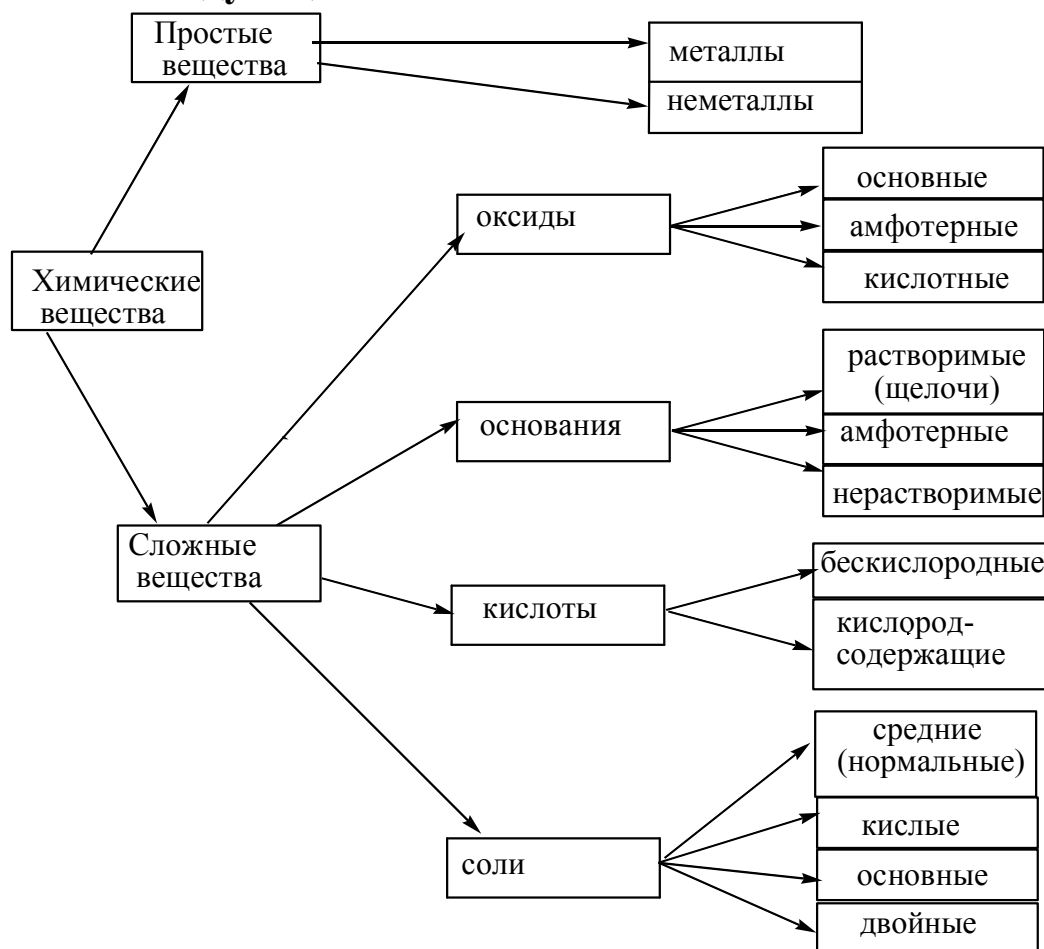
средние (нормальные), в которых все атомы водорода замещены катионами металла или NH_4^+ . Примеры: Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KCl ;

кислые, в которых не все, а только часть атомов водорода замещена катионами металла или NH_4^+ . При этом оставшиеся атомы водорода принадлежат кислотному остатку. Примеры: KHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NaH_2PO_4 ;

основные, в которых не все гидроксогруппы основания замещаются кислотными остатками. Оставшиеся гидроксогруппы вместе с атомом металла входят в состав катиона. Примеры: $(\text{MgOH})\text{Cl}$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$;

двойные – содержат не один, а два разных катиона металлов или NH_4^+ и кислотные остатки. Примеры: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Классификацию неорганических соединений можно представить следующей схемой:



ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА НОМЕНКЛАТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

По единым номенклатурным правилам, разработанным в комиссиях Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), рекомендуется называть неорганические соединения слева направо в именительном падеже, хотя в традициях русской номенклатуры принято называть сначала электроотрицательную составляющую соединения (анион), а затем – электроположительную (катион) в родительном падеже.

Стехиометрические отношения элементов в соединениях можно выражать тремя способами:

1. С помощью приставок из греческих числительных

Для обозначения числа атомов одинаковых элементов в молекулах простых и сложных веществ употребляют приставки из греческих числительных: 1 – моно (обычно не называют), 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека, 11 – ундека, 12 – додека.

Для обозначения количества сложных групп атомов (например, кислотные остатки кислородсодержащих кислот) употребляют латинскую приставку «бис», греческие «трис», «тетракис», а группу атомов, к которой они относятся, заключают в круглые скобки.

Примеры: H_2 – диводород, O_3 – трикислород, P_2O_5 – дифосфор пентаоксид, FeCl_2 – железо дихлорид, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – кальций бис(нитрат), $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ – дижелезо трис(карбонат).

2. По системе Штока

После названия элемента в круглых скобках римской цифрой указывается его валентность. Примеры: FeCl_3 – железо (III) хлорид, Mn_2O_7 – марганец (VII) оксид.

3. По системе Эвенса-Бассета

После названия иона в круглых скобках пишут его заряд арабской цифрой и знак заряда.

Примеры: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – медь (2+) нитрат, FeCl_3 – железо (3+) хлорид.

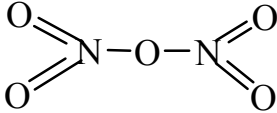
Систему Эвенса-Бассета используют чаще всего в названиях комплексных соединений.

ГРАФИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

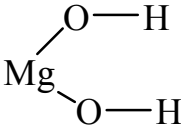
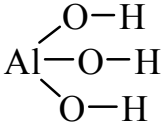
При изображении графических (структурных) формул соединений необходимо соблюдать 2 правила:

1. Каждая связующая электронная пара (связь) между атомами обозначается черточкой (штрихом). Число черточек соответствует степени окисления элемента, взятой по абсолютной величине.
2. «Электроположительные» атомы могут соединяться только с «электроотрицательными» (имеющими отрицательную степень окисления).

Оксиды

Формулы	Названия по номенклатуре с приставками и по Штоку	Графические формулы
MnO_2	марганец диоксид марганец (IV) оксид	$O=Mn=O$
N_2O_3	дiazот триоксид азот (III) оксид	$O=N-O-N=O$
N_2O_5	дiazот пентаоксид азот (V) оксид	

Основания

Формулы	Названия по номенклатуре с приставками и по Штоку	Графические формулы
$Mg(OH)_2$	магний дигидроксид магний (II) гидроксид	
$Al(OH)_3$	алюминий тригидроксид алюминий (III) гидроксид	

Кислоты

Бескислородные кислоты типа HCl и HCN называются соответственно хлороводородной и циановодородной кислотами, а их анионы оканчиваются на «ид» (хлорид и цианид).

Кислородсодержащие кислоты (оксокислоты) могут быть названы по систематической номенклатуре, например, H_2SO_4 – диводород тетраоксосульфат, однако, целесообразнее употреблять давно укоренившиеся названия (H_2SO_4 – серная, H_2CO_3 – угольная, HNO_3 – азотная и т.д.).

Если элементы, имеющие разные степени окисления, образуют несколько кислот, то необходимо учесть, что чем ниже степень окисления элемента в кислоте, тем её название мягче и длиннее (суффиксы «ист» и «оват»), а чем выше степень окисления – тем короче и тверже (суффикс «н»), например,

$\text{HCl}^{+1} \text{O}$ – хлорноватистая (гипохлористая)

$\text{HCl}^{+3} \text{O}_2$ – хлористая

$\text{HCl}^{+5} \text{O}_3$ – хлорноватая

$\text{HCl}^{+7} \text{O}_4$ – хлорная (перхлорная).

Приставка *гипо-* применяется, чтобы обозначить более низкую степень окисления, а приставка *пер-* – более высокую степень окисления элемента.

Приставки *орто-* и *мета-* применяются, чтобы распознавать кислоты по «содержанию воды»: с большим содержанием воды – *орто-*, с меньшим – *мета-*, например, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, HPO_3 – метафосфорная.

Приставка *пиро-* применяется для обозначения кислоты, состоящей из двух молекул ортокислоты с вычетом одной молекулы воды, например, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – пиропосфорная (дифосфорная) кислота.

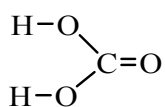
Анионы кислородсодержащих кислот с более низкими степенями окисления кислотообразующего элемента имеют суффикс «ит», а с более высокими – «ат».

Ниже приведены названия наиболее распространенных кислот и их анионов, а также примеры графических формул.

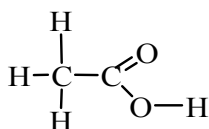
Формула кислоты	Название кислоты	Название аниона кислоты
1	2	3
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид
HI	иодоводородная	иодид
HF(H ₂ F ₂)	фтороводородная (плавиковая)	фторид
H ₂ S	сероводородная	сульфид
HCN	циановодородная (синильная)	цианид
HCNS	тиоциановая (родановодородная)	тиоцианат (роданид)
HCH ₃ COO	уксусная	ацетат
H ₂ C ₂ O ₄	щавелевая	оксалат
H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	винная	тарtrat
H ₃ BO ₃	ортоборная	солей нет
(HBO ₂) ₂	метаборная (кислота не существует, только соль)	метаборат
H ₂ B ₄ O ₇	тетраборная (кислота не существует, только соль)	тетраборат
H ₂ CO ₃	угольная	карбонат
H ₂ SiO ₃	кремниевая	силикат
HNO ₂	азотистая	нитрит
HNO ₃	азотная	нитрат
H ₃ PO ₄	(орто)фосфорная	(орто)фосфат
(HPO ₃) _n	метафосфорная	метафосфат
H ₄ P ₂ O ₇	пирофосфорная (дифосфорная)	пирофосфат
H ₃ PO ₃	фосфористая	фосфит
H ₃ AsO ₄	(орто)мышьяковая	(орто)арсенат
H ₃ AsO ₃	(орто)мышьяковистая	(орто)арсенит
H ₃ SbO ₄	(орто)сурьмяная	(орто)антимонат
HSbO ₃	метасурьмяная	метаантимонат
H ₃ SbO ₃	(орто)сурьмянистая	(орто)антимонит
HSbO ₂	метасурьмянистая	метаантимонит
H ₂ SO ₄	серная	сульфат
H ₂ SO ₃	сернистая	сульфит
H ₂ CrO ₄	хромовая	хромат

1	2	3
$H_2Cr_2O_7$	дихромовая	дихромат
$HMnO_4$	марганцовая (пермарганцовая)	перманганат
H_2MnO_4	марганцовистая	манганат
$HClO$	хлорноватистая (гипохлористая)	гипохлорит
$HClO_2$	хлористая	хлорит
$HClO_3$	хлорноватая	хлорат
$HClO_4$	хлорная (перхлорная)	перхлорат

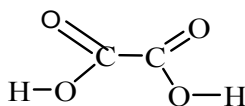
Примеры графических формул:



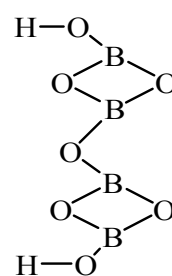
угольная



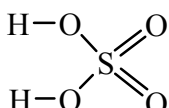
уксусная



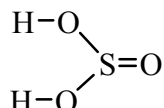
щавелевая



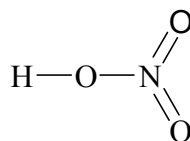
тетраборная



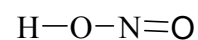
серная



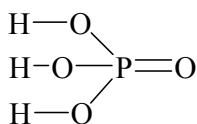
сернистая



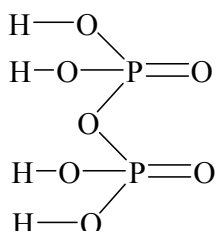
азотная



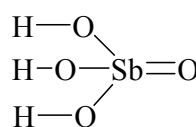
азотистая



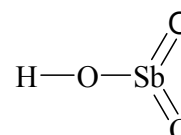
(орто)фосфорная



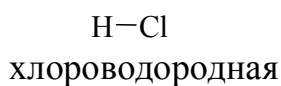
пирофосфорная



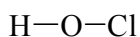
(орто)сурьмяная



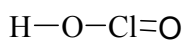
метасурьмяная



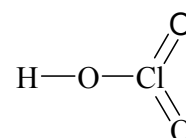
хлороводородная



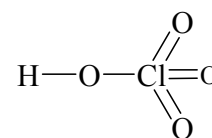
хлорноватистая



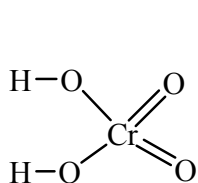
хлористая



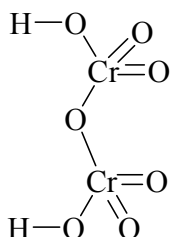
хлорноватая



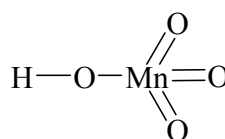
хлорная



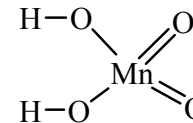
хромовая



дихромовая



марганцовая



марганцовистая

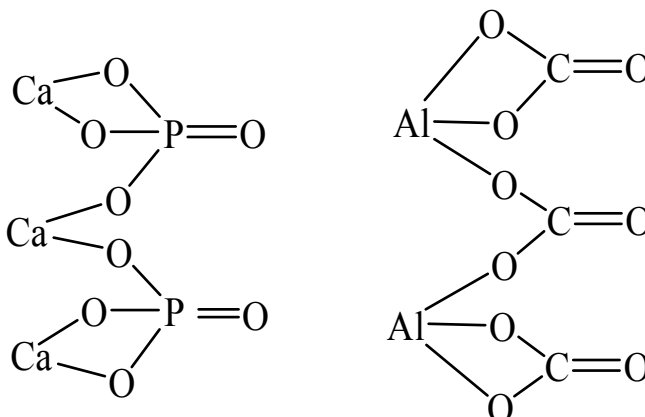
Соли

Название соли включает в себя электроположительную составляющую (катион) и электроотрицательную (анион) в именительном падеже.

Средние соли

Ниже приведены примеры средних (нормальных) солей – названия по номенклатуре с приставками из греческих числительных и по системе Штока, а также их графические формулы. Примеры:

Формулы	Названия по номенклатуре	
	с приставками	по системе Штока
Fe_2S_3	дизелезо трисульфид	железо (III) сульфид
$Ca_3(PO_4)_2$	трикальций бис(фосфат)	кальций (II) фосфат
$Al_2(CO_3)_3$	диалюминий трис(карбонат)	алюминий (III) карбонат

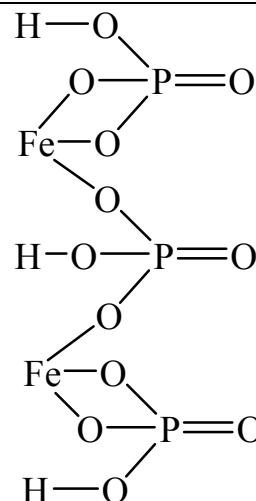
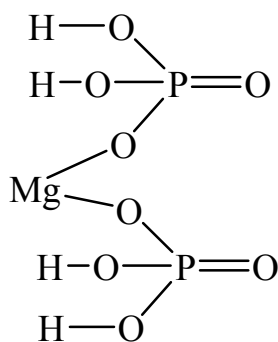
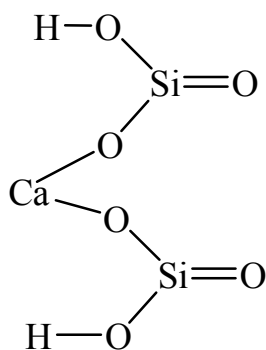


Кислые соли

В названиях солей, содержащих неполностью замещенный в кислоте водород, перед названием кислотного остатка без пробела употребляется слово «водород» (или «гидро») с указанием, в случае необходимости, числа его атомов. Примеры:

Формула	Названия по номенклатуре	
	с приставками	по системе Штока
$Ca(HSiO_3)_2$	кальций бис(водородсиликат)	кальций (II) водородсиликат

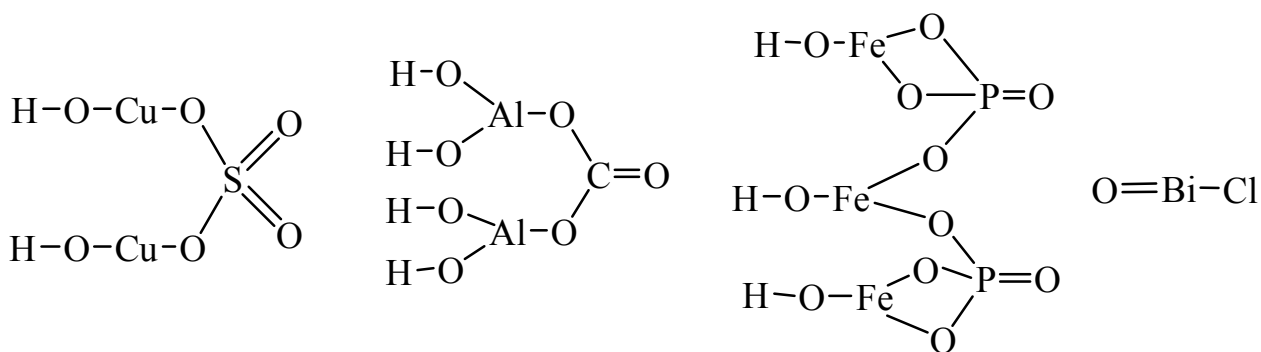
$Mg(H_2PO_4)_2$	магний бис(диводородфосфат)	магний (II) диводородфосфат
$Fe_2(HPO_4)_3$	дизелю трис(водородфосфат)	железо (III) водородфосфат



Основные и оксидные соли

В названиях солей, содержащих одну или несколько гидроксигрупп, после названия металла употребляется слово «гидроксид» с указанием числа гидроксильных групп, принадлежащих одному атому металла, а затем следует название аниона. Примеры:

Формула	Название по номенклатуре	
	с приставками из греческих числительных	по системе Штока
$(CuOH)_2SO_4$	бис(медь гидроксид) сульфат	медь (II) гидроксид сульфат
$[Al(OH)_2]_2CO_3$	бис(алюминий дигидроксид) карбонат	алюминий (III) дигидроксид карбонат
$(FeOH)_3(PO_4)_2$	трис(железо гидроксид) бис(фосфат)	железо (III) гидроксид (орто)фосфат
$BiOC1$	висмут оксид хлорид	висмут (III) оксид хлорид



ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Составьте формулы всех возможных солей, образованных при взаимодействии:

а) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4 ;

б) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4

Приведите названия солей по номенклатуре с приставками из греческих числительных и по системе Штока. Изобразите их графические формулы.

2. Назовите соединения по двум номенклатурам, изобразите их графические формулы:

а) Fe_2S_3 ; б) $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4$; в) $[\text{Al}(\text{OH})_2]_3\text{PO}_4$; г) $\text{Cr}_2(\text{HAsO}_4)_3$

3. Напишите эмпирические и графические формулы, дайте названия по номенклатуре с приставками из греческих числительных:

а) барий (II) диводородантимоит;

б) железо (III) дигидроксид сульфит;

в) цинк (II) водородсульфид;

г) кальций (II) гидроксид перхлорат.

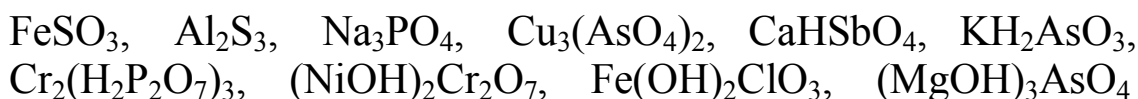
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Как можно классифицировать неорганические вещества?
2. Что такое «простые» и «сложные» вещества? Приведите примеры.
3. На какие классы делятся сложные вещества?
4. Дайте определения и приведите примеры оксидов, кислот, оснований, солей.
5. Какие виды солей вы знаете? Дайте им определения и приведите примеры.
6. Какими способами можно выражать стехиометрические соотношения элементов в соединениях?
7. Назовите греческие числительные от 1 до 12.
8. Сформулируйте правила составления графических формул.

**ОБРАЗЦЫ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ
ПО ТЕМЕ «Номенклатура неорганических соединений.
Графические формулы»**

Специальность: *медицинская биохимия*

1. Напишите графические формулы солей и дайте их названия по системе Штока и по номенклатуре с приставками из греческих числительных:

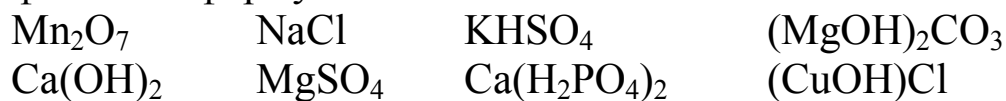


2. Напишите эмпирическую и графическую формулы солей и дайте им второе название:

кальций (II) силикат,	стронций (II) диводородортоарсенат,
дифелло трис(сульфат),	марганец (II) гидроксид перхлорат,
никель (II) фторид,	барий (II) гидроксид ортофосфат,
натрий (I) ортоантимонат,	железо (III) дигидроксид карбонат,
барий (II) водородсульфид,	магний бис(диводородортоантимонит)

Специальности: *медицинская биофизика и медицинская кибернетика*

1. Назовите соединения по двум номенклатурам (с приставками из греческих числительных и по системе Штока), изобразите графические формулы:



2. Напишите эмпирическую и графическую формулы солей и дайте им второе название:

магний (II) диводородарсенат
железо (II) гидроксид сульфат
железо (III) хлорат
натрий (I) ацетат

ТЕМА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Мотивационное введение

Свойства всех объектов окружающего мира в конечном счёте определяются свойствами атомов – мельчайших, химически неделимых частиц вещества, и молекул, которые состоят из связанных между собой атомов. Атомы и молекулы относятся к наночастицам, поскольку их размеры соизмеримы с нанометром ($1 \text{ нм} = 10^{-9}$ метра). В настоящее время все передовые открытия в науке совершаются в области нанотехнологий.

Знание строения атома, двойственной природы электрона и его квантовых чисел, положения химических элементов в периодической системе (ПСЭ) и электронной конфигурации атомов необходимо для прогнозирования свойств химических элементов и способности атомов осуществлять различного типа химические связи при образовании молекул.

Цель занятия: изучить современную квантово-механическую модель строения атома и теории химической связи с позиций метода валентных связей (МВС) и метода молекулярных орбиталей (ММО).

