

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1.

Тема: Способы выражения состава раствора.

Учебно-целевые задачи: Научиться определять эквивалентные массы веществ и элементов с помощью закона эквивалентов. Научиться рассчитывать концентрации растворов. Приобрести навыки работы с мерной посудой.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Правила работы в химической лаборатории и правила техники безопасности.
2. Понятие о химическом эквиваленте и факторе эквивалентности.
3. Определение эквивалента вещества в реакциях обмена и окислительно-восстановительных реакциях.
4. Способы выражения состава раствора: массовая доля, мольная доля, молярная и моляльная концентрации, молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация).
5. Решение задач на концентрации растворов..

Правила техники безопасности

Порядок работы в химической лаборатории.

- ✓ без белого халата нельзя присутствовать на занятиях и находиться в лаборатории;
- ✓ рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке; на столе можно хранить тетрадь, ручку, карандаш; все остальные вещи следует хранить в специальных ящиках для портфелей; около рабочего места ничего не должно лежать;
- ✓ верхнюю одежду необходимо сдавать в гардероб;
- ✓ перед началом работы внимательно прочитать методичку и строго следовать описанию, приведенному в ней;
- ✓ реактивы и посуду не трогать без разрешения преподавателя; реактивы без этикеток не использовать в работе;
- ✓ после окончания работы рабочее место убрать; посуду за собой помыть;
- ✓ ход лабораторной работы записывать в тетрадь.

Меры предосторожности при работе в лаборатории.

- ✓ при работе в лаборатории необходимо быть очень внимательным, соблюдать осторожность;
- ✓ все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами проводить под вытяжным шкафом;
- ✓ нюхать химическое вещество. Нужно направлять пары или газ движением руки;
- ✓ категорически запрещается пробовать химические реактивы на язык;
- ✓ запрещается набирать ртом через пипетки жидкости, необходимо использовать резиновые груши;
- ✓ запомните: при приготовлении растворов кислот надо вливать кислоту в воду; использовать при этом толстостенную посуду;
- ✓ при измельчении щелочи нужно пользоваться фарфоровыми ступкой и пестиком; щелочь насыпают лопаткой;
- ✓ при нагревании пробирки нужно держать ее от себя и от товарища; пробирки не пережимать, нагрев вести равномерно над горелкой;
- ✓ переливать жидкости без брызг; не наклоняться над сосудом;
- ✓ при попадании кислоты на кожу, промыть поверхность обильно водой и нейтрализовать раствором пищевой соды;
- ✓ при попадании на кожу щелочи, промыть поверхность обильно водой и нейтрализовать 2–3% раствором уксусной или борной кислоты;
- ✓ если произошел разлив кислоты или щелочи, площадь засыпать песком из ящика, песок выкинуть, место разлива промыть водой, нейтрализовать раствором соды или кислоты;
- ✓ при работе с ЛВЖ надо работать в вытяжном шкафу, подальше от огня;
- ✓ действующие газовые и электроприборы не оставлять без присмотра;
- ✓ перед включением электроприборов в сеть проверить целостность вилки, розетки, провода, корпуса прибора;
- ✓ при уходе из лаборатории отключить газ, воду, энергию.

Правила пользования реактивами и химической посудой.

- ✓ реактивы хранят в стеклянной посуде, закрытой притертыми пробками; каждая банка должна быть снабжена этикеткой с четким названием и указанием концентрации;
- ✓ излишек реактива не сливать обратно в сосуд, а сливать в специальные склянки;
- ✓ после употребления банку закрыть и поставить на место;
- ✓ твердые реактивы брать при помощи ложек или лопаток, которые должны быть чистыми и сухими;
- ✓ жидкие реактивы брать при помощи стеклянных пипеток; нельзя отбирать пробу если Вы предварительно брали этой пипеткой реактив из другой банки;
- ✓ в химической лаборатории применяют тонкостенную стеклянную посуду;
- ✓ пробирки применяют для работы с небольшими объемами;
- ✓ химические стаканы используют для приготовления растворов, осаждения и промывания осадков;
- ✓ плоскодонные колбы для нагревания жидкостей;
- ✓ круглодонные колбы для нагревания жидких и твердых тел;

- ✓ колба Вюрца для перегонки жидкостей и проведения реакций, сопровождающихся выделением газов;
- ✓ конические колбы Эрленмейера применяют для титрования и переливания жидкостей;
- ✓ воронки используют для переливания жидкостей;
- ✓ бюксы, для взвешивания малого объема веществ;
- ✓ для измерения объемов служит специальная мерная посуда;
- ✓ мерная колба, плоскодонная с узким горлом, с отметкой до какого уровня наливать жидкость при 20⁰С, применяется для приготовления растворов определенной концентрации;
- ✓ пипетка, трубка с оттянутым концом используется для отбора точного объема жидкостей;
- ✓ бюретка необходима для измерения объема жидкостей, расходуемых в опыте;
- ✓ мерные цилиндры и мензурки;
- ✓ тигель для прокаливания сухих веществ;
- ✓ воронка Бюхнера, для фильтрования под вакуумом;
- ✓ фарфоровая посуда, например, ступка с пестиком для измельчения твердых тел.

Правила взвешивания на техnoxимических и аптекарских весах.

На аптекарских весах взвешивают с точностью до 1г, на техnoxимических с точностью до 0,01г, а на аналитических с точностью до 0,0001г. К каждому весам должен прилагаться собственный набор гирь–разновесов. Правильность установки весов проверяют с помощью арретира.

Правила взвешивания:

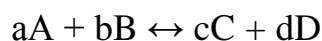
- ✓ весы не трогают с места;
- ✓ весы устанавливают:
 - а) горизонтально по отвесу;
 - б) при включенном арретире весы выводят на ноль, при помощи винтов на концах коромысла;
- ✓ чашки весов должны быть чистыми;
- ✓ вещества взвешивают на стекле, в бюксе или бумаге;
- ✓ разновесы ставят на правую чашку, а вещество на левую; в течение одной работы взвешивают на одних и тех же весах.

§1. Понятие о химическом эквиваленте и факторе эквивалентности

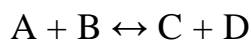
В химии широко используют понятие эквивалента и фактора эквивалентности.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции - одному электрону.

Например в реакции:



которую можно переписать в виде:



условная частица В, равноценна одной частице А, является эквивалентом вещества В данной реакции.

Множитель $1/z$ называют фактором эквивалентности вещества В и обозначают $f_{\text{экв}}(В)$.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(X)$ – число, обозначающее какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

$$f_{\text{экв}}(X) = 1/z$$

Молярная масса эквивалента (размерность г/моль) – равна массе вещества, эквивалентной 1 молю водорода или 1 молю электронов в химической реакции.

Молярная масса эквивалента равна молярной массе вещества умноженной на фактор эквивалентности:

$$M(1/z X) = M(X) \cdot f_{\text{экв}}(X) = M(X) / z$$

Существуют следующие формулы для определения молярных масс эквивалентов сложных веществ:

Кислоты: $M(1/z \text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность кислоты}}$

$$\text{HCl} : f(\text{HCl}) = 1 \quad M(1/1 \text{ HCl}) = \frac{M(\text{HCl})}{1}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \quad M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 : f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 \quad M(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3}$$

Основания: $M(1/z \text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность основания}}$

$$\text{NaOH} : f(\text{NaOH}) = 1 \quad M(\text{NaOH}) = \frac{M(\text{NaOH})}{1}$$

$$\text{Ba(OH)}_2 : f(\text{Ba(OH)}_2) = 1/2 \quad M(1/2 \text{ Ba(OH)}_2) = \frac{M(\text{Ba(OH)}_2)}{2}$$

$$\text{Al(OH)}_3 : f(\text{Al(OH)}_3) = 1/3 \quad M(1/3 \text{ Al(OH)}_3) = \frac{M(\text{Al(OH)}_3)}{3}$$

$$\text{Соли: } M\left(\frac{1}{z} \text{ соли}\right) = \frac{M(\text{соли})}{\text{число атомов Me} \cdot \text{степень окисления Me}}$$

$$K_2SO_4 : f(K_2SO_4) = \frac{1}{2} \quad M\left(\frac{1}{2}K_2SO_4\right) = \frac{M(K_2SO_4)}{2}$$

$$CaCl_2 : f(CaCl_2) = \frac{1}{2} \quad M\left(\frac{1}{2}CaCl_2\right) = \frac{M(CaCl_2)}{2}$$

$$Fe_2(SO_4)_3 : f(Fe_2(SO_4)_3) = \frac{1}{6} \quad M\left(\frac{1}{6}Fe_2(SO_4)_3\right) = \frac{M(Fe_2(SO_4)_3)}{6}$$

$$\text{Оксиды: } M\left(\frac{1}{z} \text{ оксида}\right) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{число атомов эл-та} \cdot \text{степень окисления эл-та}}$$

$$Na_2O : f(Na_2O) = \frac{1}{2} \quad M\left(\frac{1}{2}Na_2O\right) = \frac{M(Na_2O)}{2}$$

$$NiO : f(NiO) = \frac{1}{2} \quad M\left(\frac{1}{2}NiO\right) = \frac{M(NiO)}{2}$$

$$N_2O_5 : f(N_2O_5) = \frac{1}{10} \quad M\left(\frac{1}{10}N_2O_5\right) = \frac{M(N_2O_5)}{10}$$

§2. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора – величина, измеряемая количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме растворителя.

Ниже приведены наиболее часто употребляемые в химии способы выражения содержания растворенного вещества в растворе с условными обозначениями (Таблица 1.1):

Таблица 1.1.

Способ выражения растворенного вещества в растворе	Определение	Формулы, используемые для расчетов	Единицы измерения
массовая доля $\omega(X)$	процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-ра)} \cdot 100\%$	%
молярная доля N	отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе	$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ $N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i}$	—
молярная концентрация или молярность $C(X)$; C_M	отношение количества растворенного вещества к объему раствора	$C(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ра}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p-ра}}$ $C(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(X)}$	моль/л
эквивалентная концентрация или нормальность $C(1/zX)$; C_N	отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора	$C(1/zX) = \frac{n(1/zX)}{V_{p-ра}} = \frac{m(X)}{M(1/zX) \cdot V}$ $C_N(X) = \frac{z \cdot m(X)}{M(X) \cdot V_{p-ра}}$ $C_N(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(1/zX)}$ $C_N(X) = z \cdot C(X)$	моль/л
моляльная концентрация $b(X)$	отношение количества растворенного вещества к массе растворителя	$b(X) = \frac{n(X)}{m_{p-ля}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{p-ля}}$	моль/кг

$m(X)$ – масса растворенного вещества;

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества;

$V(p-ра)$ – объем раствора;

$m(p\text{-ля})$ – масса растворителя;

n_1 и n_2 – соответственно количество вещества растворителя и растворенного вещества;

$n(1/z)$ – количества эквивалентов растворенного вещества;

$n(X)$ – количество растворенного вещества.

§3. Закон эквивалентов.

Закон эквивалентов: вещества реагируют в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Если взято $n(\text{экв1})$ моль эквивалентов одного вещества, то столько же моль эквивалентов другого вещества $n(\text{экв2})$ потребуется в данной реакции.

Поэтому для расчета количества вещества можно использовать закон эквивалентности, т. е. отношение:

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2}$$

Отношение $\frac{m}{\mathcal{E}} = n_{\text{экв}}$, где $n_{\text{моль-экв}}$ – количество моль-эквивалентов реагирующих веществ, это значит, что в точке эквивалентности:

$$n_{\text{моль-экв1}} = n_{\text{моль-экв2}}$$

В то же время n можно рассчитать исходя из формулы:

$$C_N = \frac{n_{\text{моль-экв}}}{V}$$

где C_N – молярная концентрация эквивалента и тогда:

$$n_{\text{моль-экв}} = C_N \cdot V$$

Основная формула расчёта в объёмном анализе: $C_N \times V_1 = C_{N_2} \times V_2$

Часто C_N заменяют на N (нормальность) и в этом случае приведенная формула в упрощённом виде будет выглядеть следующим образом:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Для расчётов часто применяют также величину, называемую титром.

Титр – это количество граммов растворенного вещества в 1мл раствора, обозначаемый буквой T с индексом справа внизу, указывающим название растворенного рабочего вещества. Например, T_{HCl} или T_{KMnO_4} . Титр рассчитывают по следующим формулам:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \quad \text{или} \quad T = \frac{m}{V} \quad (\text{г/мл})$$

В некоторых случаях удобно выражать титр не в граммах рабочего вещества, а в граммах определяемого вещества, реагирующего с 1 мл рабочего раствора. Такой титр называют титром по определяемому веществу.

§4. Лабораторная работа «Приготовление раствора CuSO_4 заданной концентрации»

1. Вычислите, какое количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо для приготовления 250 мл 0,5н раствора, рассчитанного на безводную соль.

2. Взвесьте это количество соли в предварительно взвешенное часовое стекло.
3. Высыпьте навеску через воронку в мерную колбу на 250 мл и тщательно смойте из промывалки часовое стекло над воронкой. Воронку также тщательно обмойте из промывалки дистиллированной водой.
4. Навеску растворите в небольшом количестве воды, затем долейте колбу до черты, закройте пробкой и хорошенько перемешайте.
5. Определите ареометром с помощью руководителя плотность полученного раствора.
6. Рассчитайте:
 - а) массовую долю (%) CuSO_4 в приготовленном растворе;
 - б) молярность полученного раствора.
7. Результаты опыта сведите в таблицу:

№	Вид определения	Данные опыта
1	Объем заданного раствора	
2	Нормальность заданного раствора	
3	Весовое количество CuSO_4 для приготовления заданного раствора	
4	Весовое количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготовления заданного раствора	
5	Плотность заданного раствора из опыта	
6	Плотность раствора по таблице	
7	Массовая доля CuSO_4 в заданном растворе	
8	Молярность заданного раствора	

§5. Примеры решения типовых задач

1. Вычисления, связанные с пересчетом концентраций растворов из одних единиц в другие.

Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию и моляльность раствора, в котором массовая доля CuSO_4 равна 10%. Плотность раствора 1,107 г/мл.

Решение.

Определим молярную массу и молярную массу эквивалента CuSO_4 :

$$M(\text{CuSO}_4) = 159,61 \text{ г/моль}$$

$$M(1/2\text{CuSO}_4) = 159,61/2 = 79,8 \text{ г/моль}$$

В 100 г раствора с $\omega(\text{CuSO}_4) = 10\%$ содержится 10 г CuSO_4 и 90 г H_2O .

Следовательно, моляльность раствора CuSO_4 равна

$$b(\text{CuSO}_4) = 10/159,61 \cdot 0,09 = 0,696 \text{ моль/кг}$$

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента относятся к 1 л раствора:

$$m = \rho V = 1,107 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1107 \text{ г} = 1,107 \text{ кг}$$

В этой массе раствора содержится

$$1,107 \cdot 0,1 = 0,1107 \text{ кг CuSO}_4, \text{ что составляет}$$

$$110,7 \text{ г} / 159,61 = 0,693 \text{ моль и } 110,7 / 79,8 = 1,386 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента данного раствора соответственно равны 0,693 и 1,386 моль/л.

2. *Расчеты, связанные с приготовлением разбавленных растворов из концентрированных.*

Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30% ($\rho = 1,180$ г/мл) требуется для приготовления 20 л 0,5М раствора этой кислоты?

Решение.

Определим массу азотной кислоты в 20 л 0,5М раствора:

$$C(\text{HNO}_3) = m / (M \cdot V), \quad M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль},$$

$$m = 0,5 \cdot 63,01 \cdot 20 = 630,12 \text{ г}$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, надо определить, в каком объеме раствора с массовой долей HNO_3 30% содержится 630,1 г HNO_3 :

$$V = m / \rho \cdot w = 630,1 \text{ г} / 0,3 \cdot 1,18 \text{ г/мл} = 1780 \text{ мл} = 1,78 \text{ л}$$

Следовательно, чтобы приготовить 20 л 0,5 М HNO_3 надо израсходовать всего 1,78 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 равной 30%.

3. *Смешивание растворов разных концентраций.*

Какую массу раствора с массовой долей KOH 20% надо прибавить к 250 г раствора с массовой долей KOH 90%, чтобы получить раствор с $w(\text{KOH}) = 50\%$?

Решение.

Определяем массу KOH , находящуюся в 250 г 90% раствора:

$$m(\text{KOH}) = w \cdot m(\text{ра KOH}) = 0,9 \cdot 250 \text{ г} = 225 \text{ г}$$

Определяем массу KOH , находящуюся в X г 20% раствора KOH :

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \cdot X \text{ г}$$

Масса полученного раствора будет $(250 + X)$ г, в нем содержится $(225 + 0,2 \cdot X)$ г KOH , что составляет 50% от массы раствора. Составляем уравнение:

$$225 + 0,2 \cdot X = 0,5 \cdot (250 + X)$$

$$X = 333,3 \text{ г}$$

4. *Вычисления с использованием молярной концентрации эквивалента.*

Определите концентрацию раствора KOH , если на нейтрализацию 0,035 л 0,3н H_3PO_4 израсходовано 0,02 л раствора KOH .

Решение.

Из закона эквивалентов следует, что количество эквивалентов всех участвующих в химической реакции веществ одинаково. В реакции участвуют $0,035 \cdot 3 = 0,105$ эквивалента H_3PO_4 .

Для нейтрализации H_3PO_4 потребуется такое же количество вещества эквивалента KOH , т.е.

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot C(\text{H}_3\text{PO}_4) = V(\text{KOH}) \cdot C(\text{KOH})$$

$$\frac{V_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{V_{\text{KOH}}} = \frac{0.0105}{0.02} = 0.53N$$

§6. Задачи для самостоятельного решения

1. Определите массовую долю (%) хлорида калия в растворе, содержащем 0,053 кг KCl в 0,5 л раствора, плотность которого 1,063 г/мл.

Ответ: 10%.

2. Какова масса NaOH, содержащегося в 0,2 л раствора, если молярная концентрация раствора 0,2 моль/л?

Ответ: 1,6 г.

3. Определите молярную концентрацию эквивалента хлорида железа (III), если в 0,3 л раствора содержится 32,44 г FeCl₃.

Ответ: 2 моль/л.

4. В какой массе эфира надо растворить 3,04 г анилина C₆H₅NH₂, чтобы получить раствор, молярность которого 0,3 моль/кг?

Ответ: 0,107 кг.

5. Определите титр 0,01N KOH.

Ответ: 0,000561 г/мл

6. Рассчитайте молярные доли глюкозы C₆H₁₂O₆ и воды в растворе с массовой долей глюкозы 36%.

Ответ: 0,053; 0,947.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №2

Тема: Коллигативные свойства растворов

Учебно-целевые задачи: Изучить коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов. Научиться экспериментально определять молекулярную массу методом криометрии.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Давление насыщенного пара над жидкостью и факторы, от которых оно зависит.
2. Относительное понижение давления насыщенного пара. Закон Рауля.
3. Криоскопическая и эбулиоскопическая зависимости. Физический смысл их постоянных.
4. Осмос, его механизм. Осмотическое давление с точки зрения термодинамики. Закон Вант-Гоффа.
5. Дать сравнительную характеристику осмотических свойств разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов.
6. Рассмотреть изучаемые растворы с точки зрения их биологической значимости (плазмолиз, гемолиз, гипо-, гипер- и изотонические растворы) и практического применения в медицине.

§1. Биологическая значимость растворов. Общие представления о растворах.

Растворы представляют для биологии, физиологии и медицины особый интерес, так как все важные биологические системы (цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и др.) являются водными растворами солей белков, углеводов, липидов. Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биологических реакций в живых организмах протекают в растворах.