Целевые задачи:

1. Рассмотреть квантовые числа электрона, их физический смысл, принципы заполнения атомных орбиталей электронами.
2. Научиться изображать электронные конфигурации всех элементов ПСЭ, указывать их семейства и прогнозировать свойства их соединений.
3. Изучить виды химических связей (ковалентную, ионную, металлическую, водородную).
4. Рассмотреть особенности ковалентной связи и механизм её образования.
5. Рассмотреть сущность МВС на примерах образования разных молекул.
6. Ознакомиться с основными положениями ММО и применить его для рассмотрения гомоядерных молекул I и II-ого периодов ПСЭ.
7. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Строение атома. Определение и характеристики протона, нейтрона, электрона.

2. Соотношение радиусов ядра и атома.
3. Дуализм свойств электрона. Понятие волновой функции электрона.
4. Свойства электрона, учитываемые в уравнении де Бройля.
5. Качественная характеристика уравнения Шрёдингера.
6. Квантовые числа электрона, их взаимосвязь.
7. Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме. Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского), принцип Паули, правило Гунда.
8. Периодический закон Д.И. Менделеева.
9. Связь строения атома с ПСЭ:
 - а) что означает порядковый номер элемента?
 - б) что показывает номер периода?
 - в) что означает номер группы?
10. Электронные конфигурации атомов элементов, их деление на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-семейства.
11. Валентные возможности атомов с учётом их положения в ПСЭ. Определение химической связи с позиции квантово-механической модели атома.
12. Основные положения теории ковалентной связи.
13. Свойства ковалентной связи (полярность, поляризуемость, кратность, насыщенность, направленность).
14. Понятие о гибридизации атомных орбиталей, виды гибридизации.
15. МВС на примерах образования гомо- и гетероядерных молекул: Cl_2 ; N_2 ; CO_2 ; CO ; NH_3 ; H_2O ; SF_6 .
16. ММО для гомоядерных молекул I-II периодов ПСЭ:
 - а) что представляет собой ММО?
 - б) в чём различие атомных и молекулярных орбиталей?

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

СТРОЕНИЕ АТОМА

По современным представлениям, атом состоит из ядра, в которое входят нуклоны (протоны и нейтроны), и окружающих его электронов. Вся масса атома сосредоточена в ядре, а массой всех электронов в атоме $m(e)$ пренебрегают, так как $m(e) = 1/1836$ от $m(p)$ и $m(n)$, где $m(p)$ и $m(n)$ – массы протона и нейтрона соответственно. Радиус ядра приблизительно в 10^5 раз меньше среднего радиуса

атома. Число протонов в ядре определяет его заряд и является главной характеристикой элемента. Число электронов в атоме равно числу протонов в ядре, т.е. *атом электронейтрален*.

Электроны в атоме находятся на энергетических уровнях и подуровнях. Электрон имеет двойственную природу – это и волна, и частица, поэтому нельзя одновременно определить его координату и скорость. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона максимальна, называют его *орбиталью*. Для характеристики состояния любого электрона в атоме применяют **квантовые числа: n, l, m, s** .

n – главное квантовое число, принимает целые положительные значения: 1, 2, 3, Оно характеризует удаленность электрона от ядра, т.е. номер орбиты и энергию электрона на энергетическом уровне.

l – орбитальное (побочное) квантовое число, принимает значения: 0, 1, 2, 3, ..., $(n-1)$, что соответствует s -, p -, d -, f - подуровням. Оно характеризует энергию электрона на подуровне и форму электронного облака.

m – магнитное квантовое число. Оно характеризует ориентацию электронного облака в пространстве по трём осям координат. Принимает значения: $-l, \dots, 0, \dots, +l$; например, если орбитальное квантовое число $l = 1$, то $m = -1, 0, +1$.

s – спиновое квантовое число: $-1/2, +1/2$. Оно характеризует собственное вращение электрона вокруг оси по часовой стрелке ($s = 1/2$) и против часовой стрелки ($s = -1/2$).

Заполнение электронами уровней и подуровней в атоме происходит в соответствии со следующими правилами.

1. Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии):

электроны в атоме заполняют уровни и подуровни в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел, т.е. в порядке возрастания энергии. Если эти суммы для двух соседних подуровней равны, то вначале заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа.

Примеры:

1). Сравним подуровни – $4s$ и $3d$. Для $4s$ -подуровня: $n=4, l=0, \sum(n+l)=4$. Для $3d$ -подуровня: $n=3, l=2, \sum(n+l)=5$. Поэтому, сначала электроны заполняют $4s$ -, а затем $3d$ -подуровень.

2). Сравним подуровни – $4f$ и $5d$. Для $4f$ -подуровня: $n=4, l=3, \sum(n+l)=7$. Для $5d$ -подуровня: $n=5, l=2, \sum(n+l)=7$. Так как суммы $(n+l)$

одинаковы, то сначала электроны заполняют $4f$ -, а затем $5d$ -подуровень.

2. Правило Гунда: в пределах одного подуровня электроны заполняют орбитали так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

3. Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех квантовых чисел.

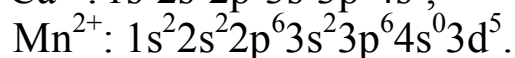
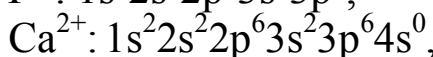
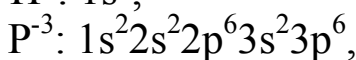
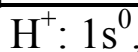
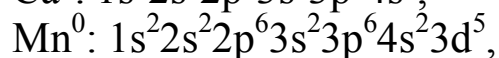
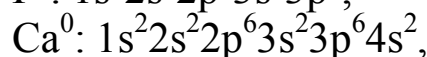
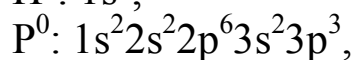
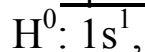
Следствие: на одной орбитали может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами.

Периодический закон (ПЗ) в формулировке Д.И. Менделеева: свойства атомов, а также их соединений находятся в периодической зависимости от атомного веса.

Современная формулировка ПЗ: свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра.

В ПСЭ порядковый номер элемента означает заряд ядра и число электронов в атоме. Номер периода означает число энергетических уровней электронов в атоме и главное квантовое число или энергию электрона на уровне. Номер группы означает максимально возможное число валентных электронов, т.е. электронов, которые участвуют в образовании химических связей. Все элементы в ПСЭ делятся на s -, p -, d -, f - семейства, в зависимости от того, на какой подуровень попадает последний электрон при заполнении уровней в атоме по перечисленным выше правилам.

Примеры электронных конфигураций атомов и ионов:



В некоторых случаях имеет место «проскок» электрона: обычно, если до полного или половинного заполнения d -подуровня не хватает одного электрона, то происходит проскок электрона на d -подуровень с близлежащего верхнего s -подуровня. Так, для Cu^0 : вместо $\dots 4s^2 3d^9$ следует писать $\dots 4s^1 3d^{10}$.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Свойства веществ и химических соединений в значительной степени зависят от типа химической связи.

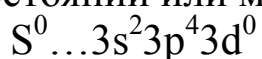
Химическая связь – совокупность всех сил взаимодействия между атомами, в результате чего образуется молекула.

Основные виды химической связи:

- ковалентная (полярная и неполярная);
- ионная;
- металлическая;
- водородная (межмолекулярная и внутримолекулярная).

В химических реакциях атомы не изменяются. По современным представлениям, химическая связь между атомами неметаллов осуществляется перекрыванием электронных облаков неспаренных валентных электронов атомов, в результате чего образуется общая электронная пара. Это – основное положение теории **ковалентной** связи. Различают два основных механизма образования ковалентной связи: 1) обменный; 2) донорно-акцепторный. По обменному механизму общая электронная пара образуется за счёт перекрывания облаков неспаренных электронов двух атомов, а по донорно-акцепторному – неподелённая электронная пара одного атома переходит на свободную орбиталь другого атома. Свойства ковалентной связи: насыщенность, полярность, поляризуемость, направленность, кратность.

Насыщаемость ковалентной связи определяется возможным числом неспаренных валентных электронов атомов в возбужденном состоянии или максимальным числом валентных орбиталей атома:



$S^* \dots 3s^1 3p^3 3d^2$ – максимальная ковалентность равна 6.

Полярность – смещение электронного облака общей электронной пары к атому с большей электроотрицательностью. Образуется диполь.

Поляризуемость – способность молекулы с неполярной или малополярной связью становиться полярной в окружении полярных молекул или ионов, создающих внешнее электрическое поле.

Направленность определяется валентным углом молекулы, который зависит от гибридизации атомных орбиталей. Определяет геометрию молекул.

Кратность ковалентной связи определяется числом общих электронных пар между двумя атомами.

Ионная связь образуется между атомами типичных металлов и типичных неметаллов. Например, в NaCl, где атом натрия отдаёт свой валентный ($3s^1$) электрон атому хлора ($3s^2 3p^5$), у которого до

полного завершения p -подуровня не хватает одного электрона. В результате образуются ионы Na^+ и Cl^- , которые взаимодействуют за счёт электростатических сил (ионная связь).

Металлическая связь существует в металлах между положительными ионами металла в узлах кристаллической решётки и свободными общими валентными электронами атомов.

Водородная связь образуется между атомом водорода, связанного ковалентной связью с атомом другого элемента, и электроотрицательным атомом другой молекулы, например, в воде (межмолекулярная водородная связь). Природа такой связи – электростатическая, за счёт ван-дер-ваальсовых сил, но более прочных из-за малого размера положительно поляризованного атома водорода. Водородная связь может возникать и в одной молекуле, например, в салициловой кислоте, ВМС, белках и др. (внутримолекулярная водородная связь).

Типы гибридизации атомных орбиталей

Химические свойства молекулы зависят от её геометрии, которая определяется способностью атомных орбиталей к гибридизации. Гибридизация – изменение электронных облаков неспаренных валентных электронов атома в стационарном или возбуждённом состоянии с целью выравнивания их по энергии и по форме. Этот процесс – эндотермический, но затраты на гибридизацию полностью компенсируются энергией, которая выделяется при образовании химической связи.

Л. Полинг объяснил геометрию молекул с помощью **метода валентных связей (МВС)**. Основные *виды гибридизации* sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 можно рассмотреть на следующих примерах:

sp -гибридизация в молекуле BeH_2 .

Be^0 : $\dots 2s^2$ – стационарное состояние; Be^* : $\dots 2s^1 2p^1$ – возбуждённое состояние. Образуются две гибридные sp -орбитали.

Молекула BeH_2 – линейная. Валентный угол 180° .

sp^2 -гибридизация в молекуле BF_3 .

B^0 : $\dots 2s^2 2p^1$ – стационарное состояние; B^* : $\dots 2s^1 2p^2$ – возбуждённое состояние. Образуются на плоскости три гибридные sp^2 -орбитали, которые перекрываются с p -орбиталями трёх атомов F.

Молекула BF_3 – треугольная. Валентный угол 120° .

sp^3 -гибридизация в молекуле CH_4 .

C^0 : ... $2s^2 2p^2$ – стационарное состояние; C^* : ... $2s^1 2p^3$ – возбуждённое состояние. Образуются четыре гибридных sp^3 -орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. Валентный угол $109,5^0$.

$sp^3 d^2$ -гибридизация в молекуле SF_6 .

S^0 : ... $3s^2 3p^4$ – стационарное состояние; S^* : ... $3s^1 3p^3 3d^2$ – возбуждённое состояние. Образуются шесть гибридных $sp^3 d^2$ -орбиталей, направленных к вершинам октаэдра. Валентный угол 90^0 .

Но МВС не смог объяснить, например, магнитные свойства некоторых молекул или существование молекулярных ионов. Малликен и Гунд предложили **метод молекулярных орбиталей (ММО)**, который ответил на эти вопросы.

Согласно ММО, молекула рассматривается как единая система, состоящая из всех ядер и всех электронов, при этом образуются многоцентровые молекулярные орбитали, заполнение которых происходит по тем же правилам, что и атомных орбиталей, но они имеют более сложную форму.

Молекулярные орбитали (МО) получают при линейной комбинации атомных орбиталей: при сложении образуется связывающая МО, а при вычитании – разрыхляющая МО. Метод МО не только объяснил существование молекулярных ионов, магнитные свойства, но и позволил определять порядок связи и прочность молекул и ионов.

Порядок связи (ПС) равен полусумме разности электронов на связывающих МО и на разрыхляющих МО:

$$П.С. = \frac{\sum \text{связ.} - \sum \text{разр.}}{2}$$

Если $ПС > 0$, но < 1 , то молекула или ион существуют, но неустойчивы.

Если $ПС \geq 1$, молекула или ион существуют и устойчивы.

Для элементов I и II периода в ПСЭ порядок заполнения молекулярных орбиталей по азот (N_2) включительно – следующий:

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)(\sigma^{\text{разр.}} 1s)(\sigma^{\text{связ.}} 2s)(\sigma^{\text{разр.}} 2s)(\pi^{\text{связ.}} 2p_y) = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)(\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y) = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)(\sigma^{\text{разр.}} 2p_x).$$

А после азота до конца II периода орбиталь ($\sigma^{\text{связ.}} 2p_x$) заполняется перед π -МО:

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)(\sigma^{\text{разр.}} 1s)(\sigma^{\text{связ.}} 2s)(\sigma^{\text{разр.}} 2s)(\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)(\pi^{\text{связ.}} 2p_y) = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y) = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)(\sigma^{\text{разр.}} 2p_x).$$

Примеры:

1) Записать электронную конфигурацию молекулы O_2 с помощью ММО, определить порядок связи и магнитные свойства:

$O_2^0(16e)$:

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)^2 (\pi^{\text{связ.}} 2p_y)^2 = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)^2$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y)^1 = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)^1.$$

$$ПС = \frac{10 - 6}{2} = 2; \quad \text{молекула устойчива, парамагнетик (наличие}$$

неспаренных электронов определяет магнитные свойства молекулы).

2) Записать электронную конфигурацию молекулярного иона B_2^+ с помощью ММО, определить порядок связи и магнитные свойства:

$$B_2^+(9e): \quad (\sigma^{\text{связ.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 2s)^2 (\pi^{\text{связ.}} 2p_y)^1 = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)^0;$$

$$ПС = \frac{5 - 4}{2} = 0,5; \quad \text{молекулярный ион существует, неустойчив,}$$

парамагнетик.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. С помощью набора квантовых чисел опишите каждый из валентных электронов в атомах: Be, N, Ca, Sc.
2. Рассчитайте максимальное число электронов на энергетическом уровне с $n = 4$, и на подуровне с $l = 2$ по известным формулам.
3. Изобразите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами: 6, 9, 19, 24, 26, 29, 33, 48, 57, 63, 70, 79, 82, 89, 94, 104. Укажите их семейства и определите возможные степени окисления.
4. Изобразите с помощью МВС молекулы O_2 , CO_2 , CO , NH_3 , H_2O . Определите для них порядок связи.
5. Составьте строчные схемы заполнения МО и энергетические диаграммы для следующих частиц: F_2^- , N_2 , Ne_2^+ , H_2^+ , O_2 . Определите их порядок связи, оцените устойчивость, укажите магнитные свойства.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На какие семейства разделяют элементы в ПСЭ?
2. Что означает стационарное и возбуждённое состояние атома?
3. Каковы механизмы образования ковалентной связи в рамках МВС? Рассмотреть на примерах.
4. В чём преимущество ММО перед МВС?

5. Каков порядок заполнения МО гомоядерных молекул I-II периодов по N_2 включительно и после N_2 до конца II-го периода?
6. Изобразите строчной схемой и энергетической диаграммой по ММО следующие частицы: Be_2 ; C_2 ; N_2 ; Li_2 ; B_2 ; Ne_2 ; H_2 ; F_2 ; B_2^+ ; C_2^+ ; N_2^- .
7. Как определить ПС и магнитные свойства молекул и молекулярных ионов с использованием энергетических диаграмм ММО?

ОБРАЗЦЫ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ ПО ТЕМЕ «Строение атома. Химическая связь»

Специальность: медицинская биохимия

1. Изобразите с помощью МВС электронное строение молекулы NH_3 , а по ММО – молекулярный ион O_2^+ . Определите его порядок связи, устойчивость и магнитные свойства.
2. Какую природу имеет электрон?
3. Какие значения принимает магнитное квантовое число при $l=3$?
4. Элемент имеет электронную конфигурацию: $...3s^23p^4$. Какой это элемент?
5. Напишите электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 58, укажите его семейство.

Специальности: медицинская биофизика и медицинская кибернетика

Строение атома

1. Правило Гунда.
2. Орбитальное квантовое число равно 3. Какие значения имеет магнитное квантовое число? Как называются соответствующие электроны?
3. Напишите электронную формулу атома алюминия. Укажите семейство элементов.
4. Напишите электронные формулы для: Sr^{+2} , Se^{-2} , Fe^* .
5. Строение внешнего уровня: $... 5s^2 5p^2$. Назовите элемент и его семейство.

Химическая связь

1. Изобразите образование молекул, укажите тип связи: HCl , Na_2S .
2. Изобразите межмолекулярную водородную связь для H_2O .
3. $\mu_{C-H}=0,39D$; $\mu_{C-Cl}=2,05D$. Какая связь более полярна? Почему?
4. Определите максимальную ковалентность атома S.

ТЕМА 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ (ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕТОД)

Мотивационное введение

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) играют важнейшую роль в обмене веществ и энергии, которые происходят в организме человека. Особенно велика их роль для обеспечения живого организма энергией.

Понимание сущности ОВР необходимо не только будущим медико-биологам, но и специалистам практически всех областей химии.

Цель занятия: изучить сущность ОВР с позиции переноса электронов от восстановителя к окислителю. Изучить подходы при составлении уравнений ОВР в соответствии с методом электронного баланса (МЭБ) (метод Писаржевского) и ионно-электронным методом – методом полуреакций (МПР). Убедиться в универсальности МПР.

Целевые задачи:

1. Уяснить понятия окислителя, восстановителя, окислительно-восстановительной двойственности (окислительно-восстановительного амфолита – ОВ-амфолита).
2. Отметить различие понятий степени окисления и валентности.
3. На практике рассмотреть примеры ОВР и уравнять с использованием МЭБ, указать окислитель и восстановитель.
4. Освоить МПР с учётом рекомендуемых правил для данной среды раствора.
5. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Классификация химических реакций с точки зрения степени окисления элементов.
2. Понятие о реакциях с переносом электронов.
3. Определение окислителя, восстановителя, ОВ-амфолита.
4. Классификация ОВР.
5. Изменение ОВ-свойств элементов в ПСЭ.
6. Влияние реакции среды на ОВ-способность элементов.
7. Сущность метода Писаржевского (МЭБ).

8. Основные законы химии, учитывающиеся при уравнивании ОВР.
 9. Значение ОВР в биологии и медицине.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции с переносом электронов от восстановителя к окислителю. При этом меняется степень окисления элементов (степень окисления – это условный заряд на атоме, если считать, что вся молекула состоит из заряженных частиц – ионов).

Окислитель – это частица, принимающая электроны.

Восстановитель – это частица, отдающая электроны.

Типичные окислители – это элементы в высших степенях окисления, как правило, равных номеру групп в ПСЭ (KMnO_4 , HNO_3) или элементы, в атомах которых до заполнения внешнего уровня (до октета) не хватает одного или двух электронов (O_2 , Cl_2).

Типичные восстановители – это элементы в низших степенях окисления (H_2S , AsH_3) и типичные металлы (Na , Al , Fe).

Окислительно-восстановительные амфолиты – это соединения, в которые входят элементы в промежуточной степени окисления (Na_2SO_3 , As_2S_3 , KNO_2).

В любой ОВР число отданных электронов равно числу принятых электронов.

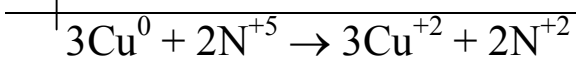
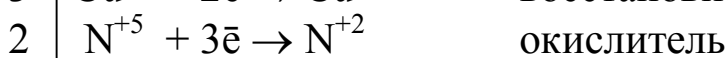
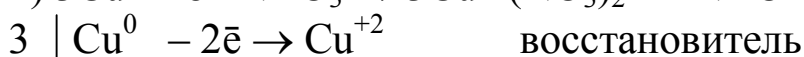
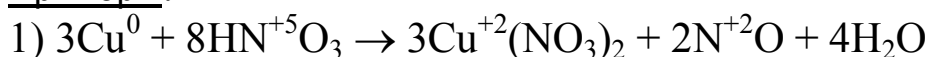
Уравнивают окислительно-восстановительные реакции двумя способами:

- 1) методом *электронного баланса* (метод Л.В. Писаржевского);
- 2) методом *полуреакций* (ионно-электронный метод).

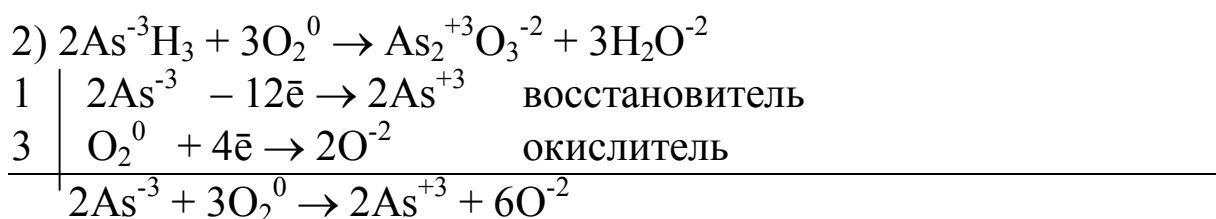
Метод электронного баланса

МЭБ применяется для уравнивания реакций, протекающих в твердой или газовой фазе и для реакций с небольшим числом участников.

Примеры:



Перед HNO_3 ставят суммарный коэффициент (его считают по азоту в продуктах реакции).



Ионно-электронный метод (метод полуреакций)

МПР – универсальный метод, применяется для уравнивания как неорганических, так и органических реакций, протекающих в растворах с учетом рН среды.

Различают:

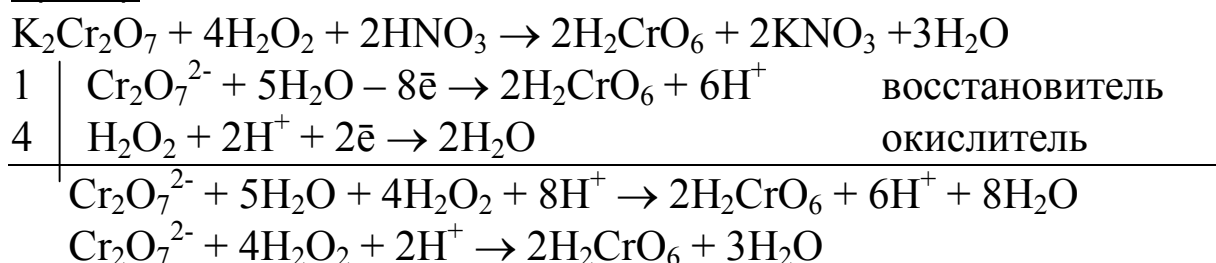
- 1) МПР для кислой среды;
- 2) МПР для нейтральной и щелочной среды.