Раствором называется находящаяся в состоянии равновесия гомогенная система переменного состава из двух или более веществ, которая достигла минимальной энергии Гиббса в результате взаимодействия всех ее частиц, за счет всех возможных сил взаимодействия.

Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора. Для характеристики составных частей раствора используют понятия растворитель и растворенное вещество, хотя эти понятия в известной степени условны. Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем считается вода. Понятия растворитель и растворенное вещество не применяют по отношению к твердым растворам и газовым смесям, независимо от того, в каких соотношениях находятся в этих системах компоненты. По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Например, смеси газов (воздух) являются газообразными растворами; растворы солей в воде – жидкими; сплавы золота с медью, никеля с медью и другие – твердыми растворами.

Растворы веществ с молекулярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молекулярной массой больше 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС на три класса – растворы электролитов, неэлектролитов и амфолитов.

Растворы электролитов – растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот и оснований. Например, растворы KNO_3 , HCl , KOH .

Растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Растворы амфолитов – растворы веществ, которые могут диссоциировать и по кислотному и по основному типу. Например, растворы $\text{Al}(\text{OH})_3$, глицина.

У растворов имеется ряд свойств, называемые коллигативными, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от количества частиц. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами является осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, скорость диффузии. Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов, определения молярной массы растворенного вещества, а так же его степени диссоциации или показателя ассоциации.

§2. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Французский физико-химик Ф.М.Рауль первым провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, например воду, то в этой системе будет протекать два процесса: испарение молекул воды с поверхности жидкости и обратный процесс – конденсация молекул из газовой фазы на поверхности жидкости. Через некоторое время в системе установится динамическое равновесие ($\Delta G = 0$), т.е.

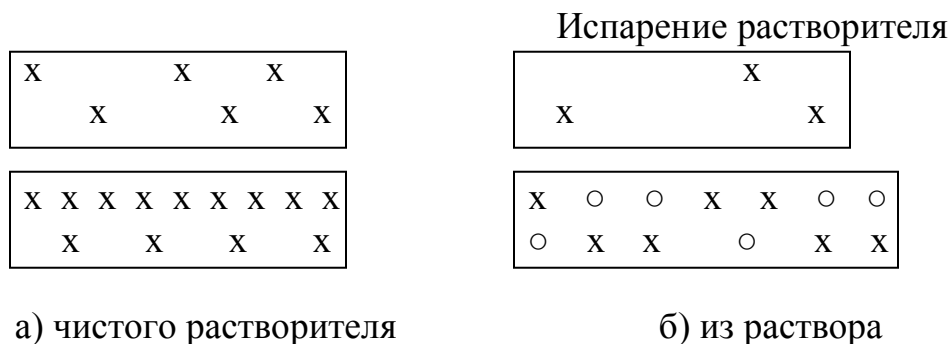
такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, равно числу частиц, переходящих в жидкость из газовой среды.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара p^0 называют давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя.

При повышении температуры давление насыщенного пара над растворителем возрастает в соответствии с принципом Ле Шателье, так как растворение – процесс эндотермический ($\Delta H_{\text{исп.}} > 0$).

Каково будет давление насыщенного пара, если в летучий растворитель (вода, спирт) внести не летучее растворимое вещество (NaCl, сахароза и т.д.)? Концентрация растворителя в образовавшемся растворе, уменьшится число частиц растворителя, переходящих в газовую фазу (рисунок 2.1).

Рисунок 2.1



Поэтому давление насыщенного пара над растворителем нелетучего вещества должно быть меньше, чем над чистым растворителем: чем концентрированнее раствор, тем ниже давление пара растворителя над раствором. Рауль сформулировал закон:

Давление пара раствора, содержащего нелетучее вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p \cdot x(X_1)$$

где: p – давление пара над раствором, Па; K_p – константа Рауля, Па; $x(X_1)$ – молярная доля растворителя x_1 ,

равная $\frac{n(X_1)}{n(X_1)+n(X_2)}$, где: $n(X_1)$ – количество вещества растворителя, моль; $n(X_2)$ –

количество растворенного вещества, моль.

При $x(X_1) = 1$ коэффициент пропорциональности K_p численно равен давлению чистого пара растворителя p^0 и равенство принимает вид:

$$p = p^0 \cdot x(X_1)$$

С другой стороны, $x(X_1) = 1 - x(X_2)$, где: $x(X_2)$ – молярная доля растворенного вещества X_2 .

Из этого следует, что

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x(X_2),$$

где: p^0 - давление пара над растворителем, Па; p – давление пара растворителя над раствором не летучего вещества, Па; $p^0 - p$ – абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;

$\frac{p^0 - p}{p^0}$ – относительное понижение давления пара над раствором, Па;

Данное уравнение отражает другую, более часто применяемую формулировку закона Рауля:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего электролита равно молярной доле растворенного вещества.

Для растворов электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент Вант-Гофа (i), т.е.:

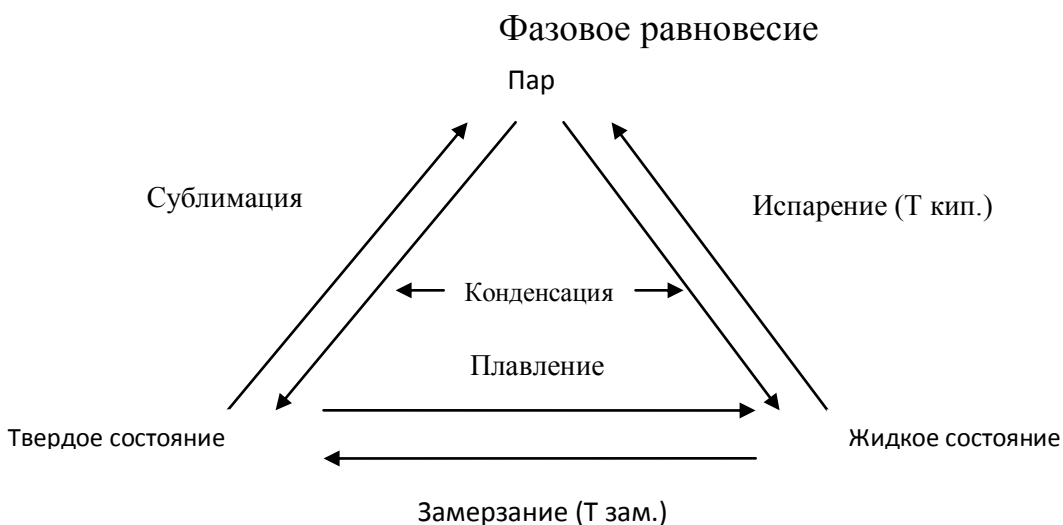
$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \cdot x(X_2)$$

Закон Рауля точно соблюдается только для идеальных растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленней раствор, тем больше он приближается к идеальному.

Прямыми следствиями понижения давления пара над раствором является изменение температуры замерзания и кипения растворов.

§3. Температура кристаллизации и температура кипения раствора

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех разных агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают взаимные обратимые превращения: плавление и замерзание, испарение и конденсацию, сублимацию и конденсацию (рисунок 2.2).



Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния – парообразное и твердое – характеризуется соответственно температурами кипения и замерзания.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, при чем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешней.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса – конденсации) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление не меняется, то кипение ее в открытом сосуде происходит при постоянной температуре до тех пор, пока полностью не исчезнет жидкая фаза. Температура, при которой данная жидкость кипит в условиях давления 101,3 кПа, называют **нормальной температурой кипения**.

Замерзание (затвердевание) представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество, частицы которого (кристаллы) образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающими из нее кристаллами твердой фазы.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазами (скорость кристаллизации равна скорости плавления) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление остается постоянным, то при ее охлаждении температура будет оставаться постоянной,

соответствующей температуре замерзания, до тех пор, пока не произойдет полное затвердевание.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил: **повышение температуры кипения ΔT_K и понижение температуры замерзания ΔT_3 разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации раствора:**

$$\begin{cases} \Delta T_K = E \cdot b(X), \\ \Delta T_3 = K \cdot b(X), \end{cases}$$

где: $b(X)$ – молярная концентрация, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; E и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Физический смысл констант E и K становится ясен, если принять $b(X) = 1$ моль/кг. Тогда $E = \Delta T_K$, а $K = \Delta T_3$. иначе говоря, эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномолярного раствора, а константа криоскопическая – понижению температуры замерзания одномолярного раствора.

Эбуллиоскопические и криоскопические константы зависят только от природы растворителя, и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы).

Эбуллиоскопические и криоскопические константы некоторых растворителей приведены в приложении таблица 4.

Если растворение вещества в некотором растворителе связано с диссоциацией или ассоциацией молекул этого вещества, то эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей в формулы для расчета повышения температуры кипения и понижения точки замерзания должен быть введён в качестве множителя изотонический коэффициент Вант-Гоффа, i :

$$\begin{cases} \Delta T_K = i \cdot E \cdot b(x) \\ \Delta T_3 = i \cdot K \cdot b(x) \end{cases}$$

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбуллиоскопического и криоскопического методов определения молярных масс веществ (эбулиометрии и криометрии).

Молярные массы (кг/моль) растворённых веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{E \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T_K \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad \text{и} \quad M = \frac{K \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T_3 \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$m_{\text{р.в.}}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г;

ΔT_3 – понижение температуры замерзания и ΔT_K – повышение температуры кипения (определённые экспериментально), К;

E и K – эбулиометрическая и криоскопическая константы, $\text{кг} \times \text{К} \times \text{моль}^{-1}$;

Методы эбулиоскопии и криометрии широко используются при физико-химическом изучении биологических объектов.

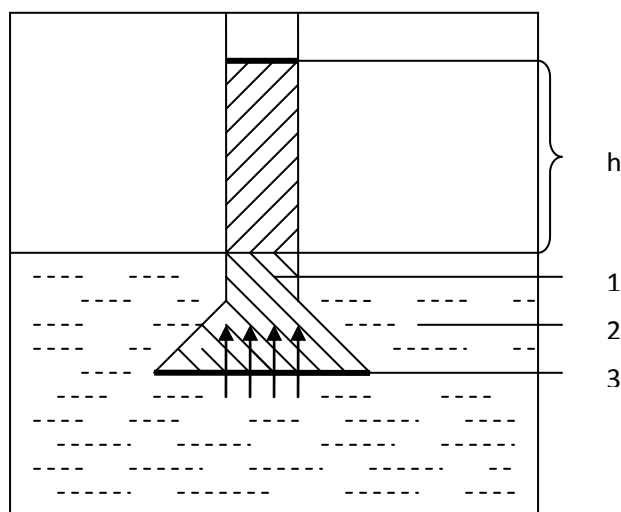
§4. Осмос и осмотическое давление

Представим стеклянный сосуд с водой (чистый растворитель), в который опускают конусовидный цилиндр, снабженный внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (или какого-либо другого растворителя), но не молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны различаются по составу, структуре, размеру пор, отношению к различным растворителям. Они могут быть животного (например, мочевого пузыря), растительного (оболочка клетки) и искусственного происхождения (пленки из целлофана). Некоторые из них проницаемы только для растворенного вещества, другие только для молекул растворителя.

Наполним цилиндр водным раствором глюкозы так, чтобы уровни жидкости в сосуде и цилиндре совпадали. Если бы полупроницаемой перегородки не было, то на основании II закона термодинамики (стремление к максимальной неупорядоченности и возрастанию энтропии) происходит выравнивание концентрации растворов в обеих частях прибора за счет диффузии молекул воды в цилиндр. Однако в данном случае диффузии молекул в сосуд препятствует полупроницаемая перегородка, и выравнивание концентраций осуществляется в одностороннем порядке, только за счет медленного перехода части молекул воды из сосуда в цилиндр, где концентрация растворенного вещества выше. Это происходит за счет осмоса (рисунок 2.3).

Рисунок 2.3

Осмоз в системе растворитель-раствор



1. водный раствор глюкозы;
2. чистый растворитель;

Осмозом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

В результате осмоса объем раствора в цилиндре увеличивается, и уровень жидкости постепенно повышается. При этом создается препятствующее осмосу дополнительное гидростатическое давление $P_{\text{гидр}}$, столба жидкости высотой h . При некоторой высоте h_{max} гидростатическое давление достигает такого значения, при котором осмос прекратится, т.е. наступит осмотическое равновесие.

Дополнительное гидростатическое давление столба жидкости можно рассчитать по формуле:

$$p_{\text{гидр}} = \rho \cdot g \cdot h$$

где: $P_{\text{гидр}}$ – гидростатическое давление (дополнительное), н/м²; h – высота столба жидкости, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³; g – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с².

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом определяет осмотическое давление раствора.

Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

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

$$\pi = c(x) \cdot R \cdot T,$$

где: π – осмотическое давление, кПа; $c(x)$ – молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; T – абсолютная температура, К.

Данное выражение аналогично уравнению Клапейрона – Менделеева для идеальных газов: $pV=nRT$, однако эти уравнения описывают разные процессы.

Таким образом, закон Вант-Гоффа показывает зависимость осмотического давления от концентрации и температуры.

Для электролитов необходимо учитывать, что в данных растворах происходит электролитическая диссоциация. Если учесть, что из N_0 молекул растворённого вещества образуется N_1 дочерних частиц, то в уравнение закона Вант-Гоффа для расчёта осмотического давления придётся ввести дополнительный множитель называемый **изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа**, который равен $i=1+\alpha \cdot (n-1)$, где n – число ионов (положительных и отрицательных), образующихся при диссоциации одного моль электролита; α – степень диссоциации – отношение числа отдельных частиц (нормальных молекул, ионов, ассоциированных или более простых дочерних молекул) N_i

к общему числу молекул растворённого вещества N_0 в объёме раствора: $\alpha = \frac{N_i}{N_0}$.

Таким образом, для расчета осмотического давления растворов электролитов пользуются следующим уравнением:

$$\pi = iCRT$$

§5. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определённой формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**.

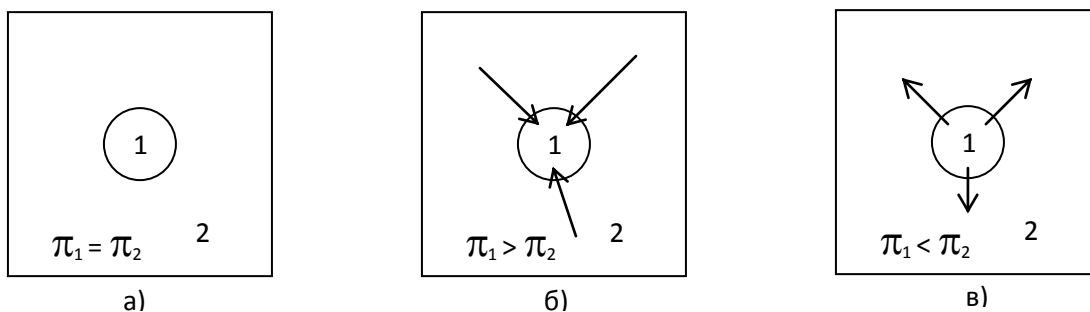
Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является **гипертоническим** по отношению ко второму, а второй – **гипотоническим** по отношению к первому.

При помещении клеток в изотонический раствор клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют (рисунок 2.4а).

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (рисунок 2.4б). В случае эритроцитов этот процесс называют гемолизом. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется “лаковой кровью”.

При помещении в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание - называется плазмолизом (рисунок 2.4в).

Рисунок 2.4



Осмотическое давление биологических жидкостей у разных живых организмов неодинаково. Так осмотическое давление крови человека при 310К (37°C) составляет 780 кПа (7,7 атм.). Такое же давление создаёт и 0,9%-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов Na^+ и Cl^- имеются и другие ионы, а также ВМС и форменные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входят в состав крови. Эти растворы применяются в качестве кровезаменителей в хирургии.

Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

Явление осмоса широко используется в медицинской практике. Так, в хирургии применяют гипертонические повязки (марля, смоченная в гипертоническом 10%-ном растворе NaCl), которые вводят в гнойные раны.

Действие слабительных – горькой соли $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ также основано на явлении осмоса.

Гипертонические растворы в небольших количествах вводятся иногда внутривенно при глаукоме, чтобы уменьшить избыточное количество влаги в передней камере глаза.

В случаях, когда мембрана проницаема не только для растворителя, но и для некоторых растворённых веществ, перенос последних из раствора в растворитель позволяет осуществить **диализ**, применяемый как способ очистки полимеров и коллоидных систем от низкомолекулярных примесей, например электролитов. Многие болезни в организме человека возникают из-за повышения в крови уровня веществ, которые являются продуктами распада или промежуточными продуктами различных физиологических реакций. Например, почечную недостаточность вызывает нарастание уровня продуктов распада белка, таких как креатин, мочевины и так далее.

В случае печеночной недостаточности, в том числе с метастатическими и первичными опухолями, в организме концентрируется билирубин (появляется при распаде гемоглобина), который при нормальном функционировании печени выводится из нее через желчь. Также в онкологии может образовываться опухолевая интоксикация, которая сопровождается увеличением уровня патологических белков, являющиеся продуктом жизнедеятельности опухоли. Такие повышения токсических веществ может вызывать сильное негативное влияние на функционирование самых различных органов и систем, в некоторых случаях приводя к серьезным осложнениям и смерти пациента. Удаление токсических веществ выполняется благодаря **гемодиализу**. Аппарат для гемофильтрации является сложным медицинским устройством, который, по сути, представляет собой фильтр, состоящий из десяти тысяч «диализных мембран» (микроскопических волокон). Каждое волокно имеет толщину всего в 0.3 миллиметра. Также волокна имеют специальную структуру – полые с полупроницаемыми стенками. По этим полостям фильтруется кровь, при этом снаружи она омывается раствором, который движется в обратном направлении. При достижении крови внутреннего капилляра, все токсины с определенной массой проходят через них. Далее они удаляются диализирующим раствором. Полезные клетки и поры при этом остаются в потоке крови.

Проход через мембрану токсических веществ возможен благодаря физическим законам. Когда диализирующий раствор и кровь с различным количеством определенных веществ разделяются всего лишь полупроницаемой мембраной, разница в концентрации нивелируется миграцией молекул. Благодаря этому молекулы под действием диффузии свободно переходят из одной жидкости в другую. При этом процессе клетки крови и ее белки также стремятся компенсировать разницу в концентрации, однако их размеры более крупные, что не позволяет им пройти через микропоры, и они остаются в крови.

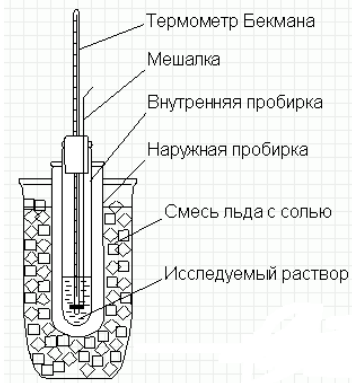
Существует и обратный осмос. Если со стороны раствора с большей концентрацией солей создать определенное давление, то происходит обратный процесс (обратный осмос): молекулы воды начинают проникать через поры мембраны из раствора с большей концентрацией солей в раствор с меньшей концентрацией.

§6. Лабораторная работа

«Определение молекулярной массы неэлектролита криометрическим методом»

Схема установки, используемой для криоскопических измерений, приведена на рисунке. В опыте используется дифференциальный термометр Бекмана, который предварительно должен быть настроен на используемый интервал температур. Следует

учитывать, что при неосторожном обращении с термометром Бекмана может произойти падение капельки ртути в верхний резервуар термометра, и его настройку придётся производить заново. Для точных измерений необходимо, чтобы охлаждение исследуемой жидкости происходило как можно медленнее. Для этого служит воздушная прослойка между внешней и внутренней пробирками. При проведении опыта исследуемую жидкость необходимо постоянно перемешивать для её равномерного охлаждения.