Кислая среда

В кислой среде при уравнивании водорода добавляют H^+ , а при уравнивании кислорода – молекулы H_2O .

Рекомендуется следующее *правило*: в ту часть полуреакции, где не хватает водорода, добавляют нужное количество H^+ . В ту часть полуреакции, где не хватает кислорода, добавляют такое же количество H_2O , а в другую часть – соответственно ионы водорода H^+ .

Пример:

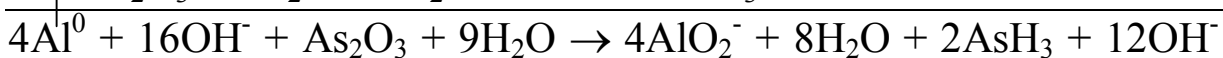
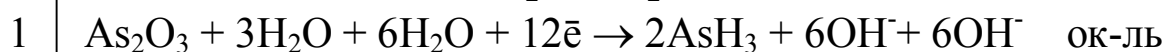
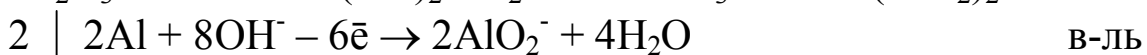
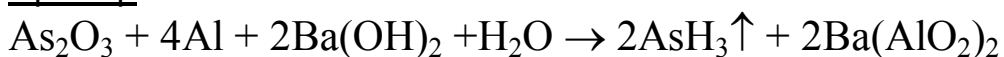


Нейтральная или щелочная среда

В нейтральной и (или) щелочной среде при уравнивании водорода добавляют молекулы H_2O , а при уравнивании кислорода – гидроксогруппы.

Рекомендуется *правило*: в ту часть полуреакции, где не хватает кислорода, добавляют удвоенное количество OH^- групп, а в другую – соответствующее количество H_2O (расчет ведут по водороду). В ту часть полуреакции, где не хватает водорода, добавляют такое же количество H_2O , а в другую часть полуреакции – столько же OH^- групп. Если не хватает OH^- -групп, то в эту часть полуреакции дописывают нужное количество ионов OH^- .

Пример:



после сокращения:



Порядок действий при уравнивании методом полуреакций

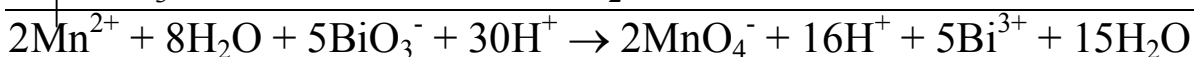
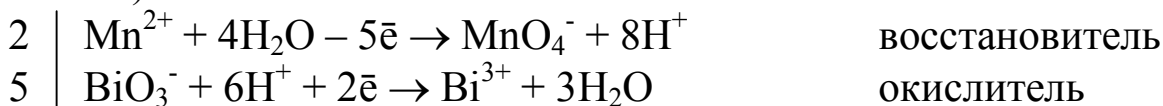
1. Записывают полное молекулярное уравнение реакции.
2. Выписывают частицы (атомы, ионы или молекулы), в которых элементы меняют степень окисления. Причем эти частицы берут в том виде, в каком они находятся в реакционной среде – газы, осадки, средние и слабые электролиты, оксиды, гидроксиды, кислотные остатки на ионы не расписывают.
3. С помощью коэффициентов уравнивают число атомов элементов в левой и правой части полуреакции. Если в той или другой части не хватает кислотных остатков, их просто дописывают.
4. Водород и кислород уравнивают по вышеуказанным правилам с учетом рН среды.
5. Подсчитывают общий заряд всех частиц сначала в правой части полуреакции, затем – в левой.
6. В левой части полуреакции прибавляют или вычитают необходимое число электронов так, чтобы общий заряд всех частиц до реакции равнялся общему заряду всех частиц после реакции (закон сохранения заряда).
7. Находят наименьшее общее кратное, с помощью коэффициентов перед каждой полуреакцией выравнивают число принятых и число отданных электронов.
8. Суммируют с учетом поставленных коэффициентов левые и правые части полуреакций.
9. Приводят подобные члены, производят сокращение и получают суммарную реакцию в ионном виде.
10. Расставляют коэффициенты в исходном уравнении ОВР.

Примечание: если в одной части реакции ионы H^+ или OH^- оказываются связанными в молекулу, то, когда приводят подобные, это необходимо учесть, оставив нужное число ионов H^+ или OH^- в свободном виде.

Пример:



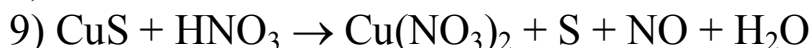
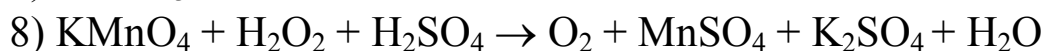
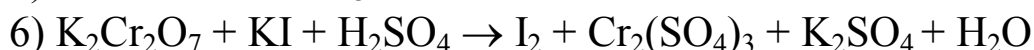
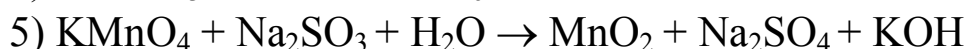
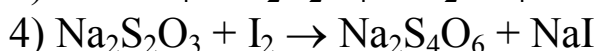
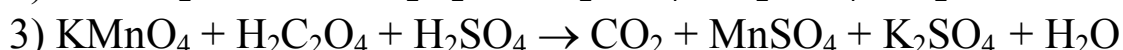
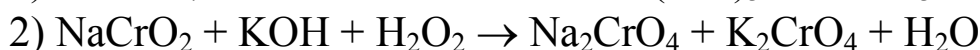
(ион H^+ связан в молекулу HMnO_4 , но кислота диссоциирует полностью)



Для связывания в молекулу кислоты двух ионов MnO_4^- нужно оставить свободными два иона H^+ .

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Уравняйте ОВР методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель:



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие процессы происходят в результате ОВР?
2. Как называется частица, принимающая электроны?
3. Как называется частица, которая отдаёт электроны?
4. Какие методы применяют при уравнивании ОВР?
5. В каких случаях можно применять только метод Писаржевского?
6. Какой метод применяют для уравнивания ОВР в растворах как неорганических, так и органических соединений?
7. В чём состоит особенность МПР в кислой среде, по сравнению с нейтральной и щелочной средой?

8. В каком из методов – МПР или МЭБ используют правила для составления ионных уравнений реакций?
9. В чём заключается достоинство ионно-электронного метода (МПР)?

**ОБРАЗЦЫ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ
ПО ТЕМЕ «Окислительно-восстановительные реакции.
Метод полуреакций (ионно-электронный метод)»**

Специальность: медицинская биохимия

Уравняйте методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель:

1. $\text{SnCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Специальности: медицинская биофизика и медицинская кибернетика

Уравняйте методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:

1. $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Уравняйте методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель:

1. $\text{KNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{SnCl}_2 + \text{BiCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{Bi} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

ТЕМА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ОВП). НАПРАВЛЕНИЕ ОВР. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ОВР

Мотивационное введение

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) является количественной характеристикой окислительной способности сопряжённой окислительно-восстановительной пары (редокс-пары).

Для всех известных редокс-пар при стандартных условиях измерены значения ОВП относительно водородного электрода.

В условиях, отличных от стандартных, величину ОВП рассчитывают по уравнению Нернста. Используя табличные значения ОВП, можно прогнозировать осуществление химической реакции между двумя редокс-парами.

Цель занятия: изучить понятие ОВП при стандартных условиях и научиться рассчитывать его в реальных условиях по уравнению Нернста. Научиться прогнозировать направление и глубину самопроизвольного протекания ОВР с использованием табличных и реальных значений ОВП и с учётом константы равновесия.

Целевые задачи:

1. Научиться находить величину реального ОВП по уравнению Нернста.
2. Научиться рассчитывать значение электродвижущей силы (ЭДС) между двумя редокс-парами и определять возможность протекания реакции в прямом направлении.
3. Научиться вычислять константу равновесия ОВР и определять глубину процесса.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Количественные характеристики окислительной способности элементов.
2. Окислительно-восстановительная пара (ОВ-пара).
3. Понятие ОВП. Его физический смысл.
4. Стандартный ОВП.
5. Факторы, от которых зависит ОВП.
6. Уравнение Нернста для расчёта реального ОВП.
7. Выражение приведённого уравнения Нернста.
8. Определение ЭДС для двух взаимодействующих ОВ-пар.

9. Термодинамические условия протекания ОВР в прямом направлении.
10. Формула для расчёта константы равновесия ОВР.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Количественной мерой окислительно-восстановительной способности элементов и их соединений являются следующие характеристики: степень окисления, потенциал (энергия) ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и ОВП.

Для любого элемента в ПСЭ можно составить сопряжённую ОВ-пару и измерить её потенциал относительно электрода сравнения – чаще всего, стандартного водородного электрода, потенциал которого принимается равным нулю. Такие величины ОВП измерены для всех известных ОВ-пар при стандартных условиях в водных растворах с различным значением рН. Они сведены в таблицу стандартных ОВП. Величина ОВП характеризует силу окислителя данной ОВ-пары. Зная табличные значения ОВП двух сопряжённых пар, можно прогнозировать возможность протекания реакции в прямом направлении. Разность величин двух ОВП называется электродвижущей силой (ЭДС) ОВР и обозначается ΔE° . Если эта разность больше нуля, то реакция идёт в прямом направлении, если меньше нуля, то – в обратном, а если равна нулю, то система находится в равновесии. Величина реального ОВП зависит от природы окислителя и восстановителя, концентрации, температуры и рН раствора. Математически эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{ок.}]}{[\text{восст.}]}$$

Для стандартных условий используют приведённое уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ок.}]}{[\text{восст.}]}$$

Для обратимых ОВР можно рассчитать величину константы равновесия ($K_{\text{равн.}}$) и оценить глубину протекания процесса: чем выше значение $K_{\text{равн.}}$, тем больше равновесие ОВР смещено вправо, тем глубже протекает процесс.

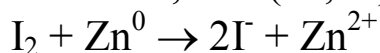
Примеры решения задач:

1. Расчёт ЭДС (ΔE°) реакции

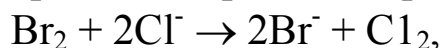
Пример 1. В каком направлении пойдёт реакция между двумя ОВ-парами, если $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$; $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$? Напишите уравнение реакции, составьте электронный баланс и рассчитайте ΔE° (ЭДС).

Решение:

Окислителем будет I_2 , т.к. его редокс-потенциал выше, чем у Zn^{2+} .
Рассчитаем ЭДС: $\Delta E^\circ = 0,54 - (-0,76) = 1,3 \text{ (В)}$.



Пример 2. Пойдёт ли в прямом направлении реакция:



если $E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,09 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$?

Решение:

В этой схеме реакции Br_2 – окислитель, а Cl^- – восстановитель.
Рассчитаем ЭДС: $\Delta E^\circ = 1,09 - (+1,36) = -0,7 \text{ (В)}$.

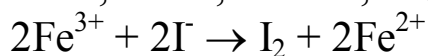
Вывод: $\Delta E^\circ < 0$, значит, реакция в прямом направлении невозможна.

2. Расчёт константы равновесия ($K_{\text{равн}}$) ОВР

Пример. Рассчитайте $K_{\text{равн}}$ при стандартных условиях для реакции между двумя ОВ-парами, если $E^\circ(\text{I}_2^\circ/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,76 \text{ В}$. Напишите уравнение реакции и составьте электронный баланс.

Решение:

$$\Delta E^\circ = 0,76 - 0,54 = +0,22 \text{ (В)}$$

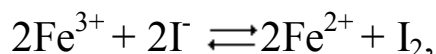


$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{\Delta E^\circ \cdot n}{0,059} = \frac{0,22 \cdot 2}{0,059} = 7,45; \quad K_{\text{равн}} = 10^{7,45} \sim 3 \cdot 10^7;$$

Вывод: реакция протекает глубоко, необратимо и до конца.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

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



если $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$; $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$?

2. Рассчитайте $K_{\text{равн.}}$ при стандартных условиях для реакции между двумя ОВ-парами, если $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{В}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15\text{В}$. Напишите уравнение реакции и составьте электронный баланс.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что характеризует значение ОВП для сопряжённой окислительно-восстановительной пары?
2. В чём состоит физический смысл ОВП?
3. Какие значения ОВП являются справочными величинами?
4. От каких факторов зависит реальное значение ОВП?
5. В чем заключается различие между полным и приведённым уравнениями Нернста?
6. Что называется электродвижущей силой ОВР?
7. Каковы термодинамические и электрохимические условия протекания ОВР в прямом направлении?
8. По какой формуле можно рассчитать константу равновесия для обратимых ОВР?
9. Что показывает величина константы равновесия ОВР?
10. Как по значению константы равновесия можно судить о возможности смещения равновесия обратимой ОВР?

ТЕМА 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мотивационное введение

Комплексные (координационные) соединения (КС) представляют собой наиболее обширный и разнообразный класс химических соединений. Комплексные соединения – это такие соединения, в молекулах которых есть хотя бы одна донорно-акцепторная связь.

Комплексообразование осуществляется во многих биохимических процессах, например, перенос кислорода в составе железа (II) гемоглобина крови в дыхательном процессе.

Изучение комплексообразования позволяет решать важнейшие теоретические и прикладные вопросы химии и биохимии, связанные с процессами, протекающими в живом организме.

Цель занятия: закрепить на практике теоретические знания о комплексных соединениях.

Целевые задачи:

1. Ознакомиться с различными способами получения КС и научиться писать реакции комплексообразования.
2. Изучить химические свойства КС, научиться писать диссоциацию комплексных соединений по стадиям и составлять выражение для константы нестойкости ($K_{\text{нест.}}$) комплексного иона.
3. Освоить номенклатурные правила для составления названий различных КС.
4. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Основные положения координационной теории Вернера.
2. Строение КС (понятия: внутренняя и внешняя сферы, центральный ион, ион-комплексообразователь, лиганды, координационное число, донорно-акцепторная связь, донор, акцептор).
3. Классификация КС (по заряду внутренней сферы и по природе лигандов).
4. Химические свойства КС (диссоциация, изомерия, участие в реакциях: обмена, замещения, ОВР).
5. Понятие термодинамической устойчивости КС ($K_{\text{нест.}}$).

6. Теории химической связи в КС (метод валентных связей (ВС), теория кристаллического поля (ТКП)).
7. Номенклатура КС (системы Штока и Эвенса-Бассета).
8. Значение и применение КС.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основоположник учения о комплексных соединениях швейцарский химик А.Вернер разделил все химические вещества на соединения I порядка (простые) и высшего (продукты сочетания соединений I порядка). По определению Вернера: КС – это соединения высшего порядка, не подчиняющиеся закону валентности и имеющие в своём составе хотя бы одну донорно-акцепторную связь. Или: КС – это соединения, в узлах кристаллических решёток которых находятся сложные комплексные ионы, способные к существованию в растворе или расплаве.

Основные положения координационной теории Вернера:

1. Большинство элементов проявляют 2 типа валентности: главную, соответствующую степени окисления (СО) элемента и побочную, соответствующую его координационному числу (к.ч.).
2. Каждый элемент стремится к насыщению обеих валентностей.
3. Побочная валентность направлена в строго фиксированном положении в пространстве.

Строение молекул комплексных соединений

В молекулах КС один из элементов занимает пространственно центральное место и называется «комплексообразователем» (центральным атомом или центральным ионом), вокруг него располагаются ионы противоположного знака или нейтральные молекулы, которые называются «лигандами». Количество лигандов определяется ёмкостью внутренней сферы (связано с к.ч. комплексообразователя) и зависит от СО и радиуса комплексообразователя, а также от размера частиц (молекул и ионов) лигандов. Комплексообразователь и лиганды вместе образуют «внутреннюю сферу» КС. В формуле КС она обычно заключается в квадратные скобки и может иметь как «+», так и «-» заряд, а также может быть электронейтральной. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, образуют «внешнюю сферу», её заряд противоположен заряду «внутренней сферы».

В качестве комплексообразователей могут выступать *d*-элементы (Fe, Co, Mn, Cr, Ni, Pt,...), реже *p*-элементы (Al, Sn, As,...), для *s*-элементов комплексообразование не характерно (известны аквакомплексы щелочных и щелочно-земельных металлов).

В качестве лигандов могут выступать как нейтральные молекулы (H₂O, NH₃, CO, NO), так и ионы кислотных остатков (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, C₂O₄²⁻, NO₂⁻) и гидроксид-ион OH⁻.

Примеры: [Cu(NH₃)₄]SO₄, K₃[Fe(CN)₆], [Cr(H₂O)₃Cl₃].

Механизм образования комплексных соединений

Природа связи между комплексообразователем и лигандами описывается различными квантово-механическими методами:

1. *Метод валентных связей (МВС)* объясняет взаимодействие между центральным ионом и лигандами как донорно-акцепторное за счёт неподелённых пар электронов, поставляемых лигандами. При этом орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации, а её тип определяет геометрию (пространственное строение) комплекса.

Примеры: [Cu(NH₃)₂]⁺ – sp-гибридизация (линейная структура)
[Zn(NH₃)₄]²⁺ – sp³-гибридизация (тетраэдр)
[Ni(CN)₄]²⁻ – dsp²-гибридизация (квадрат)
[CoF₆]³⁻ – sp³d²-гибридизация (октаэдр)

С точки зрения МВС, комплексообразователь является акцептором, а лиганды – донорами электронов.

2. *Теория кристаллического поля (ТКП)* интерпретирует электростатические представления о строении КС. В ТКП рассматривается влияние электростатического поля лигандов на энергетическое состояние электронов комплексообразователя при их взаимодействии, которое подчиняется закону Кулона.

3. *Метод молекулярных орбиталей (ММО)* даёт наиболее полное и точное описание характера взаимодействия центрального атома и лигандов, учитывающего их структуры, как единого целого. ММО объединяет МВС и ТКП и является ведущим в настоящее время.

Классификация комплексных соединений

1. *По заряду комплексного иона:* катионные – [Cu(NH₃)₄]SO₄, анионные – K₃[Fe(CN)₆], нейтральные – [Cr(H₂O)₃Cl₃].

2. *По аналогии с классами соединений:* кислоты – H₂[PtCl₆], основания – [Ag(NH₃)₂]OH, соли – K₃[Fe(CN)₆].

3. По природе лигандов: аквакомплексы – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, аммиакаты – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, карбонилы – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]\text{Cl}_3$, гидроксокомплексы – $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, ацидокомплексы – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, смешанного типа – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

4. По составу вещества: неорганические – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, органические – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, смешанные – $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\text{Cl}_3$.

Получение комплексных соединений

КС можно получать с помощью различных реакций:

- обмена между простой и комплексной солями;
- соединения двух простых солей (комплексообразователем будет выступать менее активный металл);
- соединения простых солей с молекулами-лигандами;
- ОВР, если компоненты К.С. проявляют ОВ-свойства.

Свойства комплексных соединений

1. Изомерия:

- структурная*: а) ионизационная, б) гидратная
- геометрическая* (пространственная): а) цис-, б) транс-изомеры.

2. Диссоциация:

- первичная* (распад КС на ионы внешней и внутренней сферы; как правило, она необратима)
- вторичная* (диссоциация самого комплексного иона, обратимый процесс). Иногда вторичная диссоциация идет с последовательным отщеплением лигандов.

Примеры:

1) диссоциация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

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

вторая стадия: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3^0$

С точки зрения закона действующих масс (ЗДМ), можно выразить константу равновесия (K_p) диссоциации второй стадии, которая является термодинамической характеристикой устойчивости комплексного иона и называется *константа нестойкости* ($K_{\text{нест.}}$, справочная величина). Чем меньше $K_{\text{нест.}}$, тем устойчивее комплекс и его труднее разрушить.

$$\text{Для данного примера } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}]}$$

2) диссоциация $K_3[Fe(CN)_6]$

первая стадия: $K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

вторая стадия: $[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}$$

3. *Участие в химических реакциях.*

КС, как все химические соединения, способны участвовать в различных химических реакциях: ионного обмена, замещения, окислительно-восстановительных.

Номенклатура комплексных соединений

При составлении названий КС следует использовать следующие правила:

- 1) КС называют слева направо в именительном падеже;
- 2) катионы и нейтральные молекулы не имеют окончаний, анионы могут оканчиваться на *-ид*, *-ит*, *-ат*;
- 3) в названии комплексного иона вначале указывают лиганды, а затем комплексообразователь;
- 4) лиганды перечисляются в алфавитном порядке (если их несколько) с использованием приставок из соответствующих греческих числительных (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, ...):

- если лиганд – нейтральная молекула, то в его названии нет окончания (NH_3 – аммин, H_2O – аква, CO – карбонил, NO – нитрозил);

- если лиганд – кислотный остаток, то в его названии присутствует окончание *-о* (хлоро-, циано-, тиосульфато-, нитрито-);

- количество всех лигандов должно соответствовать к.ч. комплексообразователя, если они нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO , NO) или монодентантные ионы (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^-); для бидентантных (и более) лигандов должен учитываться заряд их ионов, так как они занимают два (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$) и более координационных мест у центрального атома;

- 5) если комплекс катионного типа, то комплексообразователь называют на русском языке в именительном падеже, если комплекс анионного типа – то на латинском (или греческом);

- 6) по системе Штока после названия комплексного иона в круглых скобках указывается валентность центрального атома, а по системе Эвенса-Бассета соответственно – заряд комплексного иона.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – тетрааквамедь (II) сульфат,
тетрааквамедь (2+) сульфат;
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калий гексацианоферрат (III),
калий гексацианоферрат (3-);
 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – водород гексахлороплатинат (IV),
водород гексахлороплатинат (2-);
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – диамминсеребро (I) хлорид,
диамминсеребро (1+) хлорид.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОПЫТ №1. Получение комплексных соединений:

1) *катионного типа*

а) В пробирку поместите 1 микрошпатель сухого (прокаленного) медь (II) сульфата и прибавьте несколько капель дистиллированной воды, встряхните. Появление голубой окраски раствора свидетельствует об образовании аквакомплекса меди (II).

Напишите уравнение реакции (к.ч. $\text{Cu (II)} = 4$). Назовите продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

б) В пробирку поместите несколько капель раствора медь (II) сульфата и добавляйте по каплям концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте образование голубого осадка и его растворение в избытке аммиака. Появление ярко-синей (васильковой) окраски свидетельствует об образовании аммиачного комплекса меди (II).