1. Калибровка термометра Бекмана

Для определения понижения температуры кристаллизации раствора термометр Бекмана необходимо откалибровать. Для этого в первом опыте замораживают дистиллированную воду.

В тщательно промытую дистиллированной водой и высушенную внутреннюю пробирку наливают 50 мл дистиллированной воды. Термометр Бекмана помещают в пробирку таким образом, чтобы нижний резервуар термометра был полностью погружён в воду. Внутреннюю пробирку с термометром и мешалкой помещают во внешнюю и погружают последнюю в охлаждающую смесь. Непрерывно перемешивая воду, наблюдают за перемещением столбика ртути в капилляре термометра. При проведении опыта обычно имеет место переохлаждение воды (примерно на 1°C). В этом случае вслед за медленным понижением уровня ртути в капилляре наблюдается его быстрое повышение и стабилизация на значении, которое отвечает температуре кристаллизации воды. Полученное значение температуры t_0 на шкале термометра Бекмана, отвечающее 0°C , записывается.

Внутреннюю пробирку вынимают из внешней и осторожно нагревают рукой для расплавления образовавшихся кристаллов льда (при правильном проведении опыта кристаллы должны образовываться в объёме жидкости, а не на стенках пробирки). После того, как все кристаллы расплавились и температура воды повысилась на $1-2^{\circ}\text{C}$ выше t_0 , опыт повторяют. Если разность между первым и вторым полученными значениями t_0 превышает 0.1°C , опыт проводят ещё раз.

По результатам проведённых опытов рассчитывают среднее значение \bar{t}_0 на шкале термометра Бекмана, отвечающее 0°C , которое используется в дальнейшем для расчёта понижения температуры кристаллизации раствора.

2. Определение понижения температуры кристаллизации раствора

На аналитических весах отвешивают определённое количество растворимого вещества - неэлектролита (по указанию преподавателя или лаборанта). Вынув из

внутренней пробирки термометр и мешалку, навеску полностью переносят в пробирку и перемешивают мешалкой до полного растворения вещества. Следует обратить внимание на то, чтобы на стенках пробирки не оставалось прилипших кристалликов.

Внутреннюю пробирку помещают во внешнюю и аналогичным описанному выше образом проводят охлаждение раствора, фиксируя температуру начала кристаллизации раствора $t_{кр}$.

Поскольку по мере выпадения кристаллов растворителя концентрация раствора увеличивается, за температуру начала кристаллизации раствора $t_{кр}$ принимают наибольшее значение температуры, достигнутое после переохлаждения. Опыт повторяют трижды и за температуру начала кристаллизации раствора принимают среднее значение $\bar{t}_{кр}$.

Рассчитывают понижение температуры кристаллизации раствора: $\Delta t = \bar{t}_0 - \bar{t}_{кр}$

3. Расчёт молекулярной массы растворённого неэлектролита

По полученному значению понижения температуры кристаллизации раствора вычисляют молекулярную массу растворённого вещества:

$$M = K \cdot \frac{1000 \cdot m(X)}{m(H_2O) \cdot \Delta t}$$

Здесь K – криоскопическая константа воды ($K = 1.86$); $m(H_2O)$ – масса растворителя; $m(X)$ – масса растворённого вещества.

Используя полученное и истинное значения молекулярной массы, рассчитывают относительную погрешность определения молекулярной массы и сравнивают её с предельной погрешностью метода.

§7. Задачи для самостоятельного решения

1. Чему равно осмотическое давление 0,5М раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 25°C?
2. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно находиться в 0,5л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1л которого содержится 9,2г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?
3. При 25°C осмотическое давление некоторого водного раствора равно 1,24МПа. Вычислить осмотическое давление раствора при 0°C.
4. При 20°C смешивают 1л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 234,4кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8кПа. Найти осмотическое давление смешанного раствора.
5. Раствор, в 100 мл которого находится 2,30 г вещества, обладает при 298К осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молекулярную массу вещества.
6. Каково будет при 20°C давление насыщенного пара над раствором содержащего 0,2моль сахара в 450г воды?
7. Чему равно давление насыщенного пара над 10% раствором карбамида $CO(NH_2)_2$ при 100°C?
8. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100г воды растворить 9г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

9. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40%-ный (по массе) раствор этилового спирта C_2H_5OH ?

10. При растворении 15г хлороформа в 400г диэтилового эфира температура кипения повысится на $0,665^{\circ}C$. Определите молекулярный вес хлороформа.

11. При растворении в 6,18г нафталина в 150г бензола температура замерзания последнего понизилась на $1,67^{\circ}C$. Определить молекулярный вес нафталина

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №3.

Тема: Ионное произведение воды. рН и рОН. Буферные растворы.

Учебно-целевые задачи: Научиться рассчитывать кислотность (основность) различных растворов. Изучить механизм действия буферных растворов. Научиться готовить буферные растворы с заданным значением рН

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Ионное произведение воды и водородный показатель (рН).
2. Реакция среды в растворах слабых кислот и оснований.
3. Понятие об активной, потенциальной и общей кислотности.
4. Буферные системы, их классификация и механизм действия.
5. Основное уравнение теории буферного действия: уравнение Гендерсона – Гассельбаха.
6. Буферная емкость и ее определение.
7. Буферные системы и регуляции кислотно-основного равновесия в организме.

К числу исключительных свойств живых организмов относится поддержание кислотно-щелочного (протолитического) баланса на необходимом уровне. Это выражается в достаточно постоянных значениях рН биологических сред и в способности восстанавливать рН при поступлении в эти среды кислот и оснований. В процессе жизнедеятельности в организме образуется большое количество кислот и прежде всего углекислоты (до 13 моль ежедневно), которая в основном выводится из организма при дыхании в виде оксида углерода (IV). Нарушение выделения углекислоты приводит к

серьезным патологиям. Согласно расчетам для нарушения кислотно-щелочного баланса у человека достаточно задержки в организме всего 0,15 моль кислоты.

В организме образуются также нелетучие кислоты (серная, фосфорная, молочная и др.) в количестве 0,03-0,08 моль/сут. При некоторых патологических процессах, например, при диабете, нелетучих кислот образуется до 1 моль/сут., в основном это ацетоуксусная и β -оксимасляная кислоты. От этих кислот организм освобождается благодаря мочевыделению.

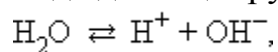
Основные продукты (азотистые основания, аммиак) образуются в организме в результате метаболизма аминокислот и белков. Они либо включаются в процессы дальнейшего метаболизма, либо выводятся из организма через почки.

С помощью физиологических процессов кислоты и основания выводятся из организма очень медленно, быстрая их нейтрализация и поддержание рН жидких сред на необходимом уровне осуществляется за счет физико-химических процессов, среди которых прежде всего следует отметить протолитическое равновесие в буферных системах.

§1. Ионное произведение воды. рН и рОН

Важное значение имеет диссоциация воды, поскольку, являясь слабым электролитом и обычным растворителем, она участвует в кислотно-основном равновесии растворенных в ней электролитов.

Вода диссоциирует на ионы:



ее константа при 298 К равна

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

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

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

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

Численная величина произведения ионов, на которые диссоциирует вода, называемое **ионным произведением воды $K_{\text{в}}$** , равна

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}}{18} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Таким образом, в пределах 15–25 °С ионное произведение воды $K_{\text{в}} = 10^{-14}$ моль²/л². Для чистой воды, где $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, концентрация любого иона равна $\sqrt{K_{\text{в}}} = 10^{-7}$ моль/л.

Рассмотрим, как изменится концентрация при добавлении других веществ, например, соляной кислоты, которая диссоциирует в воде на ионы H^+ и Cl^- . Концентрация ионов H^+ в растворе станет увеличиваться, а концентрация $[\text{OH}^-]$ уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[\text{OH}^-]$ увеличится, а $[\text{H}^+]$ уменьшится. Концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ взаимосвязаны: чем больше одна

величина, тем меньше другая, и наоборот. Зная $[H^+]$ и K_b , можно рассчитать $[OH^-]$: $[OH^-] = K_b / [H^+]$ и наоборот

Итак, равенство $[H^+]$ и $[OH^-]$ соответствует нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$, при $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ – кислой, при $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ – щелочной. Чтобы не писать числа с показателем степени, кислотность раствора часто выражают через отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, называя эту величину **pH**.

Для определения кислотно-основных свойств раствора пользуются **водородным показателем pH**. По определению, это отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:

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

Величина pH впервые была введена датским химиком С. Серенсоном. Буква “p” – начальная от датского слова *potenz* (математическая степень), “H” – символ водорода. В кислых растворах $pH < 7$, в нейтральных $pH = 7$, в щелочных $pH > 7$.

Для расчетов удобно логарифмировать выражение для K_b : $pH + pOH = 14$.

Поскольку $pH + pOH = 14$, можно видеть, что pH может меняться от небольших отрицательных значений до величин, немного превышающих 14 (pH NaOH с $C = 2$ равен 14,3).

Качественно кислотность и щелочность среды определяется с помощью индикаторов, изменяющих свою окраску в зависимости от pH среды, в которой они растворены. Так, например, лакмус имеет красную окраску при $pH=5$ и синюю при $pH=8$. В промежутке от 5 до 8 окраска меняется от красной до синей. Этот интервал называется **областью перехода индикатора**. Фенолфталеин из меняет окраску с бесцветной до малиновой в интервале pH 8,2-10, а метиловый оранжевый – от красной до желтой при pH 3,1-4,4.

В растворах различают активную, потенциальную (резервную) и общую кислотность.

Активная кислотность измеряется активностью (концентрацией) водород-ионов в растворе и определяет pH раствора. В растворах сильных кислот и оснований pH зависит от концентрации кислоты или основания, и активность ионов H^+ и OH^- может быть рассчитана по формулам:

$$a(H^+) = C(\frac{1}{2} \text{кислота}) \cdot \alpha_{\text{каж}} \quad pH = -\lg a(H^+)$$

$$a(OH^-) = C(\frac{1}{2} \text{основание}) \cdot \alpha_{\text{каж}} \quad pOH = -\lg a(OH^-), \quad pH = 14 - pOH$$

$$pH = -\lg C(\frac{1}{2} \text{кислота}) \text{ для предельно разбавленных растворов сильных кислот}$$

$$pOH = -\lg C(\frac{1}{2} \text{основание}) \text{ для предельно разбавленных растворов оснований}$$

Потенциальная кислотность измеряется количеством водород-ионов, связанных в молекулах кислоты, т.е. представляет собой «запас» недиссоциированных молекул кислоты.

Общая кислотность – сумма активной и потенциальной кислотностей, которая определяется аналитической концентрацией кислоты и устанавливается титрованием

Кислотно-основной гомеостаз – постоянство pH биологических жидкостей, тканей и организмов. В таблице

Определенные значения pH имеют исключительно большое значение для жизнедеятельности живых организмов. Биохимические процессы в них должны

протекать при строго заданной кислотности. Биологические катализаторы – ферменты способны работать только в определенных пределах рН, а при выходе за эти пределы их активность может резко снижаться. Например, активность фермента пепсина, который катализирует гидролиз белков и способствует таким образом перевариванию белковой пищи в желудке, максимальна при значениях рН около 2. Поэтому для нормального пищеварения необходимо, чтобы желудочный сок имел довольно низкие значения рН: в норме 1,53–1,67. При язвенной болезни желудка рН понижается в среднем до 1,48, а при язве двенадцатиперстной кишки может достигать даже до 1,05. Точное значение рН желудочного сока определяют путем внутрижелудочного исследования (рН-зонд). Если у человека понижена кислотность, врач может назначить прием с пищей слабого раствора соляной кислоты, а при повышенной кислотности – принимать противокислотные средства, например, гидроксиды магния или алюминия. Интересно, что если выпить лимонный сок, кислотность желудочного сока... понизится! Действительно, раствор лимонной кислоты лишь разбавит более сильную соляную кислоту, содержащуюся в желудочном соке.

В клетках организма рН имеет значение около 7, во внеклеточной жидкости – 7,4. Нервные окончания, которые находятся вне клеток, очень чувствительны к изменению рН. При механических или термических повреждениях тканей стенки клеток разрушаются и их содержимое попадает на нервные окончания. В результате человек чувствует боль. Скандинавский исследователь Олаф Линдал проделал такой эксперимент: с помощью специального безыгольного инъектора человеку впрыскивали сквозь кожу очень тонкую струйку раствора, которая не повреждала клетки, но действовала на нервные окончания. Было показано, что боль вызывают именно катионы водорода, причем с уменьшением рН раствора боль усиливается. Аналогично непосредственно «действует на нервы» и раствор муравьиной кислоты, который жалящие насекомые или крапива впрыскивают под кожу. Разным значением рН тканей объясняется также, почему при некоторых воспалениях человек чувствует боль, а при некоторых – нет.

§2. Буферные растворы, механизм их действия

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении.

Классификация кислотно-основных буферных систем. Буферные системы могут быть четырех типов:

1. Слабая кислота и её анион A^- / HA :

ацетатная буферная система CH_3COO^- / CH_3COOH в растворе CH_3COONa и CH_3COOH , область действия рН 3,8 – 5,8;

Водород-карбонатная система HCO_3^- / H_2CO_3 в растворе $NaHCO_3$ и H_2CO_3 , область ее действия рН 5,4 – 7,4.

2. Слабое основание и его катион B / BH^+ :

аммиачная буферная система $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ в растворе NH_3 и NH_4Cl , область её действия рН 8, 2 – 10, 2.

3. Анионы кислой и средней соли либо двух кислых солей:

карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 , область её действия рН 9, 3 – 11, 3.

фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область её действия рН 6, 2 – 8, 2.

Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, так как одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

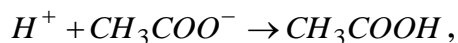
4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты либо белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некое количество кислоты либо щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму “белок-кислота” либо соответственно в форму “белок-основание”. При этом появляется смесь двух форм белка: (R – макромолекулярный остаток белка)

Механизм защитного действия буферных систем по поддержанию постоянства рН среды сводится к связыванию добавляемых в раствор ионов H^+ и OH^- компонентами буферной системы в малодиссоциирующие соединения.

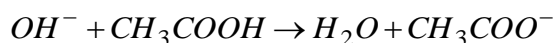
1. Механизм буферного действия кислотных буферных систем на примере ацетатного буфера $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Ацетатная буферная система состоит из слабой кислоты CH_3COOH (донор H^+) и сопряженного основания CH_3COO^- (акцептор H^+), в растворе CH_3COONa

При добавлении к буферному раствору сильной кислоты ионы H^+ связываются ацетат-ионами в слабую уксусную кислоту:



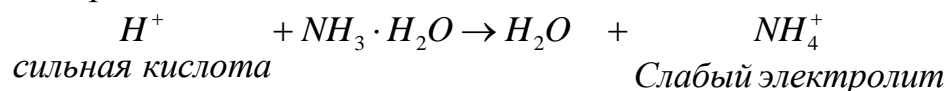
а при добавлении щелочей ионы OH^- нейтрализует уксусная кислота, связывая их в молекулы воды:



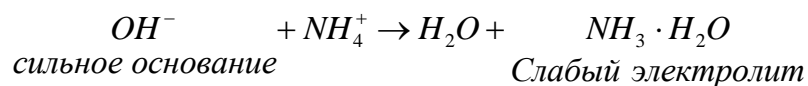
Концентрации компонентов буферной системы и их отношение меняются незначительно, поэтому рН раствора остается практически постоянным.

2. Механизм буферного действия основных буферных систем на примере аммиачного буфера $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - слабое основание (акцептор H^+), NH_4^+ - сопряженная кислота (донор H^+), в растворе NH_4Cl .

Нейтрализация кислот:



Нейтрализация щелочей:

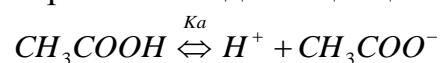


Каждая буферная система характеризуется определенной концентрацией ионов водорода (рН), которую стремится сохранить при добавлении кислоты, основания или при разбавлении. Определяется рН буферных растворов по **уравнению Гендерсона-Гассельбаха**.

В основе расчета рН буферных систем лежит закон действующих масс для кислотно-основного равновесия.

1. Вывод уравнения Гендерсона-Гассельбаха для кислотных буферных систем на примере ацетатного буферного раствора CH_3COONa/CH_3COOH .

В кислотных буферных системах всегда наблюдаются два процесса:
обратимый – диссоциация слабой кислоты:



необратимый – диссоциация соли:



Концентрация ионов H^+ легко вычислить из константы кислотно-основного равновесия уксусной кислоты (константы диссоциации):

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

Откуда:

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

Присутствие в буферном растворе сильного электролита с одноименным анионом подавляет и без того слабую диссоциацию уксусной кислоты CH_3COOH (принцип Ле Шателье). Поэтому концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH практически равна равновесной концентрации кислоты, а концентрация ионов CH_3COO^- - концентрации соли.

В данном случае:

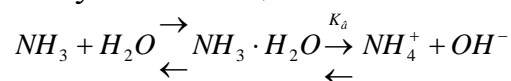
$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[Кислота]}{[Соль]}$$

Прологарифмировав выражение, получаем уравнение Гендерсона-Гассельбаха для кислотных буферных систем:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Соль]}{[Кислота]}$$

2. Вывод уравнения Гендерсона-Гассельбаха для основных буферных систем на примере аммиачного буферного раствора $NH_3 \cdot H_2O/NH_4Cl$

При взаимодействии слабого основания с водой последняя, выступая донором H^+ , способствует ионизации этого основания:



$$K_a = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

Отсюда:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_3 \cdot H_2O]}{[NH_4^+]} \quad \text{или} \quad [OH^-] = K_b \cdot \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

Прологарифмировав, получаем:

$$pOH = pK_b + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]} \quad \text{и} \quad pH = 14 - pK_b - \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]}$$

Из уравнения Гендерсона-Гассельбаха следует ряд важных выводов.

1. pH буферных растворов зависит от отрицательного десятичного логарифма константы диссоциации слабой кислоты pK_a или основания pK_b и от отношения концентраций кислотно-основной пары, но практически не зависит от разбавления раствора.

2. Значения pK_a любой кислоты и pK_b любого основания можно вычислить по измеренному pH раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

3. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет рассчитать pH буферного раствора, если известны значения pK_a (pK_b) и молярные концентрации компонентов.

4. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха можно использовать для определения отношения компонентов буфера, чтобы приготовить раствор с заданным значением pH.

Способность буферных растворов сохранять pH ограничена. Прибавлять кислоту и щелочь, существенно не меняя pH буферного раствора, можно лишь в небольших количествах.

Величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называется **буферной емкостью**.

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

Различают буферную емкость по кислоте (V_K) и буферную емкость по основанию ($V_{щ}$), которые рассчитываются с помощью уравнений:

$$B_{AH} = \frac{c_N(AH) \cdot v_{AH}}{|pH - pH_0| \cdot v_{\text{бп}}}; \quad B_B = \frac{c_N(B) \cdot v_B}{|pH - pH_0| \cdot v_{\text{бп}}},$$

где $c_N(AH)$ и $c_N(B)$ - молярные концентрации эквивалента кислоты или щелочи соответственно, моль/л (моль/л); v_K и $v_{щ}$ - объемы добавленных кислоты или щелочи, л; $v_{\text{бп}}$ - объем буферного раствора, л; $|pH - pH_0|$ - разность pH буферного раствора по модулю.

Буферная емкость зависит от ряда факторов.

1. Чем выше концентрации компонентов буферного раствора, тем больше его буферная емкость.

2. Буферная емкость зависит от отношения концентраций компонентов, а следовательно, и от pH буфера. При $pH = pK_a$ буферная емкость максимальна.

3. Установлено, что достаточное буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает концентрацию другого не более, чем в 10 раз.