Напишите уравнения протекающих реакций и назовите конечный продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

2) *анионного типа*

а) В пробирку поместите несколько капель раствора ртути (II) нитрата (**соли ртути ядовиты!**) и добавляйте по каплям раствор калий (I) иодида. Наблюдайте образование оранжево-красного (морковного) осадка и его растворение в избытке реагента с почти полным исчезновением окраски, что свидетельствует об образовании комплексного соединения ртути (к.ч. $\text{Hg (II)} = 4$).

Напишите уравнения протекающих реакций и назовите конечный продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

б) В пробирку поместите несколько капель раствора хром (III) нитрата и добавляйте по каплям раствор щелочи (NaOH или KOH). Наблюдайте образование серо-зеленого осадка и его растворение в

избытке щелочи. Появление темно-зеленой окраски свидетельствует об образовании гидроксокомплекса хрома (к.ч. Cr (III) = 6).

Напишите уравнения протекающих реакций и назовите конечный продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

3) *смешанного типа*

В пробирку поместите 2 капли раствора калий гексацианоферрата (II) и 4 капли раствора никель (II) сульфата. Наблюдайте образование бледно-зеленого осадка никель гексацианоферрата (II) (к.ч. Fe(II) = 6). Затем добавляйте к осадку 25 %-й раствор аммиака до полного его растворения и наблюдайте через 1–2 минуты выпадение в осадок бледно-сиреневых кристаллов новой комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Напишите уравнения прошедших реакций и назовите все продукты по системе Штока и Эвенса-Бассета.

ОПЫТ № 2. Комплексные соединения в химических реакциях

1. *Реакции ионного обмена*

а) Получение «берлинской лазури»

В пробирку поместите несколько капель раствора железо (III) хлорида и добавляйте по каплям раствор калий гексацианоферрата (II). Наблюдайте образование темно-синего осадка «берлинской лазури».

Напишите уравнение реакции (к.ч. Fe (III) = 6) и назовите полученный продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

б) Получение «турнбулевой сини»

В пробирку поместите несколько капель раствора железо (II) сульфата и добавляйте по каплям раствор калий гексацианоферрата (III). Наблюдайте образование синего осадка «турнбулевой сини».

Напишите уравнение реакции (к.ч. Fe (II) = 6) и назовите полученный продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

2. *Окислительно-восстановительная реакция*

В пробирку поместите несколько капель раствора калий гексацианоферрата (II) и такое же количество разбавленной (2 моль/л) серной кислоты. Добавляйте по каплям раствор калий (I) перманганата и наблюдайте его обесцвечивание. Изменение цвета раствора происходит за счет окисления калий гексацианоферрата (II) до калий гексацианоферрата (III).

Напишите уравнение прошедшей реакции, уравняйте её ионно-электронным методом и назовите полученный продукт по системе Штока и Эвенса-Бассета.

ОПЫТ №3. Сравнение двойной и комплексной солей

а) В две пробирки поместите по 5 – 6 капель раствора двойной соли $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (железоаммонийные квасцы). В первую добавляйте по каплям раствор щелочи (NaOH или KOH), а во вторую – раствор KSCN или NH_4SCN . Наблюдайте за происходящими в пробирках изменениями: появление бурого осадка в первой пробирке и кроваво-красное окрашивание раствора во второй пробирке.

Объясните происходящие явления. Напишите уравнение диссоциации двойной соли и уравнения прошедших реакций в ионном виде.

б) В две пробирки поместите по 5 – 6 капель раствора комплексной соли калий гексацианоферрата (III). Проведите аналогичные реакции (см. опыт № 3, пункт а). Наблюдайте за изменениями в пробирках.

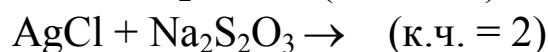
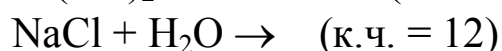
Объясните, почему не образуется бурый осадок и не появляется кроваво-красное окрашивание в растворе. Напишите уравнения диссоциации комплексной соли по двум стадиям. Составьте выражение константы нестойкости ($K_{\text{нест.}}$) для комплексного иона гексацианоферрата (III), найдите табличное значение этой величины.

в) Сделайте вывод о сходстве и различии между двойной и комплексной солями.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Определите СО и к.ч. комплексообразователя в следующих КС: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Приведите уравнения диссоциации по двум ступеням и составьте выражения $K_{\text{нест.}}$ для каждого комплекса.

2. Допишите реакции комплексообразования, назовите полученные продукты по системе Штока и Эвенса-Бассета:



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сформулируйте определение КС.
2. Как можно классифицировать КС?
3. Какова структура КС?
4. Дайте определения внешней и внутренней сферы.
5. Дайте определения понятиям «ион-комплексообразователь», «лиганды», «донор», «акцептор».
6. Что определяет к.ч.? От чего оно зависит?
7. Перечислите способы получения КС.
8. Какие химические свойства характерны для КС?
9. Чем объясняется устойчивость КС?
10. В чём различия названий КС по системе Штока и по системе Эвенса-Бассета?

ОБРАЗЦЫ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ ПО ТЕМЕ «Комплексные соединения»

Специальность: *медицинская биохимия*

1. Для каких семейств элементов характерно комплексообразование?
2. Изобразите расщепление d-подуровня центрального иона с позиций теории кристаллического поля (ТКП) и определите магнитные свойства комплексного иона: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
3. Определите величину и знак заряда комплексного иона: $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]$
4. Напишите уравнения диссоциации комплексного соединения и выразите константу нестойкости: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$
5. Напишите уравнение реакции образования комплексного соединения, назовите продукт:



Специальности: *медицинская биофизика и медицинская кибернетика*

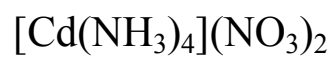
1. Дайте определение понятию "лиганды". Приведите их примеры.
2. Определите С.О. и к.ч. комплексообразователя в соединении



3. Напишите уравнение диссоциации комплексного соединения



4. Составьте выражение $K_{\text{нест.}}$ для комплексного иона в соединении



5. Допишите уравнение реакции и назовите продукт:



ТЕМА 6. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Мотивационное введение

Термодинамика – наука о взаимных превращениях энергии из одних видов в другие. Термодинамика является основой биоэнергетики, которая изучает превращение энергии в живых организмах. Тепловые эффекты химических реакций изучает *термохимия* – раздел химической термодинамики. Химическая термодинамика позволяет на основании расчётов термодинамических характеристик прогнозировать возможность проведения химической реакции в данных условиях и определять её тепловой эффект.

Цель занятия: изучить основные законы термодинамики, научиться по результатам расчетов термодинамических характеристик прогнозировать направление самопроизвольного протекания процесса в данных условиях и определять тепловой эффект реакции.

Целевые задачи:

1. Научиться рассчитывать тепловые эффекты процессов при стандартных условиях по следствию из закона Гесса.
2. Научиться вычислять изменение энергии Гиббса для различных процессов.
3. Научиться использовать ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 для прогнозирования принципиальной возможности протекания процесса.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Предмет термодинамики.
2. Понятие о биоэнергетике.
3. Определение системы. Классификация систем.
4. Параметры и функции состояния системы.
5. Понятие фазы. Изменение свойств системы при переходе из одной фазы в другую.
6. Понятия основных состояний системы: а) равновесное; б) стационарное; в) переходное; г) неравновесное.
7. Определение процесса.
8. Мера энергии: теплота и работа. Понятия и их различие.
9. Понятие внутренней энергии системы.
10. Определение энтальпии системы.
11. Первый закон термодинамики.

12. Энтальпия химической реакции в изобарном процессе.
13. Понятие о стандартных условиях.
14. Закон Гесса и следствие из него.
15. Понятие энтропии системы. Закон Больцмана.
16. Самопроизвольный (спонтанный) процесс.
17. Формулировка II закона термодинамики.
18. Термодинамические условия (критерии) самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические превращения всегда сопровождаются изменением энергии. Переход одних видов энергии в другие изучает **химическая термодинамика**. Объектом изучения энергетических эффектов в термодинамике является система. **Система** – тело или группа тел, отделенная от внешней среды реальной или воображаемой поверхностью раздела.

Различают следующие типы систем:

- 1) изолированная, в которой отсутствует обмен веществом и энергией с окружающей средой;
- 2) закрытая система – осуществляется обмен с окружающей средой только энергией, но не веществом;
- 3) открытая система – осуществляется обмен с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами (T , P , V , S и др.). Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути процесса, то такой параметр называется функцией состояния. К ним относятся: внутренняя энергия – U , энтальпия – H , энтропия – S , энергия Гиббса – G либо энергия Гельмгольца – F . *Внутренняя энергия* – это энергия всех видов взаимодействия частиц внутри системы. *Энтальпией* называют теплосодержание системы – это внутренняя энергия плюс работа против внешних сил (в основном, против давления). *Энтропия* – количественная мера беспорядка в системе, который самопроизвольно стремится к увеличению. Энтальпийный (энергетический) фактор самопроизвольно стремится к уменьшению, а энтропийный – к увеличению.

Сумма энтальпийного и энтропийного факторов называется *энергией Гиббса* или изобарно-изотермическим потенциалом.

При изохорных процессах вместо энергии Гиббса используют *энергию Гельмгольца* (изохорно-изотермический потенциал).

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Теплота (Q), подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии (U) и работу, направленную против внешних сил.
2. Все процессы в природе самопроизвольно идут с уменьшением термодинамического потенциала.
3. Вблизи абсолютного нуля энтропия идеального кристалла близка к нулю.

Для химической термодинамики важны только 1-й и 2-й законы.

Первый закон термодинамики.

Тепловой эффект реакции. Закон Гесса

Математическое выражение **первого закона** термодинамики:

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

Все процессы делятся на изохорные (V (объём) = const) и изобарные (p (давление) = const). Для *изобарного* процесса:

$\Delta V = V_2 - V_1$, где V_1 , V_2 – начальный и конечный объёмы (для газовой фазы).

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

Величину ($U + p \cdot V$) обозначают H и называют энтальпией.

Обозначим $(U_2 + p \cdot V_2) = H_2$; $(U_1 + p \cdot V_1) = H_1$; тогда получим, что $H_2 - H_1 = \Delta H$, то есть: $Q_p = \Delta H$.

ΔH – это **тепловой эффект реакции при изобарном процессе**, он равен изменению энтальпии системы.

Для *изохорного* процесса $\Delta V = 0$, тогда $Q_v = \Delta U$. Это – **тепловой эффект реакции при изохорном процессе**, он равен изменению внутренней энергии системы.

Закон Гесса: тепловой эффект реакции, протекающей при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$, зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути протекания процесса.

Следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ, с учетом количеств всех веществ (стехиометрических коэффициентов).

Теплота образования – та энергия, которая поглощается или выделяется при образовании 1 моль вещества из простых веществ в их устойчивом состоянии.

Значения теплот образования (ΔH°_{298}) берут из таблицы термодинамических функций состояния системы, рассчитанных при стандартных условиях.

Стандартные условия: $p = 1 \text{ атм.} = 101,3 \text{ кПа} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$

$$t = 25 \text{ C}^{\circ} \quad (T = 298 \text{ К})$$

$n = 1 \text{ моль}$ (для газа)

$n = 1 \text{ моль/кг}$ (для раствора).

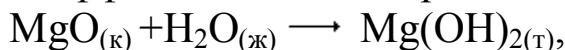
Правило знаков: знаки теплового эффекта Q и энтальпии ΔH противоположны, так как в термохимии тепловой эффект рассматривается относительно окружающей среды, а в термодинамике – относительно системы.

Экзотермическая реакция – выделение теплоты ($Q > 0$, $\Delta H < 0$);

эндотермическая реакция – поглощение теплоты ($Q < 0$, $\Delta H > 0$).

Пример расчёта теплового эффекта (энтальпии) химической реакции

Определите тепловой эффект химической реакции и укажите её тип:



если $\Delta H^{\circ} \text{Mg}(\text{OH})_2 = -924,66 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^{\circ} \text{MgO} = -601,49 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta H^{\circ} \text{H}_2\text{O} = -285,83 \text{ кДж/моль}$.

Решение:

$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ} \text{Mg}(\text{OH})_2 - (\Delta H^{\circ} \text{MgO} + \Delta H^{\circ} \text{H}_2\text{O}) = -924,66 - (-601,49 - 285,83) = -37,34 \text{ кДж/моль}$. Вывод: реакция экзотермическая.

Второй закон термодинамики

В химических реакциях частицы стремятся к уменьшению энергии и увеличению энтропии, которая связана с температурой. Стремление системы к уменьшению энергии и к увеличению энтропии описывается энергией Гиббса (G) или энергией Гельмгольца (F).

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) – это сумма противоположно направленных энтальпийного (энергетического) и энтропийного факторов.

Математическое выражение **второго закона термодинамики** для изобарных процессов ($p = \text{const}$):

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

Единицы измерения: G и H – кДж/моль; S – Дж/моль·К.

Для изохорных процессов ($V = \text{const}$) вместо энергии Гиббса используют энергию Гельмгольца (F) – изохорно-изотермический потенциал:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

Убыль энергии Гиббса или энергии Гельмгольца является критерием самопроизвольного протекания химических реакций:

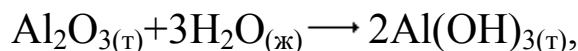
$\Delta G < 0$ – процесс возможен;

$\Delta G > 0$ – процесс невозможен;

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

Пример расчёта изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции

Определите стандартное изменение энергии Гиббса реакции и возможность её протекания:



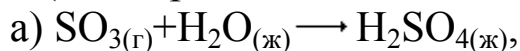
если $\Delta G^\circ \text{Al}(\text{OH})_3 = -1143,0$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 = -1583,33$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{H}_2\text{O} = -285,83$ кДж/моль.

Решение:

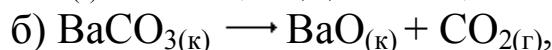
$\Delta G^\circ = -2 \cdot \Delta G^\circ \text{Al}(\text{OH})_3 - (-\Delta G^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \cdot \Delta G^\circ \text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (-1143,0) - (-1583,33 - 3 \cdot (-285,83)) = 9,05$ кДж/моль. Вывод: прямая реакция не пойдёт, т.к. $\Delta G > 0$, но обратный процесс идёт неглубоко, поэтому возможно смещение равновесия при изменении условий реакции.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте тепловой эффект (энтальпию) химических реакций и укажите их тип (экзотермическая или эндотермическая):

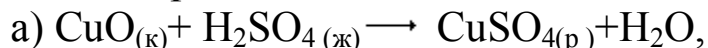


если $\Delta H^\circ \text{H}_2\text{O} = -237,23$ кДж/моль; $\Delta H^\circ \text{H}_2\text{SO}_4 = -813,99$ кДж/моль; $\Delta H^\circ \text{SO}_{3(\text{г})} = -395,8$ кДж/моль;

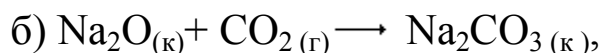


если $\Delta H^\circ \text{BaO} = -553,9$ кДж/моль; $\Delta H^\circ \text{CO}_2 = -110,599$ кДж/моль; $\Delta H^\circ \text{BaCO}_3 = -1217,1$ кДж/моль.

2. Определите стандартное изменение энергии Гиббса и возможность протекания реакций:



если $\Delta G^\circ \text{CuO} = -134,26$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{H}_2\text{SO}_4 = -690,14$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{CuSO}_4 = -661,79$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{H}_2\text{O} = -237,23$ кДж/моль.



если $\Delta G^\circ \text{Na}_2\text{O} = -379,26$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{CO}_2 = -394,37$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{Na}_2\text{CO}_3 = -1048,20$ кДж/моль.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие состояния системы относятся к основным?
2. Как называется изменение свойств системы во времени?
3. Что такое стационарное и неравновесное состояния и для каких систем они характерны?
4. Какими основными термодинамическими функциями характеризуется состояние системы?
5. Каково математическое выражение первого закона термодинамики и в чём его смысл?
6. Что такое внутренняя энергия и как она связана с энтальпией?
7. Как соотносятся знаки теплового эффекта и энтальпии реакции в изобарном процессе?
8. Где применяется следствие из закона Гесса?
9. Что характеризует энтропия системы?
10. Что характеризует величина энергии Гиббса химической реакции?
11. В чём отличие энергии Гиббса от энергии Гельмгольца?
12. Каковы термодинамические условия (критерии) самопроизвольного протекания изобарного процесса?
13. Какие реакции называются эндэргоническими, а какие – экзэргоническими? Приведите примеры.
14. Перечислите особенности химического равновесия для биологических систем. Какие параметры и термодинамические функции состояния биологической системы должны быть практически неизменными?
15. В чём смысл теоремы И.Р. Пригожина для неравновесных стационарных термодинамически открытых систем (применение термодинамики к живым системам)?
16. Что означает понятие гомеостаза?

ТЕМА 7. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Мотивационное введение

Термодинамика отвечает на вопрос о возможности осуществления процесса в данных условиях, но не дает ответа на вопрос о скорости его протекания. На этот вопрос отвечает химическая кинетика.

Я. Вант-Гофф (1884 г.) писал: "Скорость реакции была моей главной целью, непосредственно и рядом с ней – химическое равновесие. Ведь равновесие, с одной стороны, основывается на равенстве скоростей двух противоположных реакций, с другой стороны, на связи с термодинамикой".

Изучение кинетики химических и биохимических процессов позволяет установить механизмы реакций и прогнозировать изменение скорости и направление химических реакций.

Цель занятия: изучить на практике влияние различных факторов на скорость реакций. Научиться применять закон действующих масс и принцип Ле Шателье для прогнозирования изменения скорости и направления протекания реакции.

Целевые задачи:

1. Научиться производить расчеты и на практике управлять скоростью реакций в зависимости от концентрации реагирующих веществ (по закон действующих масс – ЗДМ), температуры (по правилу Вант-Гоффа) и присутствия катализатора.
2. В соответствии с принципом Ле Шателье научиться смещать равновесие реакции в заданном направлении.
3. Приобрести навыки в выполнении опытов, связанных с изменением скорости и направления химических реакций.
4. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Предмет химической кинетики.
2. Понятие о гомогенных и гетерогенных реакциях.
3. Определение скорости химической реакции.
4. Понятие о средней и истинной скорости реакции.
5. Понятие об элементарном акте реакции.
6. Классификация реакций.

7. Факторы, влияющие на скорость реакции.
8. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.
9. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции (ЗДМ для прямоидущих простых гомогенных реакций).
10. Физический смысл константы скорости.
11. Формулировка ЗДМ для обратимых химических реакций.
12. Физический смысл константы равновесия.
13. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа.
14. Границы применимости правила Вант-Гоффа.
15. Пределы изменения температурного коэффициента в химических реакциях и в биохимических реакциях в живом организме.
16. Понятие о теории активных столкновений.
17. Понятие об энергии активации.
18. Факторы, от которых зависит энергия активации реакции.
19. Уравнение Аррениуса для скорости химических реакций.
20. Понятие о катализе и катализаторах. Виды катализа. Сущность действия катализатора.
21. Принцип Ле Шателье.
22. Влияние катализатора на смещение химического равновесия.
23. Разница энергетических профилей некаталитической и каталитической химических реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Учение о скорости и механизме химических реакций называется **химической кинетикой**.

Скорость химической реакции – это изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени в единице объема – для гомогенной системы или на единице площади поверхности раздела фаз – для гетерогенной системы.

Средняя скорость ($V_{\text{ср}}$) – это изменение концентрации (C) реагирующих веществ за определенный отрезок времени (t):

$$V_{\text{ср.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

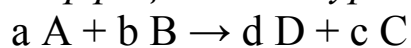
$$\text{где } \Delta C = C_2 - C_1, \Delta t = t_2 - t_1.$$

Истинная (мгновенная) скорость ($V_{\text{ист.}}$) – изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени:

$$V_{\text{ист.}} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: от природы реагентов, от их концентрации, давления (для газов), температуры, площади поверхности твёрдой фазы и катализатора.

Основным законом химической кинетики является **закон действующих масс (ЗДМ)** для *необратимых* реакций: *скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ жидкой или газовой фазы, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.*



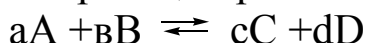
$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

где C – молярная концентрация реагентов, k – константа скорости.

Для веществ в твердой фазе скорость химической реакции зависит от площади поверхности, которая учтена в величине константы скорости, определяемой для каждой реакции экспериментально. Физический смысл константы скорости (k): это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице.

Для *обратимых* реакций **ЗДМ** формулируется следующим образом: *отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакций к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях их коэффициентов (для жидкой или газовой фазы) – величина постоянная для данной температуры, которая называется константой химического равновесия ($K_{равн}$).*

Химическое равновесие – такое состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций равны:



$$V_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad V_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$V_1 = V_2, \text{ отсюда, } \frac{k_1}{k_2} = K_{равн} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Физический смысл $K_{равн}$ – это отношение констант скоростей прямой и обратной реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры для невысоких температур подчиняется правилу **Вант-Гоффа** (1884 г.): *скорость реакции при увеличении температуры (T) на каждые 10 градусов возрастает в 2-4 раза (γ):*

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где V_{T_2} и V_{T_1} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ;

γ – температурный коэффициент, определяется экспериментально.

При высоких температурах экспериментально определяемая скорость оказывается гораздо ниже скорости, рассчитанной по правилу Вант-Гоффа. Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается **уравнением Аррениуса** (в теории активных столкновений):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \text{ где:}$$

k – константа скорости реакции;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

T – абсолютная температура;

A – предэкспоненциальный множитель (предельное значение константы скорости, если считать, что $E_a = 0$);

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ – универсальная газовая постоянная.

Энергия активации – это избыточная, по отношению к средней, энергия молекул, которая делает их активными, и при столкновении они сразу дают продукт реакции. Для каждой реакции существует своя энергия активации, которая называется *энергетическим барьером реакции*. Чем больше энергия активации, тем больше скорость зависит от температуры, чем меньше – тем меньше эта зависимость. Энергия активации считается низкой, если она меньше 40 кДж/моль, высокой – если больше 120 кДж/моль.

Для обратимых химических реакций, которые всегда приводят к состоянию химического равновесия, смещение равновесия подчиняется **принципу Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в химическом равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, давление (для газов) или температуру), то равновесие сместится в сторону той реакции, при которой это воздействие уменьшится.*

Если реакция экзотермическая и установилось равновесие, то при увеличении температуры в системе пойдет эндотермическая реакция. Для систем, находящихся в газовой фазе, при увеличении давления равновесие сместится в сторону реакции с меньшим объемом. При повышении концентрации продуктов равновесие

сместится в сторону исходных веществ, а при понижении концентрации – в сторону продуктов.

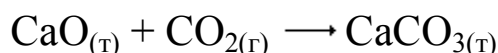
Скорость реакции очень сильно зависит от катализатора.

Катализатор – вещество, которое не расходуется в процессе реакции, но участвует в промежуточных стадиях, изменяя скорость реакции. Он изменяет путь реакции, т.е. её механизм, и снижает энергию активации (энергетический барьер) реакции. Для обратимых реакций *катализатор не смещает равновесие*, а только ускоряет его достижение.

Катализ, при котором скорость реакции возрастает, называется *положительным*, а катализ, при котором скорость уменьшается, называется *отрицательным* (ингибирование). Катализатор, снижающий скорость реакции, называется *ингибитором*. Катализ с участием ферментов (биологических катализаторов) называется *ферментативным*.

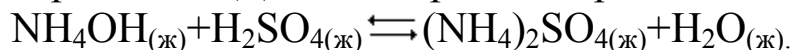
Примеры решения задач:

1. Напишите выражение для скорости прямой (необратимой) реакции:



Решение: выразим ЗДМ для необратимой реакции: $V = k \cdot C(\text{CO}_2)$. Твёрдая фаза в данное выражение не входит, т.к. её концентрация постоянна, а реакция происходит на поверхности.

2. Запишите выражение ЗДМ для обратимой реакции:



Решение:



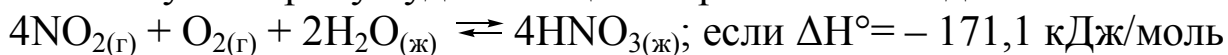
ЗДМ для обратимых реакций:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

3. Как изменится скорость реакции при повышении температуры с 20 до 60 градусов, если температурный коэффициент скорости равен 3?

Решение: по правилу Вант-Гоффа: $\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{\frac{60 - 20}{10}} = 3^{\frac{40}{10}} = 3^4 = 81$

4. В какую сторону будет смещаться равновесие в данной системе:



при следующих условиях: а) при уменьшении давления; б) при увеличении давления; в) при увеличении температуры; г) при уменьшении температуры?

Решение:

а) при уменьшении давления – в сторону большего объёма, значит, влево, т.к. исходных веществ – 5 объёмов газов, а продукт (HNO_3) не является газом;

б) при увеличении давления – в сторону меньшего объёма, значит, вправо, в сторону продукта реакции;

в) при увеличении температуры – в сторону эндотермической реакции, то есть влево, в сторону исходных веществ;

г) при уменьшении температуры – в сторону экзотермической реакции, то есть вправо, в сторону продукта реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОПЫТ 1. Влияние концентрации исходных веществ на скорость реакции

В основе опыта лежит реакция:



Далее кислота разлагается: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

О конце реакции судят по появлению устойчивой «белесой» мути (осадка свободной серы).

Методика. В трех пробирках задайте различную концентрацию исходному раствору соли путем его разбавления водой (см. таблицу). Затем поочередно в каждую пробирку прилейте раствор серной кислоты и зафиксируйте время реакции. Далее вычислите относительную (условную) скорость реакции по формуле:

$$\text{скорость} = \frac{1}{\text{время реакции (с)}}$$

Результаты занесите в таблицу:

№ опыта	Объём раствора соли, капли	Объём воды, капли	Объём раствора H_2SO_4 , капли	Время реакции (с)	Условная скорость реакции
1	5	10	2		
2	10	5	2		
3	15	–	2		

Затем, приняв для простоты концентрацию соли в первом опыте за единицу, постройте график, откладывая по оси абсцисс концентрацию соли, а по оси ординат – условную скорость реакции. Сделайте вывод о влиянии концентрации исходных веществ на скорость реакции.

ОПЫТ 2. Влияние температуры на скорость реакции

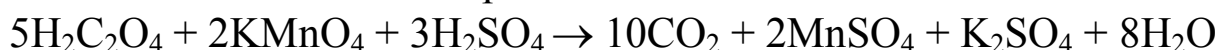
В основе опыта лежит та же реакция, что и в опыте 1. Концентрация соли везде остаётся неизменной, количество приливаемой кислоты тоже, а температура опыта изменяется. Температура реакционной смеси поддерживается с помощью водяной бани. Измерьте время протекания реакции при различной температуре; рассчитайте условные скорости реакции по формуле из опыта 1 и сравните эти значения: температурный коэффициент данной реакции примерно равен 2.

Результаты занесите в таблицу:

№ опыта	Объём раствора соли, капли	Объём воды, капли	Объём раствора H ₂ SO ₄ , капли	Температура, °С	Время реакции (с)	Условная скорость реакции
1	5	10	2	20		
2	5	10	2	30		
3	5	10	2	40		

ОПЫТ 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции

В основе опыта лежит реакция:



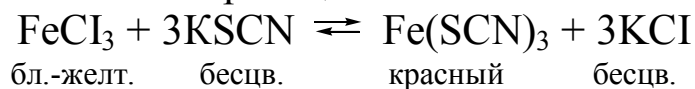
О конце реакции судят по полному обесцвечиванию раствора калий перманганата.

Методика. Поместите в 2 пробирки по 5 капель раствора щавелевой кислоты, добавьте в каждую по 2 капли разбавленной серной кислоты, а в 1-ю пробирку – 1 микрошпатель сухой соли MnSO₄ в качестве катализатора. Затем добавьте в обе пробирки по 1-2 капли раствора калий перманганата.

Отметьте различную скорость обесцвечивания растворов и сделайте вывод о влиянии катализатора и природе катализа (положительный или отрицательный).

Опыт 4. Влияние изменения концентраций веществ на смещение химического равновесия

В основе опыта лежит реакция:



Методика. В мерной пробирке смешайте по 1 мл растворов FeCl_3 и KSCN , разбавьте дистиллированной водой до 10 мл. Полученный раствор разлейте в 4 пробирки и добавьте:
в 1-ю – 10 капель концентрированного раствора FeCl_3 ;
во 2-ю – 10 капель концентрированного раствора KSCN ;
в 3-ю – 1 микрошпатель сухой соли KCl ;
4-я пробирка – раствор сравнения.

Руководствуясь визуальными наблюдениями, сделайте вывод, что в пробирках (1) и (2) равновесие смещается вправо, а в пробирке (3) – влево, что соответствует принципу Ле Шателье.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

- Сформулируйте второй закон термодинамики.
- Рассчитайте тепловой эффект реакции:
 $\text{Fe}^{3+}_{(p)} + \text{OH}^-_{(p)} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, если:
 $\Delta H^\circ \text{Fe}^{3+}_{(p)} = -46,39$ кДж/моль; $\Delta H^\circ \text{OH}^-_{(p)} = -230,19$ кДж/моль;
 $\Delta H^\circ \text{Fe}(\text{OH})_3 = -827,4$ кДж/моль.
- Пойдет ли реакция при стандартных условиях:
а) $\text{ZnSO}_{4(т)} \longrightarrow \text{ZnO}_{(т)} + \text{SO}_{3(г)}$, если:
 $\Delta G^\circ \text{ZnSO}_4 = -870,704$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{ZnO} = -320,88$ кДж/моль;
 $\Delta G^\circ \text{SO}_{3(г)} = -374,41$ кДж/моль.
б) $\text{MgO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$; если:
 $\Delta G^\circ \text{MgO} = -569,82$ кДж/моль; $\Delta G^\circ \text{H}_2\text{O} = -237,404$ кДж/моль;
 $\Delta G^\circ \text{Mg}(\text{OH})_2 = -834,249$ кДж/моль.
- Запишите выражение ЗДМ для обратимой реакции:
а) $\text{N}_2\text{O}_{3(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5$
б) $\text{P}_{(т)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(т)}$
- Запишите выражение ЗДМ для необратимой реакции:
 $\text{Cr}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_{3(т)}$
- В какую сторону сместится равновесие при уменьшении давления и увеличении температуры для каждой реакции:
а) $2\text{NO}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$; $\Delta H^\circ < 0$
б) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$; $\Delta H^\circ > 0$

7. Какой будет энтальпия (ΔH°) реакции синтеза аммиака, если её тепловой эффект (Q) равен + 46 кДж/моль?

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

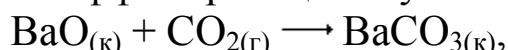
1. Как называется учение о скорости и механизме химических реакций?
2. Как называется изменение концентраций реагентов во времени?
3. Какие реакции называются обратимыми, а какие необратимыми?
4. Как влияют на скорость реакции концентрации реагирующих веществ в твёрдой, жидкой и газовой фазах?
5. Как математически выражается ЗДМ для прямоидущих простых гомогенных реакций?
6. Какие реакции приводят к наступлению химического равновесия?
7. Как принцип Ле Шателье объясняет смещение химического равновесия?
8. Как математически выражается ЗДМ для обратимых по направлению химических реакций?
9. Как математически выражается правило Вант-Гоффа? Каковы границы его применения?
10. Какое уравнение более точно описывает зависимость скорости реакции от температуры?
11. Что называется энергией активации? От каких факторов она зависит?
12. Как влияет катализатор на скорость химической реакции? В чём заключается механизм его действия?
13. Влияет ли катализатор на смещение химического равновесия?

ОБРАЗЦЫ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ

ПО ТЕМЕ «Элементы химической термодинамики. Элементы химической кинетики»

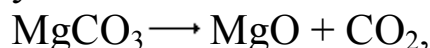
Специальность: *медицинская биохимия*

1. Дайте определение «энтропии».
2. Определите тепловой эффект реакции и укажите её тип:



если $\Delta H^\circ(\text{BaO}) = - 553,9 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = - 110,599 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta H^\circ(\text{BaCO}_3) = - 1217,1 \text{ кДж/моль}$.

3. Определите стандартное изменение энергии Гиббса и направление реакции в стандартных условиях:



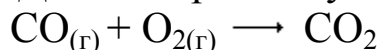
если $\Delta G^\circ(\text{MgCO}_3) = -1033,2$ кДж/моль; $\Delta G^\circ(\text{MgO}) = -569,6$ кДж/моль;
 $\Delta G^\circ(\text{CO}_2) = -394,4$ кДж/моль.

4. В какую сторону сместится равновесие реакции:

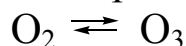


при уменьшении температуры?

5. Запишите выражение ЗДМ для прямоидущей реакции:



6. Напишите выражение константы равновесия для реакции:



Специальности: медицинская биофизика и медицинская кибернетика

1. От каких факторов зависит скорость реакции?

2. В какую сторону сместится равновесие реакции:



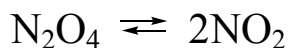
при понижении температуры?

3. В какую сторону сместится равновесие реакции:

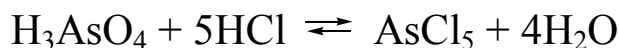


при повышении давления?

4. Запишите выражение ЗДМ для реакции:



5. Напишите выражение константы равновесия для реакции:



ТЕМА 8. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Мотивационное введение

С 1979 г. в нашей стране введен в действие стандарт СТ СЭВ 1052-78, согласно которому применяется 7 основных единиц Международной системы единиц СИ: метр, килограмм, моль, секунда, кельвин, ампер, кандела. Единица, в целое число раз большая или меньшая системной единицы, является кратной или дольной единицей (например, грамм). В курсе химии используются масса, объем, количество вещества, эквивалент, молярная концентрация и др. физические величины. Важнейшей из них является количество вещества.

Применение способов выражения концентрации растворов в единой и соразмерной системе единиц СИ необходимо для взаимопонимания химиков и провизоров, а также лаборантов, врачей, лиц, занимающихся научно-исследовательской работой, и часто используется ими в профессиональной деятельности.

Цель занятия: изучить способы выражения концентрации растворов в соответствии с системой единиц СИ.

Целевые задачи:

1. Повторить основные понятия (количество вещества, молярная масса, эквивалент) и способы выражения концентрации растворов – массовую долю и молярную концентрацию.
2. Изучить новые понятия – фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента, количество вещества эквивалента – и новые способы выражения концентрации растворов – молярная концентрация эквивалента, титр, молярная концентрация и молярная (мольная) доля.
3. Рассмотреть взаимосвязь между разными способами выражения концентрации растворов.
4. Изучить следствие из закона эквивалентов.
5. Научиться решать задачи с использованием концентраций растворов.
6. Закрепить уровень усвоения материала путем тестированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Определения, математические выражения и размерности следующих понятий: количество вещества, молярная масса, эквивалент.
2. Концентрация раствора и способы её выражения.
3. Массовая доля, её обозначение и единицы её измерения.
4. Молярная концентрация» и единица её измерения.
5. Вывод из формулы молярной концентрации вспомогательной формулы для расчёта массы вещества.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Количество вещества системы, n или ν – размерная физическая величина (единица измерения в моль). Моль – масса вещества, содержащая в своем составе $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др. частиц).

Примеры: $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 8$ ммоль; $n(\text{NaCl}) = 4$ кмоль;
 $n(\text{Ag}^+) = 2$ моль.

Молярная масса, M (измеряется в г/моль) – масса одного моль вещества X .

$$M(x) = \frac{m(x)}{n(x)} \quad (1)$$

Примеры: $M(\text{Mg}) = 24,3$ г/моль; $M(\text{O}_2) = 32,0$ г/моль;
 $M(\text{NaCl}) = 58,5$ г/моль.

Эквивалент – реальная или условная частица вещества X , соответствующая одному иону водорода в реакциях без изменения степеней окисления элементов (кислотно-основных) или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Фактор эквивалентности, $f_{\text{экв}(x)}$ или $\frac{1}{z}(x)$ – число, показывающее, какая доля частицы вещества X соответствует одному иону водорода в реакции без изменения степеней окисления элементов или одному электрону в ОВР. Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрии данной реакции.

$f_{\text{экв}(x)} = \frac{1}{z}(x)$ – безразмерная величина.

Примеры: $f_{\text{экв}(\text{HCl})} = 1$; $f_{\text{экв}(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = \frac{1}{2}$; $f_{\text{экв}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1}{2}$;

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaHCO}_3) = 1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6};$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)_{\text{(кисл.среда)}} = \frac{1}{5}; \quad (\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}).$$

Молярная масса эквивалента вещества X (измеряется в г/моль) – масса одного моль эквивалента вещества.

$$M\left(\frac{1}{z} \text{X}\right) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{X}) \quad (2)$$

Примеры: $M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль;

$M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{(кисл.среда)}} = 49$ г/моль;

$(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}).$

Количество вещества эквивалента, n ($f_{\text{ЭКВ}(\text{X})}$) – количество вещества (измеряется в моль), в котором частицами являются эквиваленты.

$$n\left(\frac{1}{z} \text{X}\right) = \frac{m(\text{X})}{M\left(\frac{1}{z} \text{X}\right)} \quad (3)$$

Концентрация – содержание вещества в единице объема или массы системы (раствора).

Способы выражения концентрации растворов

I. Массовая доля, W или W% (процентная концентрация) показывает отношение массы данного компонента X, содержащегося в системе, к общей массе этой системы (раствора). W может быть выражена в долях от единицы и в процентах.

$$W = \frac{m(\text{X})}{m(\text{p-ра})}; \quad W(\%) = \frac{m(\text{X})}{m(\text{p-ра})} \cdot 100\% \quad (4)$$

Пример: 2%-й раствор любого вещества означает, что в 100 г раствора содержится 2 г этого вещества.

II. Молярная концентрация (молярность), C(x) – показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

$$C(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot V} \quad (\text{моль/л}) \quad (5)$$

Пример: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л. Это означает, что в 1 л раствора H_2SO_4 содержится 0,1 моль вещества; такой раствор называется децимолярным.

Из формулы (5) легко вывести формулу для расчета массы вещества:

$$m(\text{X}) = C(\text{X}) \cdot M(\text{X}) \cdot V \quad (\text{г}) \quad (6)$$

Здесь C(x) измеряется в моль/л, M(x) – в г/моль, а V – в л.

III. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация или нормальность), $C(\frac{1}{z}x)$ или $C(f_{\text{ЭКВ}(x)}X)$ – показывает отношение количества вещества эквивалента в растворе к объёму этого раствора (в л).

$$C(\frac{1}{z}x) = \frac{n(\frac{1}{z}x)}{V} = \frac{m(x)}{M(\frac{1}{z}x) \cdot V} \quad (\text{моль/л}) \quad (7)$$

Пример: $C_{(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,1$ моль/л. Это означает, что в 1 л раствора содержится 0,1 моль эквивалента H_2SO_4 ; такой раствор называется децинормальным (0,1 н).

Из формулы (7) выводится формула для расчета массы вещества:

$$m(x) = C(\frac{1}{z}x) \cdot V \cdot M(\frac{1}{z}x) \quad (\text{г}), \quad (8)$$

где V измеряется в л.

IV. Титр раствора, t или T показывает массу вещества, содержащегося в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m(x)}{V} \quad (\text{г/мл}) \quad (9)$$

Отсюда, $m(x) = T \cdot V$ (г) (10)

V. Молярная концентрация (молярность), B – количество растворенного вещества в моль, содержащегося в 1 кг растворителя.

$$B = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad (\text{моль/кг}) \quad (11)$$

VI. Молярная (молярная) доля – отношение количества вещества определенного компонента, содержащегося в растворе, к общему количеству всех веществ в растворе. Это безразмерная величина.

$$\text{Молярная доля} = \frac{n(x)}{\sum n} \quad (12)$$

Вспомогательные формулы перехода от одних способов выражения концентрации к другим

1. *Связь между $C(x)$ и $C(\frac{1}{z}x)$*

Приравняем выражения для $m(x)$ через $C(x)$ и $C(\frac{1}{z}x)$:

$$C(x) \cdot V \cdot M(x) = C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right)$$

Сократим V и подставим $M(x)$ по формуле (5):

$$C(x) \cdot M(x) = C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot \frac{1}{z} \cdot M(x)$$

После сокращения $M(x)$ получим: $C(x) = C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot \frac{1}{z}$ (13)

или $C\left(\frac{1}{z}x\right) = C(x) \cdot z$ (14)

2. Связь между T и $C(x)$

$$T = \frac{m(x)}{V} = \frac{C(x) \cdot V_{\text{мл}} \cdot M(x)}{V_{\text{мл}} \cdot 1000} = \frac{C(x) \cdot M(x)}{1000}$$

$$T = \frac{C(x) \cdot M(x)}{1000} \text{ (Г/МЛ)} \quad (15)$$

3. Связь между T и $C\left(\frac{1}{z}x\right)$

$$T = \frac{m(x)}{V_{\text{мл}}} = \frac{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_{\text{мл}} \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right)}{V_{\text{мл}} \cdot 1000} = \frac{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right)}{1000}$$

$$T = \frac{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right)}{1000} \text{ (Г/МЛ)} \quad (16)$$

4. Связь между $C(x)$ и $W\%$

$$C(x) = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V} = \frac{m_{(\text{p-ра})} \cdot W\%}{100\% \cdot M(x) \cdot V_{\text{л}}} = \frac{V_{\text{мл}} \cdot \rho \cdot W\% \cdot 1000}{100\% \cdot M(x) \cdot V_{\text{мл}}} = \frac{\rho \cdot W\% \cdot 10}{M(x)}$$

$$C(x) = \frac{\rho \cdot W\% \cdot 10}{M(x)} \text{ (МОЛЬ/Л)} \quad (17)$$

5. Связь между $C\left(\frac{1}{z}x\right)$ и $W\%$

$$C\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{m(x)}{M\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V} = \frac{m_{(\text{p-ра})} \cdot W\%}{100\% \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_{\text{л}}} = \frac{V_{\text{мл}} \cdot \rho \cdot W\% \cdot 1000}{100\% \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_{\text{мл}}} = \frac{\rho \cdot W\% \cdot 10}{M\left(\frac{1}{z}x\right)}$$

$$C\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{\rho \cdot W\% \cdot 10}{M\left(\frac{1}{z}x\right)} \text{ (МОЛЬ/Л)} \quad (18)$$

6. Связь между T и $W\%$

$$T = \frac{m(x)}{V} = \frac{V_{\text{мл}} \cdot \rho \cdot W\%}{V_{\text{мл}} \cdot 100\%} = \frac{\rho \cdot W(\%)}{100\%}$$
$$T = \frac{\rho \cdot W(\%)}{100\%} \text{ (г/мл)} \quad (19)$$

Часто при решении задач используют следствие из закона эквивалентов.

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют между собой в количествах, прямо пропорциональных их химическим эквивалентам.

Следствие из закона эквивалентов: произведение молярной концентрации эквивалента вещества на объём его раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ.

$$C\left(\frac{1}{z_1} x_1\right) \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z_2} x_2\right) \cdot V_2, \quad (20)$$

где $C\frac{1}{z_1}x_1$ и $C\frac{1}{z_2}x_2$ – молярные концентрации эквивалентов двух реагирующих веществ, V_1 и V_2 – объёмы их растворов.

Формулу, аналогичную формуле (20), можно применять для решения задач на разбавление раствора одного вещества. Так, например, имеется раствор с объёмом V_1 и концентрацией $C\left(\frac{1}{z}x\right)_1$. Чтобы получить из этого раствора раствор с молярной концентрацией эквивалента $C\left(\frac{1}{z}x\right)_2$, нужно разбавить его водой до V_2 . Так как масса вещества в обоих случаях одинакова, то:

$$C\left(\frac{1}{z}x\right)_1 \cdot V_1 \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right) = C\left(\frac{1}{z}x\right)_2 \cdot V_2 \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right).$$

Отсюда
$$C\left(\frac{1}{z}x\right)_1 \cdot V_1 = C\left(\frac{1}{z}x\right)_2 \cdot V_2 \quad (21)$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Задача № 1. Рассчитайте массу КОН, необходимую для приготовления 200 г раствора с массовой долей 0,05 (5 %).

Ответ: 10 г.

Задача № 2. Сколько граммов Na_2CO_3 нужно взять для приготовления 1,5 л раствора с $W(\%) = 15\%$ и $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$?

Ответ: 247,5 г.

Задача № 3. Слили 150 г раствора NaOH с $W(\%) = 10 \%$ и 0,5 л раствора NaOH с $W(\%) = 25 \%$ и $\rho = 1,27$ г/мл. Вычислите $W(\%)$ полученного раствора.

Ответ: 22,13 %.

Задача № 4. Сколько граммов Na_2CO_3 необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,2 моль/л?

Ответ: 4,24 г.

Задача № 5. Сколько граммов натрий карбоната содержится в 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л?

Ответ: 2,12 г.

Задача № 6. Разовая доза приема кальций глюконата 0,5 г. Каким условно может стать титр этого препарата в крови после одного приема (объем крови человека в среднем равен 5 л)?