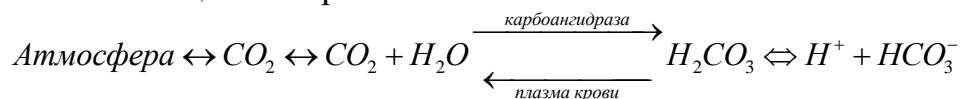
Интервал $pH = pK_a \pm 1$ называется **зоной буферного действия**.

4. При разбавлении буферного раствора величина буферной емкости уменьшается вследствие снижения концентрации компонентов раствора.

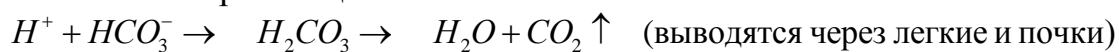
Буферные системы организма – это, прежде всего, гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью особенно строго поддерживается $pH = 7,4 \pm 0,05$, несмотря на поступление в кровь из кишечника и тканей значительного количества кислот и небольшого оснований.

Гидрокарбонатная буферная система HCO_3^- / H_2CO_3 состоит из угольной кислоты H_2CO_3 (донор протона) и сопряженного основания HCO_3^- (акцептор протона) в растворе $NaHCO_3$.

Ее особенность в том, что один из компонентов- угольная кислота H_2CO_3 образуется при взаимодействии растворенного в плазме CO_2 с водой. Между CO_2 в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий:



Угольная кислота при физиологическом значении $pH = 7,4$ находится преимущественно в виде HCO_3^- , а отношение компонентов буферной системы крови $HCO_3^- / H_2CO_3 = 20:1$. Таким образом, главное назначение гидрокарбонатного буфера заключается в нейтрализации кислот:

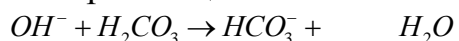


слабая

нестойкая

кислота

Нейтрализация оснований:



слабый

электролит

Гидрокарбонатная буферная система является системой быстрого эффективного реагирования, т.к. продукт ее взаимодействия с кислотами- углекислый газ- быстро выводится через легкие. Нарушение кислотно- основного равновесия в организме компенсируется прежде всего гидрокарбонатным буфером (за 10–15 минут).

Гидрокарбонатный буфер обеспечивает около 55% от всей буферной емкости крови. Он содержится также в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера имеет вид:

$$pH = pK_a(H_2CO_3) + \lg \frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]}.$$

Согласно цепочке равновесий содержание H_2CO_3 определяется концентрацией растворенного CO_2 , которая по закону Генри пропорциональна давлению CO_2 в газовой фазе. В конечном счете оказывается, что $[H_2CO_3]$ пропорциональна $p(CO_2)$ и уравнение Гендерсона-Гассельбаха с учетом этого принимает вид:

$$pH = pK_a(H_2CO_3) + \lg[NaHCO_3] - \lg p(CO_2).$$

Фосфатная буферная система $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-$ содержится в крови и клеточной жидкости других тканей, особенно почек. В клетках она представлена K_2HPO_4 и KH_2PO_4 , а в плазме крови и межклеточной жидкости Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Роль донора протона в этой системе играет ион $H_2PO_4^-$ ($pK_a = 6,8$), а акцептора протона – ион HPO_4^{2-} . Из уравнения Гендерсона-Гассельбаха для фосфатной буферной системы

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

следует, что при значении $pH_{\text{крови}} = 7,4$ отношение $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^- = 4:1$. Следовательно, и эта система имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию. При накоплении катионов H^+ во внутриклеточной жидкости, например, после приема мясной пищи происходит их нейтрализация ионами HPO_4^{2-} :



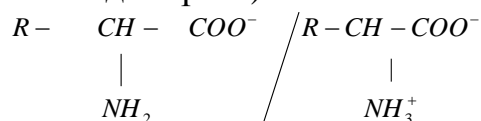
При увеличении концентрации оснований в организме, например при употреблении растительной пищи, они нейтрализуются ионами $H_2PO_4^-$:



Фосфатная буферная система более «консервативна», чем гидрокарбонатная, т.к. фосфатная система работает преимущественно с почками, а гидрокарбонатная с легкими. Длительность восстановления отношения $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-$ до нормы составляет 2-3 суток, а для HCO_3^- / H_2CO_3 - 10-18 часов. Этот факт необходимо учитывать при терапевтической коррекции нарушений кислотно-основного равновесия организма.

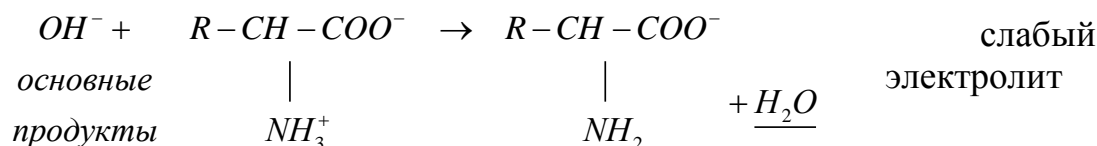
Белковые буферные системы бывают анионного (основного) и катионного (кислотного) типов, в зависимости от кислотно-основных свойств белка, которые характеризуются его изоэлектрической точкой (pI). Изоэлектрические точки большинства белков плазмы крови лежат в слабокислой среде (pI=4,9-6,3). При $pH > pI$ эти белки существуют в анионной форме, а при $pH < pI$ - катионной.

Анионный белковый буфер работает в крови ($pH > 6$). Он состоит из белка-основания (анионная форма белка — акцептор H^+) и сопряженной кислоты (диполярный ион — донор H^+):

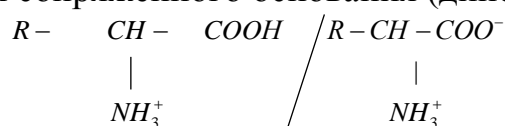


белок-основание (В) белок-соль — сопряженная кислота (BH^+)

Механизм действия:

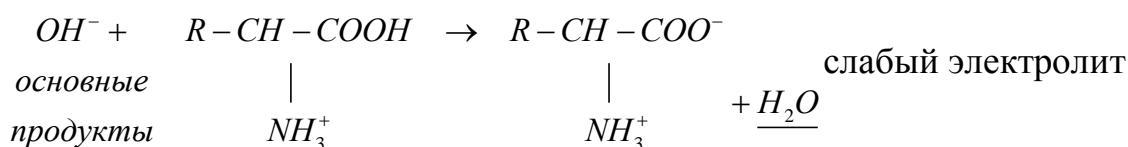
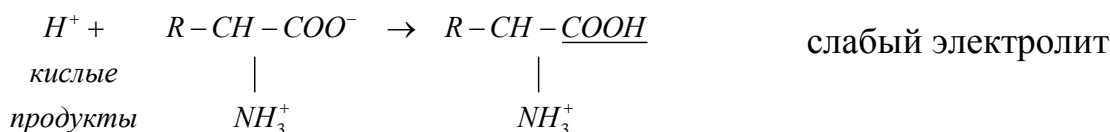


Катионная белковая буферная система обычно поддерживает величину рН в физиологических средах с рН<6. Она состоит из белка-кислоты (катион белка-донор Н⁺) и сопряженного основания (диполярный ион — акцептор Н⁺):



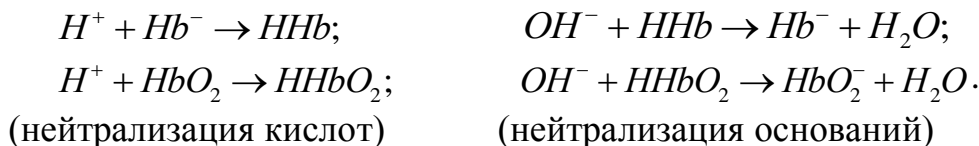
белок-кислота (НА) / белок-соль — сопряженное основание (А⁻)

Механизм действия:



Гемоглобиновая (Hb⁻ / HHb) и оксигемоглобиновая (HbO₂ / HHbO₂) буферные системы — мощные системы эритроцитов. В качестве донора Н⁺ выступают две слабые кислоты: гемоглобин HHb и оксигемоглобин HHbO₂. Роль акцептора Н⁺ выполняют сопряженные этим кислотам основания, т.е. их анионы Hb⁻ и HbO₂⁻.

Механизм буферного действия гемоглобиновых систем основан на следующих реакциях:



Гемоглобиновые системы крови эффективно функционируют только в сочетании с другими буферными системами крови.

Таблица 3.1

Буферные системы организма	Буферная емкость, моль/л
----------------------------	--------------------------

	Вк	Вщ
Гидрокарбонатная	40	2
Белковая	10	-
Фосфатная	2	0,5

Как следует из данных таблицы 3.1, буферная емкость по кислоте у буферных систем организма выше, чем буферная емкость по основанию. Это связано с особенностями метаболизма человеческого организма, образующего значительно больше кислотных продуктов, чем основных.

§3. Кислотно-основное состояние (КОС) организма

В поддержании кислотно-основного гомеостаза (баланс оптимальных концентраций кислотных и основных компонентов физиологических систем) участвуют все буферные системы организма. Действия их взаимосвязаны и находятся в состоянии равновесия. Наиболее связан со всеми буферными системами гидрокарбонатный буфер. Нарушения в любой буферной системе сказываются на концентрациях его компонентов, поэтому изменение параметров гидрокарбонатной буферной системы может достаточно точно характеризовать КОС организма.

КОС крови в норме характеризуется следующими метаболическими показателями:

pH плазмы $7,4 \pm 0,05$;

$[HCO_3^-] = (24,4 \pm 3)$ моль/л — щелочной резерв крови;

$pCO_2 = 40$ мм рт.ст. - парциальное давление CO_2 над кровью.