Ответ: $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Задача № 7. 6 г мочевины растворили в 200 мл воды. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора. $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60$ г/моль.

Ответ: 0,5 моль/кг.

Задача № 8. В 45 г воды растворено 6,84 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Вычислите молярные доли сахара и воды.

Ответ: 0,0079 и 0,099.

Задача № 9. Сколько мл раствора Na_2CO_3 с $C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,13$ моль/л нужно взять для нейтрализации 10 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л?

Ответ: 15,4 мл.

Задача № 10. Какой объем раствора CaCl_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л можно получить из 100 мл раствора с $C(1/2 \text{CaCl}_2) = 1$ моль/л?

Ответ: 2 л.

Задача № 11. Сколько граммов антисептического средства калий перманганата нужно взять для приготовления 1,5 л раствора для промывания ран с $W\% = 0,1 \%$ и $\rho = 1,05$ г/см³?

Ответ: 1,58 г.

Задача № 12. Рассчитайте массу питьевой соды NaHCO_3 для приема внутрь, необходимую для нейтрализации находящейся в желудке соляной кислоты, если объем ее раствора 50 мл и молярная концентрация эквивалента 0,1 моль/л.

Ответ: 0,42 г.

Задача № 13. (Связь различных способов выражения концентрации растворов).

Вычислите титр, молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, если этот раствор имеет $W\% = 16\%$ и $\rho = 1,11$ г/мл.

Ответ: 0,18 г/мл; 1,8 моль/л; 3,6 моль/л.

Задача № 14. (На разбавление растворов).

Сколько граммов воды нужно добавить к 1 л раствора глюконата кальция ($\rho = 1,21$ г/мл; $W\% = 20\%$), чтобы получить раствор с массовой долей 15 %?

Ответ: 403,3 г.

Задача № 15. (На укрепление растворов).

Сколько граммов NaCl нужно добавить к 500 мл физиологического раствора ($W\% = 0,9\%$; $\rho = 1$ г/см³), чтобы получить раствор с массовой долей 5 %?

Ответ: 21,6 г.

Задача № 16. (На приготовление растворов).

Рассчитайте объем 96%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл), необходимый для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/л.

Ответ: 7 мл.

Задача № 17. 1,0 г технической щавелевой кислоты растворен в мерной колбе на 100 мл. На нейтрализацию 4 мл полученного раствора затрачено 6 мл раствора калий гидроксида с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Определите $S(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, T , $W(\%)$ и $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ в образце.

Ответ: 0,15 моль/л; 67 %.

ЗАДАЧИ ДЛЯ ДОМАШНЕЙ РАБОТЫ

1. Найдите $W(\%)$ раствора, содержащего в 280 г воды 40 г глюкозы.

Ответ: 12,5 %.

2. В 1 кг воды растворено 66,6 г КОН. Плотность раствора 1,0395 г/мл. Вычислите $W\%$, $S(\text{KOH})$ и титр раствора.

Ответ: 6,2 %; 1,151 моль/л; 0,065 г/мл.

3. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ надо взять для растворения в 800 г воды, чтобы получить 10 %-ый раствор буры?

Ответ: 186,9 г.

4. Сколько мл HCl ($\rho = 1,07$ г/мл, $W\% = 14,4\%$) и воды необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

Ответ: 4,7 мл.

5. Содержание ионов натрия в крови составляет 0,5%. Каким будет титр ионов натрия, если плотность крови 1,06 г/см³?

Ответ: 0,0053 г/мл.

6. Сколько мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,12 моль/л требуется для нейтрализации 0,2 г химически чистой соды?

Ответ: 31,45 мл.

7. На нейтрализацию раствора фосфорной кислоты расходуется 10 мл раствора NaOH, титр которого 0,0265 г/мл. Найдите массу H₃PO₄.

Ответ: 0,216 г.

8. Вычислите $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$, $C \text{ H}_2\text{SO}_4$ и T, если $W\% (\text{H}_2\text{SO}_4) = 36\%$ и $\rho = 1,27$ г/мл.

Ответ: 9,32 моль/л; 4,66 моль/л; 0,457 г/мл.

9. Сколько граммов CaCl₂ нужно прибавить к 0,4 кг раствора с $W\% = 25\%$, чтобы получить раствор с массовой долей 40%?

Ответ: 100 г.

10. Сколько воды нужно добавить к 200 мл 5%-го раствора глюкозы ($\rho = 1,1$ г/мл), чтобы получить раствор с массовой долей 3%?

Ответ: 146 г (мл).

11. Титр раствора H₃PO₄ равен 0,004 г/мл. Вычислите W (%), C(x) и $C(\frac{1}{z}x)$ этого раствора, если $\rho_{\text{р-ра}} = 1,15$ г/мл.

Ответ: 0,35%; 0,04 моль/л; 0,12 моль/л.

12. Больному ввели внутривенно 10 мл 10%-го раствора кальция хлорида (плотность 1,2 г/см³). Какой условно станет молярная концентрация этой соли в крови после одной инъекции (объем крови равен 5 л)?

Ответ: 0,0022 моль/л.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что показывает фактор эквивалентности веществ, участвующих:
а) в кислотно-основной реакции; б) в ОВР?
2. Чем отличается молярная масса от молярной массы эквивалента?
3. Что означает децинормальный раствор?

4. *Титр* и *плотность* могут быть выражены в одних единицах – г/мл, но это разные понятия. В чём заключается их отличие?
5. Чем *моляльная* концентрация отличается от *молярной*?
6. Запишите все формулы взаимосвязи между разными способами выражения концентрации растворов (вспомогательные формулы перехода от одних способов выражения концентрации растворов к другим) и выразите из формул (15) и (16) – $C(x)$ и $C(\frac{1}{z}x)$ соответственно, а из формул (17), (18) и (19) – $W(\%)$.

**ОБРАЗЕЦ ТЕСТИРОВАННОГО КОНТРОЛЯ
ПО ТЕМЕ «Способы выражения концентрации растворов»
Специальности: *медицинская биохимия, медицинская биофизика и медицинская кибернетика***

1. Для послабляющего эффекта необходимо выпить в течение суток 0,5 л 5%-го раствора магнeзии. Рассчитайте массу $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, необходимую для приготовления этого раствора ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$).

Ответы: а) 12,6 г б) 36,4 г в) 54,3 г

2. Рассчитайте объем 70%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,42 \text{ г/мл}$), необходимого для приготовления 1,5 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Ответы: а) 5,2 мл б) 7,6 мл в) 9,5 мл

3. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора калий хлорида, применяемого при гипокалиемии ($W\% = 10\%$, $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$).

Ответы: а) 1,48 моль/л б) 2,16 моль/л в) 4,32 моль/л
 0,11 г/мл 0,018 г/мл 0,46 г/мл

Правильные ответы: 1) в; 2) в; 3) а.

ТЕМА 9. РАСТВОРЫ. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ. ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

для студентов специальности: *медицинская биохимия*

Мотивационное введение

Растворы представляют особый интерес для биологии и медицины, поскольку важнейшие биосистемы организма являются водными растворами солей, белков, углеводов и липидов.

Образование растворов разного типа – процесс физико-химический, сопровождается тепловыми эффектами и взаимодействием частиц растворителя с растворённым веществом. Характер таких взаимодействий рассматривают различные теории растворов.

Цель занятия: изучить особенности растворимости твёрдых веществ и газов, тепловые эффекты растворения и количественные закономерности, а также важнейшие теории растворов. Научиться объяснять взаимодействия в растворах с позиций разных теорий.

Целевые задачи:

1. Изучить классификацию растворов.
2. Рассмотреть процессы растворения твёрдых веществ и газов, законы Генри и Сеченова.
3. Изучить важнейшие теории растворов: Менделеева-Каблукова-Кистяковского; Аррениуса, Дебая-Гюккеля, Бренстеда-Лоури, Пирсона. Определить специфику их применения для конкретных растворов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Понятие о растворе, растворителе, растворённом веществе.
2. Классификация растворов.
3. Растворимость и её количественные характеристики.
4. Растворимость твердых веществ и газов с позиций физико-химических взаимодействий.
5. Интегральная энтальпия (теплота) растворения.
6. Законы Генри и Сеченова для растворимости газов, их значение для жизнедеятельности организма.
7. Важнейшие теории растворов.
8. Теория Менделеева-Каблукова-Кистяковского.
9. Основные положения теории электролитической диссоциации С. Аррениуса.

10. Основные положения теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля.
11. Понятия: «активность», «коэффициент активности», «ионная сила раствора».
12. Математическая связь ионной силы раствора с коэффициентом активности иона.
13. Основные положения теории Бренстеда-Лоури.
14. Сущность конкуренции за протон в растворах кислот, солей, гидроксидов.
12. Теория Льюиса. Апротонные взаимодействия.
13. Теория жёстких и мягких кислот и оснований (ТЖМКО) Пирсона. Универсальность этой теории.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раствор – это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, один из которых – растворитель, а другой – растворённое вещество.

Растворителем считают компонент, который при образовании раствора не изменяет своего агрегатного состояния. Наиболее общей классификацией растворов является деление их по агрегатному состоянию на твёрдые (порошки, сплавы), газообразные (воздух, природный газ) и жидкие. Важнейшее значение для биологии и медицины представляют жидкие растворы, в частности, водные. Все биожидкости организма являются водными растворами: кровь, лимфа, моча, тканевая жидкость, слюна, желудочный сок и т.д.

Растворимость – это способность вещества переходить в раствор в данном растворителе при данной температуре. Количественно растворимость вещества при данной температуре выражается концентрацией насыщенного раствора (измеряется в моль/л или г/л) или коэффициентом растворимости (масса растворённого вещества в 100 граммах растворителя).

Растворимость зависит от природы вещества, растворителя, температуры и давления (для газов). Вещества с ионной или ковалентной полярной связью лучше растворяются в полярных растворителях, а вещества с неполярной или малополярной связью – в неполярных или малополярных растворителях (принцип подобия). Тепловой эффект растворения *твёрдых веществ* складывается из энергии, затраченной на разрушение кристаллической решётки (для

кристаллических веществ), диффузию частиц вещества по объёму растворителя и энергии гидратации (или сольватации). Интегральная энтальпия (тепловой эффект) растворения может быть как эндотермической, так и экзотермической.

При растворении *газов* энтропия уменьшается, поэтому процесс является экзотермическим – при повышении температуры растворимость газов падает.

Влияние *давления* на растворимость газа подчиняется **закону Генри**: *масса растворившегося газа прямо пропорциональна его парциальному давлению при данной температуре.*

$$m = k \cdot p,$$

где m – масса газа, p – парциальное давление газа, k – константа Генри.

Растворимость газа в растворе электролита падает с ростом *концентрации электролита* и описывается **законом Сеченова**: *растворимость газа в чистом растворителе выше, чем в растворе электролита.*

$$S = S_0 \cdot e^{-k \cdot c},$$

где S – растворимость газа в растворе электролита, S_0 – растворимость газа в чистом растворителе, e – основание натурального логарифма, c – концентрация раствора электролита, k – константа Сеченова.

Законы Генри и Сеченова объясняют газообмен организма человека с окружающей средой.

Единой теории, объясняющей механизм образования растворов, не существует. В 1887 г. **С. Аррениус** разработал теорию **электролитической диссоциации**, согласно которой в водном растворе электролиты обратимо диссоциируют на ионы – заряженные частицы. По способности к диссоциации (по силе) электролиты делятся на сильные, средние и слабые. Сила электролитов количественно характеризуется степенью диссоциации α (альфа) и константой диссоциации K_d . Для средних и слабых электролитов теория Аррениуса нашла подтверждение в законе разбавления **Оствальда**: *степень диссоциации слабого электролита возрастает при разбавлении раствора.*

Однако, для сильных электролитов эта теория не работала, она не учитывала взаимодействие ионов с молекулами растворителя. Примерно в это же время **Д.И. Менделеев**, а затем **И.А. Каблуков** и **В.А. Кистяковский** предложили **гидратно-сольватную** теорию,

которая рассматривала растворение как физико-химический процесс, идущий при взаимодействии частиц растворителя и растворённого вещества с образованием продуктов растворения – сольватов или гидратов (для водных растворов).

Позднее, в 1924 г., для *сильных электролитов* была предложена теория **Дебая-Гюккеля**. Согласно этой теории, ионы сильного электролита в растворе окружены ионами противоположного знака – «ионной атмосферой», которая «мешает» движению иона. Эффективная концентрация такого иона была названа «активностью» и рассчитывалась по формуле:

$$a = f \cdot c,$$

где: a – активность, c – концентрация, f – коэффициент активности иона. f иона находится по таблице, в зависимости от ионной силы раствора и заряда иона. *Ионную силу раствора (I) рассчитывают как полусумму произведений концентрации каждого из ионов (C_i) на квадрат его заряда (Z_i):*

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2$$

Таким образом, активность иона количественно характеризует электростатическое взаимодействие между ионами в растворе и позволяет более точно рассчитывать его рН.

Для растворов кислот и оснований были разработаны теории кислотно-основных взаимодействий. В 1923 г. – **протолитическая** теория **Бренстеда-Лоури**, по которой любая частица, способная быть донором протона, является кислотой, а частица, принимающая протон – сопряжённым ей основанием. Причём в растворе происходит конкуренция за протон и равновесие смещается в сторону образования более слабой кислоты. Но эта теория не могла объяснить апротонные взаимодействия, которые объяснила **электронная** теория **Льюиса** (1926 г.).

Согласно Льюису, кислота – это акцептор электронной пары, а основание – донор электронной пары. Обе теории – Бренстеда-Лоури и Льюиса и сейчас являются актуальными и находят широкое применение в химии.

Более универсальной является теория **Пирсона** (1964 г.) – теория **жёстких и мягких кислот и оснований** (ТЖМКО), по которой кислота – это любые катион или молекула, являющиеся акцептором электронной пары, а основание – любые анион или молекула – доноры электронной пары. Все основания и кислоты

делятся на жёсткие и мягкие, которые взаимодействуют по типу: жёсткая кислота с жёстким основанием, а мягкая кислота – с мягким основанием.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. От каких факторов зависит растворимость твёрдых веществ?
2. В каких единицах измеряется растворимость веществ?
3. От каких факторов зависит растворимость газов?
4. Какие законы лежат в основе объяснения газообмена организма человека с окружающей средой?
5. Какие величины характеризуют силу электролитов, и от каких факторов они зависят?
6. Для растворов каких электролитов применим закон разбавления Оствальда?
7. Какова зависимость между ионной силой раствора и коэффициентом активности иона?
8. В чём состоит отличие теории Бренстеда-Лоури от теории Льюиса?
9. Что такое «сопряженная кислотно-основная пара»?
10. В чём состоит универсальность теории Пирсона (ТЖМКО)?

ТЕМА 10. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ОСАДОК. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Мотивационное введение

Электролиты играют огромную роль в жизнедеятельности человека. Нарушения электролитного баланса биологических жидкостей организма могут привести к заболеванию. Расчет рН растворов необходимо знать, чтобы количественно определить их кислотность, в том числе биожидкостей. Знание теории электролитической диссоциации позволяет оценить возможные смещения равновесия диссоциации в сторону образования слабых электролитов и объяснить механизм действия буферных систем.

Знание величины произведения растворимости (ПР) позволяет прогнозировать возможность выпадения осадков и последовательность их выпадения. Это важно для понимания патологических процессов образования камней в почках и желчном пузыре, а также при отложении солей в суставах и на стенках сосудов.

Гидролиз солей обуславливает изменения рН растворов. Процессы гидролиза необходимо учитывать при назначении лекарственных препаратов больному, особенно при их совместном применении.

Цель занятия: закрепить на практике теоретические знания по пониманию процессов электролитической диссоциации, а также процессов образования осадков и гидролиза солей.

Целевые задачи:

1. Рассмотреть на конкретных примерах ступенчатую диссоциацию кислот, оснований, амфотерных гидроксидов, солей.
2. Научиться прогнозировать возможность и последовательность выпадения осадков с использованием величины ПР.
3. Научиться рассчитывать рН растворов сильных и слабых кислот и оснований, а также растворов гидролизующихся солей.
4. Освоить практические навыки определения рН растворов с применением универсального индикатора.
5. Исследовать на практике кислотно-основные свойства основных и амфотерных гидроксидов.

6. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Электролиты и неэлектролиты. Примеры.
2. Сущность процесса электролитической диссоциации.
3. Степень диссоциации и константа диссоциации электролита.
4. Обратимость диссоциации в растворах сильных и слабых электролитов.
5. Правила составления ионных уравнений реакций в растворах.
6. Активность (эффективная концентрация) ионов.
7. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
8. Растворимость осадков. Произведение растворимости.
9. Условия выпадения осадков.
10. Условия растворения осадков. «Солевой эффект».
11. Гидролиз солей. Виды гидролиза.
12. Молекулярные и ионные уравнения гидролиза. Изменение среды раствора в результате гидролиза соли.
13. Необратимый гидролиз солей.
14. Степень гидролиза и константа гидролиза. Их взаимосвязь.
15. Взаимосвязь констант диссоциации кислот и оснований с ионным произведением воды.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролитическая диссоциация – это самопроизвольный распад молекул электролитов в растворе на положительно и отрицательно заряженные частицы – катионы и анионы. Процесс диссоциации обратимый, эндотермический, ступенчатый. Количественной мерой силы электролита являются степень диссоциации α и константа диссоциации (ионизации) K_d . Степень диссоциации показывает отношение числа продиссоциировавших молекул электролита к общему числу молекул электролита в растворе. Степень диссоциации α зависит от природы электролита, температуры и разбавления водой. Константа диссоциации K_d зависит только от природы электролита и температуры. Является

справочной величиной, определяется только для средних и слабых электролитов.

Все электролиты по величине α можно условно разделить на сильные, средние и слабые. Примеры сильных, средних и слабых электролитов приведены в таблице.

Сильные – $\alpha \geq 30\%$	Средние – $30\% > \alpha \geq 3\%$	Слабые – $\alpha < 3\%$
все растворимые в воде соли; HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HCNS, HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ ; LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂	H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₄ , Mg(OH) ₂ , H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇ , HNO ₂ , H ₃ AsO ₄	H ₂ O, CH ₃ COOH, H ₂ S, HF, H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HClO, H ₃ AsO ₃ , H ₃ SbO ₃ , H ₃ SbO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ , HCN, NH ₄ OH, Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ , Be(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Mn(OH) ₄ , Pb(OH) ₂ , Pb(OH) ₄ , Sn(OH) ₂ , Sn(OH) ₄

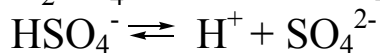
Правило: в ионных уравнениях формулы средних и слабых электролитов, газов, гидридов и нерастворимых солей на ионы не расписывают.

Примеры ступенчатой диссоциации:

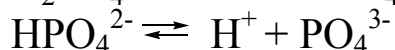
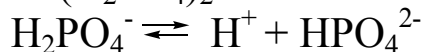
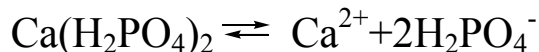
1) гидроксидов:



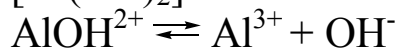
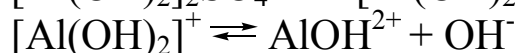
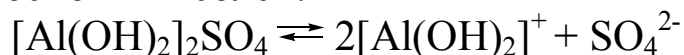
2) кислот:



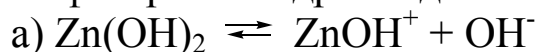
3) кислых солей:

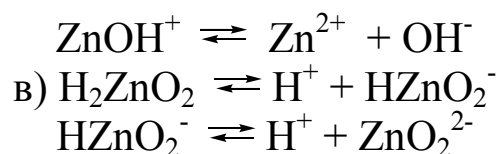


4) основных солей:

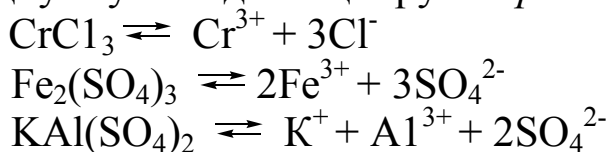


5) амфотерных гидроксидов:





В одну ступень диссоциируют *средние* и *двойные* соли:



Ионное произведение воды. рН и рОН

Для количественной оценки среды раствора вводятся понятия водородного и гидроксильного показателей.

Водородный показатель рН – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе:

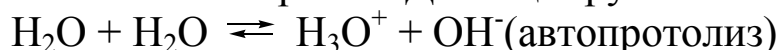
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Гидроксильный показатель рОН – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов OH^- в растворе:

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

Значок *p* в химии означает отрицательный десятичный логарифм концентрации любых ионов, молекул или другой величины (например, $\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$, $\text{pE}^0 = -\lg[\text{E}^0]$).

Вода – очень слабый электролит. Диссоциирует по схеме:



или упрощенно:



Произведение концентрации образующихся ионов называется ионным произведением воды (K_w или $K_{\text{H}_2\text{O}}$). K_w зависит только от температуры.

При 22°C
$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

При логарифмировании этого выражения получают:

$$\lg [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}$$

После смены знаков на противоположные и обозначения:

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

получают:

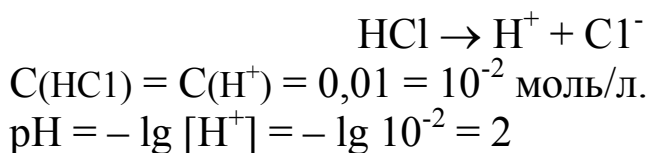
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Зная концентрацию H^+ или OH^- ионов в растворе, можно найти рН или рОН.

Примеры:

1. Найти рН раствора соляной кислоты, если $C(\text{HCl}) = 0,01$ моль/л.

Решение: а) без учёта ионной силы раствора:

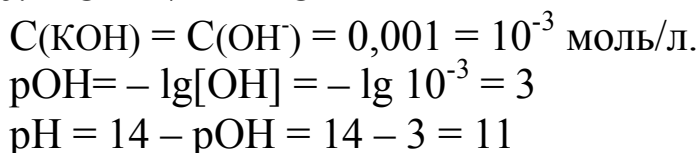


б) с учётом ионной силы (I) раствора:

$I = \frac{1}{2} \cdot [0,01 \cdot (+1^2) + 0,01 \cdot (-1^2)] = 0,01$; по таблице находим коэффициент активности f однозарядных ионов (H^+); $f = 0,9$, затем рассчитываем активность ионов H^+ : $a = f \cdot c = 0,9 \cdot 0,01 = 0,009$ моль/л, далее вычисляем $\text{pH} = -\lg 0,009 = 2,05$.

2. Найти pH раствора калий гидроксида, если $C(\text{KOH}) = 0,001$ моль/л.

Решение: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$



3. Найти C_{H^+} , C_{OH^-} , pOH раствора, у которого $\text{pH} = 5$.

Решение: $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 5$
 $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5}$ моль/л
 $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 5 = 9$
 $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = 9$
 $C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-9}$ моль/л

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ОСАДОК

На границе раздела фаз всегда существует разность термодинамических потенциалов (энергии Гиббса). В системе раствор-осадок происходит диссоциация осадка и устанавливается равновесие, при котором изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G = 0$). Незначительная часть осадка с поверхности переходит в раствор в виде ионов. Рассмотрим равновесие в системе:



Выразим ЗДМ для обратимых реакций, т.е константу равновесия:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}, \quad K_{\text{равн.}} \cdot [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \quad \text{обозначим}$$

произведение $K_{\text{равн.}} \cdot [\text{CaCO}_3]$ как $\text{ПР}(\text{CaCO}_3)$, где ПР – произведение растворимости осадка CaCO_3 :

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Произведением растворимости (ПР) осадка называется произведение равновесных концентраций ионов осадка, взятых в

степенях их стехиометрических коэффициентов в уравнении диссоциации. ПР – справочная величина, зависит от природы осадка и температуры. Чем меньше величина ПР осадка, тем он менее растворим.

Для однотипных осадков можно заранее по величине ПР, взятой из таблицы, определить, какой осадок менее растворим и в какой последовательности будут выпадать осадки из раствора, содержащего одновременно все ионы этих осадков. По значению ПР для данной температуры можно рассчитать растворимость любого осадка.

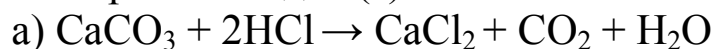
Пример расчёта растворимости BaSO₄.

Обозначим растворимость осадка BaSO₄ за p , тогда из уравнения диссоциации: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ следует, что $p(\text{BaSO}_4) = p(\text{Ba}^{2+}) = p(\text{SO}_4^{2-})$, отсюда: $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = p^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$, тогда $p(\text{BaSO}_4) = 1,06 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

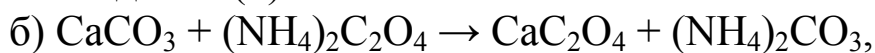
Зная $M(\text{BaSO}_4) = 233$ г/моль, можно выразить величину p в граммах на литр (г/л): $p = 1,06 \cdot 10^{-5}$ моль/л \cdot 233г/моль = 0,0025 г/л.

Условия выпадения осадка: осадок выпадает, если произведение концентраций ионов осадка, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, становится больше величины ПР осадка для данной температуры. При повышении концентрации ионов осадка над раствором выпадение осадка усиливается из-за смещения равновесия процесса его диссоциации вправо.

Условия растворения осадка: если из раствора над осадком выводить ионы осадка, связывая их в более устойчивые соединения (газ, слабый электролит, комплекс) или в менее растворимые осадки, то произойдет растворение осадка (а):



или его переосаждение (б):



поскольку кальций оксалат менее растворим, чем кальций карбонат:

$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$, а $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$.

Если к раствору над осадком добавить раствор сильного электролита, содержащий разноименные с осадком ионы, то растворимость осадка повысится. Такое явление называется «*солевой эффект*». Ионы сильного электролита определяют в растворе над осадком величину ионной силы раствора. При этом активность ионов осадка уменьшается и для восстановления равновесия процесса

диссоциации часть осадка переходит в раствор, повышая растворимость осадка.

Если добавленный электролит содержит одноименные с осадком ионы, то растворимость осадка значительно понижается.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз (разложение водой) – это взаимодействие соли с водой, протекающее с образованием малодиссоциированного электролита. Гидролиз зависит от природы соли, концентрации, температуры. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуются. Остальные растворимые в воде соли подвергаются гидролизу. При этом изменяется рН раствора соли. Сущность гидролиза — смещение равновесия диссоциации воды в результате связывания ионов H^+ или OH^- воды ионами соли, которые являются остатками среднего или слабого электролита.

Основные виды гидролиза:

- 1) по катиону (соль слабого основания и сильной кислоты);
- 2) по аниону (соль слабой кислоты и сильного основания);
- 3) по катиону и аниону (соль слабой кислоты и слабого основания);
- 4) необратимый гидролиз (соли слабых, летучих или малорастворимых кислоты и основания).

Гидролиз – процесс ступенчатый, обратимый, эндотермический. Число ступеней равно абсолютной величине заряда гидролизующегося иона. Но, как правило, гидролиз протекает в основном по первой ступени вследствие его обратимости. Количественными характеристиками гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза.

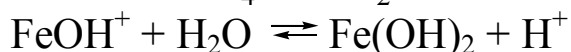
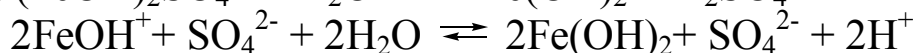
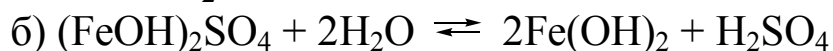
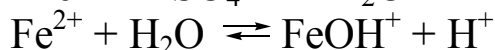
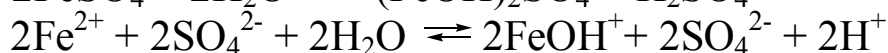
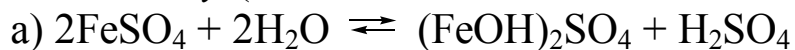
Степень гидролиза – это отношение числа прогидролизовавшихся молекул к общему числу молекул соли в растворе. Зависит от природы соли, температуры и концентрации. Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем глубже идет гидролиз, то есть выше его степень.

Константа гидролиза (K_G) зависит только от природы соли и температуры, но не зависит от разбавления раствора соли. K_G связана с константами диссоциации слабой кислоты ($K_{K-ты}$) или основания ($K_{осн.}$), образующих соль, и ионным произведением воды ($K_{воды}$) соотношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{воды}}}{K_{\text{к-ты}}}; \quad K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{воды}}}{K_{\text{осн.}}}; \quad K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{воды}}}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн.}}}$$

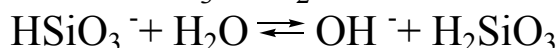
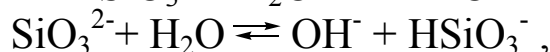
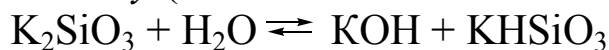
Примеры гидролиза:

1) *по катиону* (соль слабого основания и сильной кислоты)



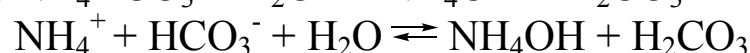
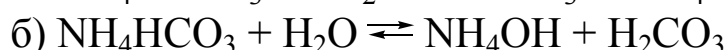
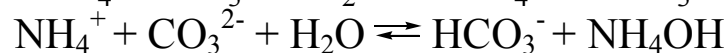
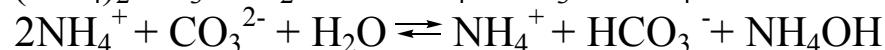
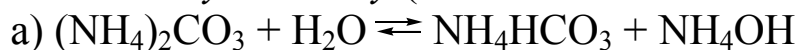
$\text{pH} < 7$, но по II ступени гидролиз практически не идёт, т.к. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ является довольно сильным основанием;

2) *по аниону* (соль слабой кислоты и сильного основания)



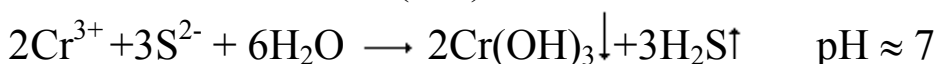
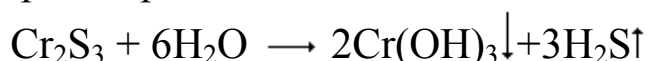
$\text{pH} > 7$, гидролиз идёт по двум ступеням, т.к. кремниевая кислота очень слабая;

3) *по катиону и аниону* (соль слабой кислоты и слабого основания)



$\text{pH} \approx 7$, гидролиз идёт по двум ступеням, почти до конца, т.к. угольная кислота и аммоний гидроксид – очень слабые электролиты;

4) *необратимый гидролиз* (соль слабых, летучих или малорастворимых кислоты и основания)



Для гидролизующихся солей при стандартной температуре можно теоретически рассчитать pH раствора по следующим формулам:

1) для соли слабой кислоты (а) и сильного основания:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}};$$

2) для соли слабого основания (b) и сильной кислоты:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}};$$

3) для соли слабого основания (b) и слабой кислоты (a):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b,$$

где C – молярная концентрация соли; pK_a и pK_b – справочные величины для слабой кислоты и слабого основания соответственно.

Пример расчёта pH раствора Na_2CO_3 , если $C(Na_2CO_3) = 0,01$ моль/л, $pK_1(H_2CO_3) = 6,23$.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 6,23 + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 9,11.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОПЫТ №1. Определение pH растворов солей

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите поочередно по капле растворов солей алюминий (III) хлорида (или сульфата), натрий карбоната и аммоний ацетата и определите по цветной шкале значение pH для каждого из растворов. Запишите величины pH и составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза каждой из солей.

ОПЫТ №2. Необратимый гидролиз

В пробирку внесите 3-5 капель раствора соли алюминия (III) хлорида или сульфата и раствора соли натрия (I) карбоната. Наблюдайте выпадение белого осадка алюминий (III) гидроксида и выделение пузырьков CO_2 . Напишите молекулярное и ионное уравнение необратимого гидролиза алюминий (III) карбоната, полученного при смешивании алюминий (III) сульфата и натрия (I) карбоната.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите уравнения диссоциации (в том числе по стадиям):
 H_2CO_3 ; $Ba(OH)_2$; $Fe_2(SO_4)_3$; $(CuOH)_2SO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$;
 $(NH_4)Fe(SO_4)_2$; $Zn(OH)_2$.
2. Найдите pH раствора HCl, если $C(HCl) = 0,01$ моль/л
а) без учёта коэффициента активности;
б) с учётом коэффициента активности.
3. Рассчитайте pH раствора KOH, если $C(KOH) = 0,001$ моль/л.
4. Вычислите pH раствора NH_4OH , если $C(NH_4OH) = 0,02$ моль/л, $pK(NH_4OH) = 4,75$.

5. Найдите рН раствора H_2CO_3 , если $C(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л, $\text{pK}_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,37$.
6. Рассчитайте рН раствора NaCN , если $C(\text{NaCN}) = 0,1$ моль/л, $\text{pK}(\text{HCN}) = 9,2$.
7. Найдите рН раствора аммоний карбоната, если $\text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$; $\text{pK}_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,37$.
8. Рассчитайте рН раствора NH_4Cl , если $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01$ моль/л, а $\text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

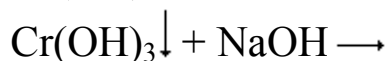
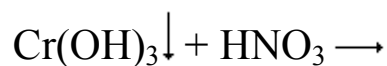
1. Что называется «электролитической диссоциацией»?
2. Перечислите основные положения теории электролитической диссоциации.
3. Как диссоциируют гидроксиды, кислоты, соли, амфолиты?
4. Что такое степень диссоциации и константа диссоциации? От каких факторов они зависят?
5. Что показывает ионное уравнение?
6. Что такое произведение растворимости осадка и для чего оно используется?
7. Что называется гидролизом солей?
8. Какие соли не гидролизуются?
9. Перечислите основные виды гидролиза.
10. От каких факторов зависит степень гидролиза и константа гидролиза?
11. Как определяют рН раствора соли с учётом написания молекулярных и ионных уравнений реакций гидролиза по ступеням?

ОБРАЗЦЫ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ

ПО ТЕМЕ «Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей»

Специальность: медицинская биохимия

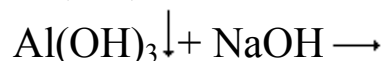
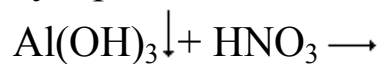
1. Напишите уравнения электролитической диссоциации KHSO_4 и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по ступеням.
2. Вычислите рН и рОН в растворе H_2SO_4 , если $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005$ моль/л.
3. Допишите реакции в молекулярном и ионном виде, уравняйте:



4. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по ступеням. Укажите pH среды. Как изменится степень гидролиза соли при разбавлении водой?
5. Рассчитайте pH раствора NH_4CN , если $C(\text{NH}_4\text{CN}) = 0,001$ моль/л, а $pK(\text{HCN}) = 9,3$.

Специальности: медицинская биофизика и медицинская кибернетика

1. Что означает степень диссоциации?
2. Рассчитайте C_{H^+} , C_{OH^-} , pH и pOH раствора с $C(\text{NaOH}) = 0,0001$ моль/л.
3. Допишите в молекулярном и ионном виде, уравняйте реакции:



4. Какая из солей подвергается гидролизу и каким будет pH раствора? Запишите уравнения гидролиза соли по ступеням в молекулярном и ионном виде:
а) Na_2SO_4 ; б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
5. Напишите в молекулярном и ионном виде по стадиям уравнения гидролиза соли NiCl_2 и укажите реакцию среды в растворе.

ТЕМА 11. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Мотивационное введение

Для разбавленных растворов неэлектролитов характерно практически полное отсутствие взаимодействия между частицами растворённого вещества. Свойства таких растворов зависят только от концентрации вещества и называются коллигативными (коллективными, общими). К ним относятся осмос, понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора. Изучение этих свойств на основе законов Вант-Гоффа и Рауля необходимо для будущих медико-биологов при работе с различными биологическими объектами и растворами неэлектролитов и электролитов.

Цель занятия: научиться прогнозировать поведение различных растворов неэлектролитов и электролитов при изменении концентрации и температуры раствора.

Целевые задачи:

1. Изучить коллигативные свойства растворов.
2. Научиться проводить расчеты, используя законы Вант-Гоффа и Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов.
3. Научиться применять законы Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов.
4. Научиться рассчитывать молярные массы неизвестных веществ, используя известные величины осмотического давления, понижения давления пара над раствором, повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания раствора.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Коллигативные свойства растворов.
2. Понятие диффузии и осмоса.
3. Формулировка закона осмотического давления Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
4. Применение закона Вант-Гоффа к растворам сильных электролитов.
5. Понятие изотонического коэффициента. Связь изотонического коэффициента со степенью диссоциации электролита (α).
6. Понятие гипо-, гипер- и изотонических растворов. Приведите примеры.

7. Понятие упругости насыщенного пара растворителя при данной температуре.
8. Формулировка первого закона Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов.
9. Применение первого закона Рауля для сильных электролитов.
10. Формулировка второго закона Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов.
11. Физический смысл эбулиоскопической (Е) и криоскопической (К) констант растворителя.
12. Численные значения К и Е для воды.
13. Применение второго закона Рауля для растворов сильных электролитов.
14. Области применения законов разбавленных растворов неэлектролитов.
15. Понятие эбулиоскопии и криоскопии. Где они находят применение?

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К **коллигативным** (общим) свойствам растворов относятся такие свойства, которые зависят *только от концентрации раствора*. Это – осмос, понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.

Осмоз – односторонняя диффузия каких-либо частиц через полупроницаемую перегородку (мембрану). Диффузия направлена в сторону выравнивания концентраций растворов по обе стороны мембраны. Мембраны бывают проницаемыми для различных молекул или ионов, но наиболее важными для биологии и медицины являются водопроницаемые мембраны, к которым относятся оболочки живых клеток.

Осмоз для водопроницаемых мембран – это односторонняя диффузия молекул воды через полупроницаемую перегородку в сторону выравнивания концентрации растворов по обе стороны мембраны.

Осмотическим давлением называется сила, останавливающая осмос.

В 1877 г. Пфедфер установил сходство в поведении идеальных газов и разбавленных растворов неэлектролитов, а Вант-Гофф в 1887 г. сформулировал закон для осмотического давления ($P_{осм}$).

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление равно тому давлению, которое бы оказывало растворенное вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии и занимало объем раствора при заданной температуре:

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T,$$

где: C – молярная концентрация неэлектролита; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Различают изо-, гипо- и гипертонические растворы.

Изотонические растворы – растворы с одинаковым осмотическим давлением по обе стороны мембраны.

Гипертонический раствор – это раствор с большим осмотическим давлением относительно раствора по другую сторону мембраны.

Гипотонический раствор – это раствор с меньшим осмотическим давлением относительно раствора по другую сторону мембраны.

Для организма человека явление осмоса очень важно. Если, например, человек злоупотребляет соленой пищей, то клетки крови окажутся в гипертоническом растворе и будут сморщиваться – происходит осмос воды из клетки (плазмолиз).

Если клетка помещена в гипотонический раствор, то клетка будет набухать – происходит осмос воды в клетку – деплазмолиз. Поэтому при введении в кровь лекарств необходимо, чтобы растворы были изотоничны по отношению к плазме крови.

Изоосмия – постоянство осмотического давления в организме при нормальном гомеостазе, так как в организме человека существуют механизмы регуляции осмотического давления биожидкостей.

Пример расчёта осмотического давления раствора неэлектролита

Каким будет осмотическое давление раствора глюкозы, содержащего в 500 мл воды 36 г глюкозы при температуре 20⁰С?

Решение:

Применяем закон Вант-Гоффа: $P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T$

Вначале находим молярную концентрацию раствора по формуле:

$$C = \frac{m}{M \cdot V}, \quad C = \frac{36\text{г}}{180\text{г/моль} \cdot 0,5\text{л}} = 0,4\text{моль / л};$$

затем рассчитываем $P_{\text{осм.}}$: $P_{\text{осм.}} = 0,4 \cdot 8,314 \cdot 293 = 974,4 \text{ кПа.}$

Понижение давления пара растворителя над раствором.

Первый закон Рауля

Над поверхностью жидкого растворителя всегда существуют его молекулы в виде пара (газа), которые улетучиваются – десорбируют с поверхности при данной температуре.

Число молекул растворителя над поверхностью растворителя при данной температуре определяет *давление пара растворителя* (табличная величина).

Если в растворитель добавить нелетучее вещество – неэлектролит, то часть поверхности растворителя будет занята молекулами неэлектролита и давление пара уменьшится.

Первый закон Рауля: *понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором неэлектролита при данной температуре прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества:*

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{n_i}{n_i + N},$$

где: p – давление пара над раствором; p_0 – давление пара растворителя; n_i – количество вещества неэлектролита; N – количество вещества растворителя; $\Delta p = p_0 - p$.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора. Второй закон Рауля

Второй закон Рауля: *повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации (молярности) раствора:*

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot V;$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot V;$$

где: V – молярная концентрация (моль/кг);
 E – эбулиоскопическая константа растворителя;
 K – криоскопическая константа растворителя.

$$V = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип.р-ля}}; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.р-ля}} - T_{\text{зам.р-ра}}$$

Для воды эбулиоскопическая константа $E = 0,52 \frac{\text{Дж}}{\text{моль/град}}$, а криоскопическая константа $K = 1,86 \frac{\text{Дж}}{\text{моль/град}}$.

Физический смысл эбулиоскопической константы: E показывает, на сколько градусов повысится температура кипения раствора неэлектролита с концентрацией 1 моль/кг относительно температуры кипения чистого растворителя.

Физический смысл криоскопической константы: K показывает, на сколько градусов понизится температура замерзания раствора неэлектролита с концентрацией 1 моль/кг относительно температуры замерзания чистого растворителя.

Для разных растворителей значения E и K находятся в справочнике. На практике данные законы применяются для нахождения молекулярных масс неизвестных веществ, а также для определения степени диссоциации электролита.

Пример расчётов изменения температур кипения и замерзания растворов неэлектролитов

При каких температурах закипит и замёрзнет раствор, содержащий в 750 г воды 45 г мочевины ($M(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 60 \text{ г/моль}$)?

Решение:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot V; \quad \Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}} (\text{кг})} = \frac{0,52 \cdot 45}{60 \cdot 0,75} = 0,52^\circ \text{C};$$

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип. р-ля}} + \Delta T_{\text{кип.}} = 100^0 + 0,52^0 = 100,52^0 \text{C}.$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot V; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}} (\text{кг})} = \frac{1,86 \cdot 45}{60 \cdot 0,75} = 1,86^0 \text{C};$$

$$T_{\text{зам. р-ра}} = T_{\text{зам. р-ля}} - \Delta T_{\text{зам.}} = 0^0 - 1,86^0 = -1,86^0 \text{C}.$$

Применение законов Вант-Гоффа и Рауля к растворам электролитов

Для растворов сильных электролитов необходимо учитывать их диссоциацию. Для этого в математические формулы вводят изотонический коэффициент (i). Его предельное значение равно числу ионов, на которые распадается молекула электролита. Изотонический коэффициент зависит от природы, температуры и концентрации электролита и определяется опытным путём: он равен отношению измеренного осмотического давления раствора

электролита к теоретическому значению осмотического давления, рассчитанного по закону Вант-Гоффа. Также его находят по отношению измеренных значений изменения температур кипения или замерзания раствора электролита к теоретическим значениям изменения температур кипения или замерзания раствора электролита. Для расчётов используют формулы Вант-Гоффа и Рауля с учётом изотонического коэффициента:

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C \cdot R \cdot T;$$
$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E \cdot B; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = i \cdot K \cdot B$$

Задачи решают аналогично вышеприведённым, но в формулы дополнительно вводят численное значение изотонического коэффициента раствора электролита.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте осмотическое давление гипертонического раствора натрия хлорида при 37°C , если $C(\text{NaCl}) = 1,74$ моль/л, а изотонический коэффициент равен 1,76.
2. На сколько градусов повысится температура кипения раствора, содержащего в 500 г воды 171 г сахарозы ($M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342$ г/моль)?
3. Определите молярную массу неэлектролита, если раствор, содержащий в 150 г воды 18 г неэлектролита, замерзает при температуре $-3,72^{\circ}\text{C}$.
4. При каких температурах закипит и замёрзнет гипертонический раствора натрия хлорида с массовой долей 10% и $\rho = 1,02$ г/мл, если $C(\text{NaCl}) = 1,74$ моль/л, а изотонический коэффициент равен 1,76?

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что является движущей силой осмоса?
2. Что такое тургор, плазмолиз, деплазмолиз, гемолиз, лизис, цитолиз?
3. Как определяют изотонический коэффициент для электролита?
4. Как изменяются температура кипения и температура замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем?
5. На сколько градусов повышается температура кипения водного раствора неэлектролита при молярной концентрации 1 моль/кг?

6. На сколько градусов понижается температура замерзания водного раствора неэлектролита при моляльной концентрации 1 моль/кг?
7. Что необходимо учитывать для растворов электролитов при расчётах по законам Вант-Гоффа и Рауля?
8. Как применяют законы разбавленных растворов неэлектролитов для нахождения молекулярных масс неизвестных веществ?

ТЕМА 12. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Мотивационное введение

В процессе обмена веществ в организме человека ежедневно образуется 20-30 литров сильной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л (или однонормальной – 1н), однако рН внутренней среды организма меняется очень незначительно (изогидрия). Сохранение этого показателя обеспечивается совместным действием ряда физико-химических и физиологических механизмов, из которых важная роль принадлежит буферным системам, способным сохранять рН практически постоянным при добавлении к ним некоторых количеств (в определённых пределах) сильных кислот, щелочей и при их разбавлении. Знание состава, свойств, механизма действия буферных растворов необходимо для понимания значения и действия буферных систем живых организмов.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха используется при расчётах необходимых количеств NaHCO_3 для введения в организм больного с целью нормализации рН крови при ацидозе.

Цель занятия: закрепить на практике теоретические знания о буферных системах и их свойствах.

Целевые задачи:

1. Разобрать механизм буферного действия на примерах ацетатного и аммиачного буферных растворов.
2. Научиться рассчитывать рН буферных растворов по уравнению Гендерсона-Гассельбаха.
3. Освоить практические навыки приготовления буферных растворов и работы с ними.
4. Исследовать на практике буферные свойства полученных растворов.
5. Закрепить уровень усвоения материала путем программированного контроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Понятие о буферных растворах.
2. Классификация буферных растворов.
3. Расчёт рН буферных систем. Вывод уравнения Гендерсона-Гассельбаха.
4. Механизм буферного действия.
5. Буферная ёмкость.

6. Буферные системы в организме человека (гемоглобиновая и оксигемоглобиновая, гидрокарбонатная, протеиновая, фосфатная).
7. рН крови, ацидоз, алкалоз, кислотно-щелочной резерв крови.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Буферными называются растворы, обладающие свойством сохранять в определённых пределах постоянство рН среды (концентрации ионов водорода) при добавлении кислоты, щелочи или при разбавлении.

Буферные системы, находящиеся в живых организмах, можно классифицировать по нескольким признакам.

1). По значению **рН среды**:

кислые (например, ацетатный) и *основные* (например, аммиачный).

2) По нахождению **в организме**:

а) в крови, б) в мышцах, в) в лимфе, г) в межклеточных жидкостях.

3) По нахождению **в крови**: протеиновая, гидрофосфатная, гидрокарбонатная, а также оксигемоглобиновая (в артериях) и гемоглобиновая (в венах).

В биологических жидкостях и тканях организма здорового человека должно быть определённое значение рН. Так, значения рН желудочного сока составляют 1-1,5; сыворотки крови – 7,35-7,45, кожи – 6,2-7,5. От величины рН зависит как активность биомолекул, например, каталитическая активность ферментов, так и поведение клеток организма.

В организме всегда имеются условия для смещения значений рН, причем, как правило, в сторону повышения кислотности. Это связано с тем, что при нормальном метаболизме вещества, обладающие свойством оснований, почти не образуются. В наибольшем количестве образуется угольная кислота как конечный продукт белкового, углеводного и жирового обмена. В процессе метаболизма образуются также серная, ортофосфорная, молочная, фосфоглицериновая, пировиноградная, уксусная и оксимасляная кислоты. Однако величина физиологических колебаний рН крови очень мала. Пределы изменений рН крови, совместимые с жизнью, составляют от 7 до 7,8. При $\text{pH} < 7,36$ развивается *ацидоз*, приводящий к *коме*, который может быть *дыхательным* (на фоне кислородного голодания) и *обменным* (метаболическим), возникающим за счёт

накопления в крови кислых продуктов обмена. При $pH > 7,44$ наступает *алкалоз*, приводящий к *тетании* (усилению нервно-мышечной возбудимости). Ацидоз и алкалоз могут быть *экзо-* и *эндогенными*. *Экзогенные* нарушения происходят при поступлении в организм пищи кислого или щелочного характера или лекарств. Например, растительная пища и мочегонные препараты (CH_3COOK) вызывают алкалоз, а кислая (мясная) пища – ацидоз. *Эндогенный* ацидоз возникает при потере щелочных жидкостей кишечником, а также при охлаждении или приёме слишком сладкой пищи и алкоголя. *Эндогенный* алкалоз наступает при сильной рвоте, повышенном слюноотделении, а также при раке желудка.

При больших физических нагрузках в мышцах вследствие анаэробного гликолиза накапливается молочная кислота ($CH_3CH(OH)COOH$). В мышцах буфер не работает и эта кислота вызывает болевые ощущения, приводя к так называемому «метаболическому тупику». Далее $CH_3CH(OH)COOH$ поступает в кровь, частично закисляя ее, и выводится из организма через почки. Поэтому значения pH для мочи в норме лежат, в основном, в кислой области (4,8 – 7,5).

Длительное смещение pH даже на 0,1 – 0,2 единицы по сравнению с нормой также может оказаться губительным для организма. Спецификой работы буферных систем крови и тканей является тот факт, что они, в основном, препятствуют закислению организма, т.е. обеспечивают большую активность к действию кислот, чем к действию оснований. При нарушении кислотно-щелочного равновесия буферная компенсация наступает в течение 10 – 15 минут.

Величину pH буферного раствора можно вычислить по **уравнению Гендерсона–Гассельбаха**:

1) для *кислых* буферных систем:

$$pH = pK_{к-ты} - \lg \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}}, \quad \text{где } pK_{к-ты} = - \lg K_{к-ты},$$

2) для *основных* буферных систем:

$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}, \quad \text{где } pK_{осн.} = - \lg K_{осн.}$$

Далее в расчетных формулах используются обозначения: вместо «кислоты» – «а», а вместо «основания» – «b».

Из приведенных уравнений видно, что рН буферных смесей зависит от констант диссоциации кислоты и основания и от соотношения концентраций компонентов смесей.

Для приготовления буферных смесей с необходимым значением рН следует использовать слабые кислоты и основания с соответствующими значениями констант кислотности (K_a) и основности (K_b), а также выбирать определенные соотношения компонентов. Например, при одинаковых соотношениях концентраций компонентов (кислота : соль = 1 : 1) рН ацетатного буфера будет равен 4,76; фосфатного – 5,91.

Разбавление водой буферных растворов также мало отражается на изменении их рН, так как при разбавлении в равной мере уменьшаются концентрации обоих компонентов и соотношение их при этом не меняется. Незначительное изменение рН, которое при этом наблюдается, связано с увеличением степени диссоциации слабой кислоты или основания и увеличением степени гидролиза соли (новое равновесие устанавливается при несколько иных, чем исходные, концентрациях компонентов).

Механизм действия буферных растворов

Рассмотрим механизм действия буферной смеси на примере аммиачного буферного раствора. Эта смесь состоит из слабого основания NH_4OH ($K_{\text{осн.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и его соли NH_4Cl .

NH_4OH – слабое основание, диссоциирует незначительно:



NH_4Cl – сильный электролит, диссоциирует нацело:



При добавлении кислоты молекулы NH_4OH связывают её, образуя соль: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Увеличение $[\text{NH}_4^+]$ смещает равновесие (а) влево, т.е. уменьшает степень диссоциации NH_4OH .

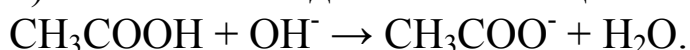
При добавлении основания ионы NH_4^+ связывают его:

$\text{NH}_4^+ + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{K}^+$ и при этом сильное основание замещается эквивалентным количеством слабого основания NH_4OH .

Аналогично, ацетатный буфер состоит из слабой кислоты CH_3COOH и соли CH_3COONa (сильный электролит). Его действие заключается:

а) в связывании добавляемой кислоты: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

б) в связывании добавляемой щёлочи:



Буферная ёмкость

Способность буферных систем стойко удерживать на определенном уровне значение рН является ограниченной. Смещение рН буферного раствора зависит от количества добавляемых к нему кислот или щелочей и, следовательно, от уменьшения концентрации одного из компонентов, входящих в состав буферной смеси.

Способность буферной смеси противодействовать смещению рН определяется *буферной ёмкостью*. Она выражается числом моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить рН на единицу. Наибольшей буферной ёмкостью обладают буферные растворы с максимально большой концентрацией компонентов и их соотношением 1 : 1.

Примеры решения задач:

1. Рассчитайте рН ацетатного буферного раствора, если $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2$ моль/л, а $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,8$ моль/л, $pK \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$.

Решение:

По уравнению Гендерсона-Гассельбаха для кислого буфера вычисляем рН:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_b} = 4,75 - \lg \frac{0,2}{0,8} = 4,75 + 0,6 = 5,35.$$

2. Рассчитайте рН аммиачного буферного раствора, если $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 3$ моль/л, а $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5$ моль/л, $pK \text{ NH}_4\text{OH} = 4,75$.

Решение:

По уравнению Гендерсона-Гассельбаха для основного буфера вычисляем рН:

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_b}{C_a} = 14 - 4,75 + \lg \frac{3}{5} = 9,25 - 0,23 = 9,02.$$

3. Найдите соотношение концентраций натрий дигидрофосфата (C_a) и натрий гидрофосфата (C_b) в плазме крови при физиологическом рН = 7,4, если $pK_a (\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 7,2$.

Решение:

$$pH = 7,4 = 7,2 - \lg \frac{C_a}{C_b}; \quad \lg \frac{C_a}{C_b} = 7,2 - 7,4 = -0,2; \quad \frac{C_a}{C_b} = 0,62 = \frac{6,2}{10}.$$

4) Какова величина рН ацетатного буфера, полученного смешением равных объемов растворов уксусной кислоты и ацетата натрия с одинаковой концентрацией, если $pK_a = 4,76$?

Решение: Из уравнения $pH = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_b}$ видно, что при равных концентрациях компонентов буфера соотношении $\frac{C_a}{C_b} = 1$ и тогда $\lg 1 = 0$. Отсюда, $pH = 4,76 - 0 = 4,76$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОПЫТ №1. Приготовление буферных растворов

Приготовьте ацетатный буферный раствор, для чего поместите в небольшой стаканчик по 5 мл растворов уксусной кислоты (0,1 моль/л или 0,1н) и натрий ацетата (0,1 моль/л) и перемешайте их стеклянной палочкой.

Во втором стаканчике приготовьте таким же образом аммиачную буферную смесь из децинормальных (0,1 н) растворов аммиака и аммоний хлорида. Определите рН приготовленных растворов, а также отдельных компонентов смеси с помощью универсальной индикаторной бумаги, данные запишите в таблице 1. Полученные растворы сохраните для следующих опытов.

Таблица 1

Буферный раствор	Измеренные значения рН		
	Ацетатный	1-й компонент (CH ₃ COOH)	2-й компонент (NaCH ₃ COO)
Аммиачный	1-й компонент (NH ₄ OH)	2-й компонент (NH ₄ Cl)	Буферная смесь

Вычислите по уравнению Гендерсона-Гассельбаха рН для обоих буферных растворов, учитывая, что в нашем случае $C_a = C_{соли}$ и

$\lg \frac{C_a}{C_{\text{соли}}} = 0$ (аналогично, $\lg \frac{C_b}{C_{\text{соли}}} = 0$) и сравните полученные данные с экспериментально определёнными значениями рН.

$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

ОПЫТ №2. Исследование буферных свойств ацетатного и аммиачного буферных растворов

При помощи универсальной индикаторной бумаги определите рН дистиллированной воды.

Поместите в две пробирки по 10 капель дистиллированной воды, в одну пробирку прибавьте одну каплю раствора HCl (0,1 моль/л), в другую – одну каплю раствора NaOH (0,1 моль/л). Перемешайте растворы чистыми стеклянными палочками и вновь определите в обеих пробирках рН растворов.

В третью и четвёртую пробирки поместите по 10 капель ацетатной буферной смеси, приготовленной в опыте 1, рН которой известен. Прибавьте в одну пробирку каплю раствора HCl (0,1н), а в другую – одну каплю раствора NaOH (0,1н), перемешайте растворы стеклянными палочками и вновь определите в них рН.

В пятой и шестой пробирках проведите аналогичные опыты с аммиачной буферной смесью. Полученные результаты запишите в таблице 2.

Таблица 2

Исходный раствор	Измеренные значения рН		
	в исходном растворе	после добавления HCl	после добавления NaOH
Дистиллированная вода			
Ацетатная буферная смесь			
Аммиачная буферная смесь			

Как повлияло на величину рН добавление сильной кислоты и щёлочи к дистиллированной воде? А к буферному раствору?

ОПЫТ №3. Влияние разбавления на рН буферных растворов

В мерную колбу на 100 мл внесите с помощью мерной пробирки 1 мл ацетатной буферной смеси с известным значением рН, приготовленной в опыте 1.

Разбавьте её водой приблизительно в 50 раз, для чего добавьте 49 мл дистиллированной воды из мерного цилиндра, перемешайте раствор встряхиванием и определите в нём рН с помощью универсальной индикаторной бумаги.

После этого добавьте дистиллированную воду до метки, т.е. разбавьте исходный буферный раствор в 100 раз, перемешайте раствор и вновь определите рН. Наблюдается ли изменение рН буферного раствора при разбавлении в 50 и 100 раз?

Проделайте аналогичный опыт с аммиачным буферным раствором. Полученные данные сведите в таблицу 3.

Таблица 3

Буферный раствор	Значения рН при разбавлении	
	в 50 раз	в 100 раз
Ацетатный (рН =)		
Аммиачный (рН =)		

Сделайте соответствующие выводы.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Найдите рН гидрокарбонатного буферного раствора, если $C(\text{NaHCO}_3) = 0,5$ моль/л, $C(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,3$ моль/л, а $pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,37$.
2. Рассчитайте рН формиатного буфера, если $C(\text{HCOOH}) = 5$ моль/л, $C(\text{HCOONa}) = 2$ моль/л, а $pK(\text{HCOOH}) = 3,75$.
3. Рассчитайте рН фосфатного буфера, если $C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,5$ моль/л, $C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,2$ моль/л, а $pK_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,25$.
4. Вычислите рН аммиачного буферного раствора, если $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,4$ моль/л, $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,2$ моль/л, а $pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$.
5. Найдите рН оксалатного буферного раствора, если $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,5$ моль/л, $C(\text{KHC}_2\text{O}_4) = 0,2$ моль/л, а $pK_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,23$.
6. Рассчитайте рН ацетатного буфера, если $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 7$ моль/л, $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,3$ моль/л, а $pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие растворы называются буферными?
2. Приведите примеры кислых и основных буферных растворов.
3. Как действует буферный раствор при добавлении определённых количеств сильных кислот, щелочей и воды?
4. Напишите уравнения Гендерсона-Гассельбаха для кислых и основных буферных растворов.

5. Что такое буферная ёмкость?
6. Перечислите основные буферные системы организма человека.
7. Что такое ацидоз, алкалоз, щелочной резерв крови?

**ОБРАЗЕЦ ПРОГРАММ-КОНТРОЛЯ
ПО ТЕМЕ «Коллигативные свойства растворов.
Буферные системы»**

Специальности: *медицинская биохимия, медицинская биофизика*

1. Чему равно осмотическое давление раствора мочевины при 20°C, если его концентрация 0,2 моль/л?
2. При какой температуре замерзнет раствор, содержащий в 150 г воды 36 г глюкозы? $M(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль.
3. Найдите pH аммиачного буферного раствора, если $C(NH_4OH) = 0,5$ моль/л, $C(NH_4Cl) = 0,2$ моль/л, $pK(NH_4OH) = 4,75$.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – 5-е изд. – СПб.: Химиздат, 2009. – 784 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие, 30-е изд. – М.: КНОРУС, 2010. – 752 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов / Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. – М.: Высшая школа, 2002. – 560 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Зеленин Н.К. Химия: Учебник для медицинских вузов. – СПб: Специальная литература, 1997. – 688 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 743 с.
3. Пузаков С.А. Химия: Учебник. – М.: Медицина, 1995. – 624 с.
4. Белоусова Н.И., Шевцова Т.А. Тест-контроль по химии (общая, неорганическая и аналитическая химия): Учебное пособие. – Томск: СибГМУ, 2009. – 36 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Растворимость некоторых оснований и солей в воде

Катионы Анионы	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Sn ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	М	М	М	Н	-	-	-	М	М	-	М	М	Н	Н	?	Н	?	?	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	М	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
S ²⁻	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Р	Р	Р	-	-	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	Р	М
J ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р

Р - растворим, Н - нерастворим, М - малорастворим,

- - соединение разлагается, подвергается гидролизу или не существует,

? - данные отсутствуют

Таблица 2

Произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых электролитов при 18-25⁰С

Электролит	ПР	Электролит	ПР
Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	BaCO ₃	$4 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Sb(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-42}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Hg ₂ Br ₂	$5,2 \cdot 10^{-23}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	CoS	$4 \cdot 10^{-21}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	AgBrO ₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Ag ₃ AsO ₃	$1 \cdot 10^{-17}$
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Ag ₃ AsO ₄	$1 \cdot 10^{-22}$
Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	KHC ₄ H ₄ O ₆	$3 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Константы ионизации и рК некоторых слабых электролитов

Электролит	Константы ионизации	рК = -lgK
Кислоты		
Азотистая HNO_2	$K = 4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Борная H_3BO_3	$K = 5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24
Мышьяковая H_3AsO_4	$K_1 = 5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2 = 1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая H_3AsO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$	13,52
Ортофосфорная H_3PO_4	$K_1 = 7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Сернистая H_2SO_3	$K_1 = 1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
	$K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	5,30
Сероводородная H_2S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Угольная H_2CO_3	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
	$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$K_1 = 1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
	$K_2 = 4,55 \cdot 10^{-5}$	4,34
Уксусная CH_3COOH	$K = 1,86 \cdot 10^{-5}$	4,74
Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
	$K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
Основания		
Водный раствор аммиака	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$	4,74
Барий гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальций гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$	1,5
Свинец гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
	$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$	7,52

Таблица 4

Константы нестойкости и устойчивости
некоторых комплексных ионов

Комплексо- образователь	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}} (1/\beta)$	β	$\lg \beta$
Ag^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^7$	7,17
	$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{13}$	13
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{21}$	21
Al^{3+}	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^{23}$	23,7
Cd^{2+}	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^7$	7
	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^2$	2,04
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{16}$	16,9
Co^{2+}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^4$	4,9
	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$	2,2
Co^{3+}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$1,7 \cdot 10^{35}$	35,2
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	13,3
Cu^+	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$2 \cdot 10^{27}$	27,3
Fe^{2+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$5 \cdot 10^{-37}$	$2 \cdot 10^{36}$	36,3
Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^3$	3,23
	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{11}$	11,86
Hg^{2+}	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{22}$	22
	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	16,2
	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{30}$	10,3
Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^8$	8,2
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$3,3 \cdot 10^{15}$	15,5
Sn^{4+}	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$0,7 \cdot 10^1$	0,8
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^9$	9,4
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{16}$	16,7

Таблица 5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0)

Окисленная форма	n	Восстановленная форма	E^0 , В	Окисленная форма	n	Восстановленная форма	E^0 , В
$F_2(г)$	2	$2F^-$	+2,87	Cu^{2+}	2	$Cu(тв)$	+0,34
$NaBiO_3 + 6H^+$	2	$Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O$	+1,80	$SO_4^{2-} + 4H^+$	2	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,77	Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,15
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52	Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	$S + 2H^+$	2	H_2S	+0,14
$PbO_2 + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46	$S_4O_6^{2-}$	2	$2S_2O_3^{2-}$	+0,22
$ClO_3^- + 6H^+$	6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45	$2H^+$	2	$H_2(г)$	0
$Cl_2(г)$	2	$2Cl^-$	+1,36	Pb^{2+}	2	$Pb(тв)$	-0,13
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	Sn^{2+}	2	$Sn(тв)$	-0,14
$MnO_2(тв) + 4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,29	Ni^{2+}	2	Ni^0	-0,23
$O_2(г) + 4H^+$	4	$2H_2O$	+1,23	Cd^{2+}	2	Cd^0	-0,40
$2IO_3^- + 12H^+$	10	$I_2 + 6H_2O$	+1,19	Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41
$Br_2(ж)$	2	$2Br^-$	+1,09	Fe^{2+}	2	$Fe(тв)$	-0,44
$HNO_2 + 4H^+$	1	$NO(г) + 2H_2O$	+0,99	$2CO_2(г) + 2H^+$	2	$H_2C_2O_4$	-0,49
$NO_3^- + 4H^+$	3	$NO(г) + 2H_2O$	+0,96	$As(тв) + 3H^+$	3	$AsH_3(г)$	-0,60
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94	Zn^{2+}	2	$Zn(тв)$	-0,76
Ag^+	1	$Ag(тв)$	+0,80	Mn^{2+}	2	$Mn(тв)$	-1,19
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2(г) + H_2O$	+0,80	Al^{3+}	3	$Al(тв)$	-1,66
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77	Mg^{2+}	2	$Mg(тв)$	-2,37
$H_3AsO_4 + 2H^+$	2	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56	Na^+	1	$Na(тв)$	-2,71
I_2	2	$2I^-$	+0,54	Ca^{2+}	2	$Ca(тв)$	-2,76
Cu^+	1	$Cu(тв)$	+0,52	K^+	1	$K(тв)$	-2,92
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	Li^+	1	$Li(тв)$	-2,96

Таблица 6

Коэффициенты активности ионов

Ионная сила р-ра Ион	0,0005	0,0010	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500	0,1000	0,2000
Одно- зарядный	0,98	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
Двух- зарядный	0,91	0,87	0,82	0,74	0,67	0,57	0,46	0,38	0,24
Трех- зарядный	0,80	0,73	0,64	0,54	0,44	0,33	0,25	0,18	0,04
Четырех- зарядный	0,68	0,58	0,45	0,35	0,26	0,16	1,10	0,07	0,003

Учебное издание

кандидат химических наук, доцент

ЗЕЙЛЕ ЛЮБОВЬ АНДРЕЕВНА

кандидат химических наук, доцент

БЕЛОУСОВА НАДЕЖДА ИВАНОВНА

старший преподаватель

ШЕВЦОВА ТАТЬЯНА АНДРЕЕВНА

ХИМИЯ

ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие к практическим занятиям
для студентов I курса медико-биологического факультета

Редакционно-издательский отдел СибГМУ
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107
тел. 8(382-2) 51-57-08
факс. 8(382-2) 51-53-15
E-mail: bulletin@bulletin.tomsk.ru
Редактор Харитоновна Е.М.

Подписано в печать 12.05.2011 г.
Формат 60x84^{1/16}. Бумага офсетная.
Печать ризограф. Гарнитура «Times». Печ. лист. 7
Тираж 100 экз. Заказ № 180

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии СибГМУ
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2