Из уравнения Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера

$$pH_{\text{плазмы}} = pK_a(H_2CO_3) + \lg \frac{[HCO_3^-]}{pCO_2}.$$

очевидно, что при изменении концентрации HCO_3^- или парциального давления CO_2 происходит изменение КОС крови. Смещение КОС крови в сторону повышения концентрации ионов водорода (снижение pH) и уменьшения резервной щелочности — **ацидоз**. Наблюдается при диабете, нарушении почечной деятельности, кислородном голодании тканей, заболеваниях органов дыхания (гиповентиляция легких), диарее, отравлении алкоголем. Смещение КОС крови в сторону понижения концентрации ионов водорода (повышение pH) и увеличения резервной щелочности крови — **алкалоз** (Неукротимая рвота, длительные приемы щелочных вод, запоры, гипервентиляция легких, тепловая одышка, в горах.). Для коррекции КОС при ацидозе в качестве экстренной меры используют внутривенное вливание 4%- ного гидрокарбоната натрия, 3,66%- ного раствора трисамина $H_2NC(CH_2OH)_3$ или 11%-ного раствора лактата натрия. Коррекция КОС при алкалозе сложная и требует учета многих обстоятельств. В качестве одной из временных мер используют 5%- ный раствор аскорбиновой кислоты, нейтрализованный гидрокарбонатом натрия до pH=6,0-7,0.

§4. Лабораторная работа «Приготовление буферного раствора с заданным рН»

Работа 1. Приготовление буферных растворов

ОПЫТ №1. Приготовить 20мл 0,1М ацетатного буфера с заданным значением рН (задание даёт преподаватель) из 0,1М раствора CH_3COONa . Константа диссоциации уксусной кислоты при данной ионной силе равна $3 \cdot 10^{-5}$

ОПЫТ №2. Приготовить 20мл 0,02М фосфатного буфера с заданным значением рН из 0,02М раствора Na_2HPO_4 и 0,02М раствора NaH_2PO_4 .

$K_d(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ при данной ионной силе равна $1,6 \cdot 10^{-7}$. Проверить рН приготовленных буферных растворов при помощи индикаторной бумаги или при помощи рН-метра.

В отчете должен быть проведён подробный расчёт соотношения объёмов компонентов данной буферной смеси и описан метод определения рН.

Буферные растворы полученные в данной работе не выливать, а проделать с ними работу №2.

Работа 2. Свойства буферных растворов

ОПЫТ №1. Влияние разбавления на рН буферных растворов.

В один стакан налить 10мл, в другой 1мл одного из буферных растворов (например, ацетатного), приготовленного в работе №1. Раствор в первом стакане развести в 2 раза, а во втором – в 100 раз.

При помощи индикатора определить рН разведенных буферных растворов и сравнить с исходным значением рН. Для этого следует налить в пробирки по 2 мл исходного и разведенного буферных растворов и добавить по 2 капли соответствующего индикатора. Сравнить цвет индикатора в исходном буферном растворе и в разведенных растворах. В отчёте следует привести данные о наблюдаемых явлениях. Дать им объяснения.

§5. Примеры решения типовых задач

1. Вычислите концентрацию ионов гидроксила (OH^-) в растворе при рН = 8.

Решение:

$$p\text{OH} + p\text{H} = 14, \quad p\text{OH} = 14 - p\text{H} = 14 - 8 = 6$$

$$\text{Отсюда } p\text{OH} = -\lg a(\text{OH}^-)$$

$$6 = -\lg a(\text{OH}^-)$$

$$a(\text{OH}^-) = \text{antilog}(-6) = 10^{-6} \text{ моль/л}$$

2. Рассчитайте рН ацетатной буферной смеси, состоящей из 100 мл 0,1 моль/л HCOOH и 200 мл 0,2 моль/л HCOONa , $pK_{\text{HCOOH}} = 3,76$.

Решение:

Для расчётов воспользуемся уравнением Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_{CH_3COOH} + \lg \frac{C(\frac{1}{2}HCOONa) \cdot V(HCOONa)}{C(\frac{1}{2}HCOOH) \cdot V(HCOOH)}$$

$$pH = 3,76 + \lg \frac{0,2 \cdot 200}{0,1 \cdot 100} = 3,76 + \lg 4 = 3,76 + 0,6021 = 4,3621$$

3. Вычислите соотношение концентрации HCOONa и HCOOH в буферном растворе с pH, равным 4,8.

Решение:

В соответствии с уравнением Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK(k) + \lg \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})}$$

Отсюда

$$\lg \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})} = pH - pK(k) = 4,8 - 3,8 = 1,0$$

$$\text{Тогда } \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})} = \text{antilog}(1,0) = 10 = 10/1$$

4. К 100 мл крови для изменения pH от 7,20 до 7,36 надо добавить 30 мл 0,08М раствора HCl.

Решение

Математически буферная ёмкость определяется следующим образом.

Буферная ёмкость по кислоте (моль/л):

$$Вк. = \frac{C(\frac{1}{2}HA) \cdot V(HA)}{|pH - pH_0| \cdot V(б.р.)} = \frac{0,08 \cdot 30}{|7,20 - 7,36| \cdot 100} = 0,15 \text{ моль / л ;}$$

V(HA), V(B) – объёмы добавленных кислоты HA, л; C(1/2HA) – молярные концентрации соответственно эквивалента кислоты, V(б.р.) – объём буферного раствора, л. pH₀, pH – значение pH буферного раствора до и после добавления кислоты или щёлочи.

§6. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите концентрацию ионов гидроксила в биологических объектах при указанных значениях pH (таблица 3).
2. Рассчитайте pH ацетатной буферной смеси, состоящей из 100 мл 0,1 моль/л CH₃COOH и 200 мл 0,2 моль/л CH₃COONa, pKCH₃COOH=4,76.
3. Вычислите соотношение концентрации CH₃COONa и CH₃COOH в буферном растворе с pH, равным 5,8.
4. К 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,0 надо добавить 36 мл 0,005м раствора HCl.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4.

Тема: Гетерогенные равновесия. Условия образования и растворения осадков.

Учебно-целевые задачи: Изучить явление гетерогенного равновесия и влияние температуры, присутствия одноименных ионов и концентрации на равновесие. Научиться прогнозировать образование и растворение осадков.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Понятия о гетерогенных равновесных системах.
2. Что называется константой растворимости (или произведением растворимости) малорастворимого соединения?
3. Условия образования и растворения осадков.
4. Влияние присутствия одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.
5. Возможен ли переход одного малорастворимого электролита в другой малорастворимый электролит?
6. Гетерогенные процессы в живом организме.

§1. Гетерогенные процессы и равновесия в растворах

В основе растворения вещества в растворителе лежат межмолекулярные взаимодействия между ними с образованием сольватов, т.е. ассоциатов из молекул вещества и растворителя. Чем сильнее эти межмолекулярные взаимодействия, тем вещество лиофильнее и тем лучше оно растворяется в данном растворителе.

По растворимости в растворителе различают вещества с неограниченной растворимостью, которые смешиваются с растворителем в любых соотношениях, образуя истинные растворы, и вещества с ограниченной растворимостью в данном растворителе. В растворах веществ с ограниченной растворимостью при данных условиях существует определенная область значений их концентраций, в которой они существуют как единая гомогенная система, истинный раствор. При других условиях (концентрация, температура, давление) данная система может стать гетерогенной, т.е. содержащей границу раздела фаз между растворителем и растворенным веществом.

При контакте малорастворимого сильного электролита с растворителем очень незначительная его часть полностью диссоциирует на ионы. В возникающей системе, состоящей из водного раствора малорастворимого сильного электролита и его осадка, устанавливается гетерогенное равновесие между ионами данного электролита в водной фазе и его кристаллами.

Рассмотрим гетерогенное равновесие между кристаллическим осадком малорастворимой соли $BaSO_4$ и его насыщенным водным раствором, содержащим ионы $Ba^{2+}(p)$ и $SO_4^{2-}(p)$:

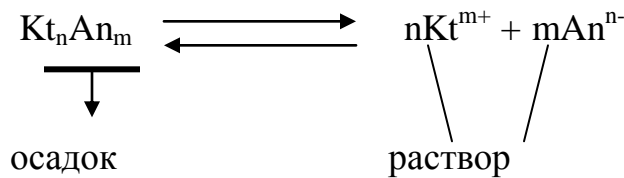


Полученный раствор с осадком представляет собой равновесную гетерогенную систему. Применим к этой системе закон действующих масс, имея в виду, что концентрация твердого вещества постоянна и учитывается величиной константы скорости растворения, тогда выражение для константы гетерогенного равновесия, называемой **константой растворимости**, для раствора данной соли запишется:

$$K_s = \text{ПР} = \frac{k_{\text{раств}}}{k_{\text{крист}}} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

Полученное выражение показывает, что константа растворимости при постоянной температуре постоянна и определяется только произведением концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, которое также называется произведением растворимости и обозначается $K_{\text{пр}}$ или ПР.

В общем случае для малорастворимого электролита $K_t A_n$ константа растворимости K_s определяется стехеометрическим произведением концентраций ионов, посылаемых в раствор данным электролитом:



$$K_s = [K_t^{m+}]^n \cdot [A_n^{n-}]^m$$

Величина K_s характеризует растворимость электролита при данной температуре и зависит от природы малорастворимого электролита и растворителя. Значения констант растворимости приводятся в справочниках физико-химических величин.

Если в растворе малорастворимого сильного электролита стехеометрическое произведение концентраций ионов равно произведению растворимости малорастворимого электролита, то можно говорить об образовании насыщенного раствора данного электролита.

$$K_s = [K_t^{m+}]^n \cdot [A_n^{n-}]^m$$

Насыщенный раствор – термодинамически устойчивая равновесная система, в которой скорость растворения вещества равна скорости его выделения из раствора.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Количественно растворимость веществ выражается или молярной концентрацией их насыщенных растворов. Если растворимость вещества уменьшается с повышением температуры, то для получения пересыщенного раствора необходимо нагреть его насыщенный раствор.

Выпадение осадка продолжается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. В некоторых случаях кристаллизация малорастворимого электролита, ограничивается только выпадением микрокристаллов, которые стабилизируются, и при этом образуется лиофобный коллоидный ультрамикрорегетерогенный раствор.

Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита. Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименный ион. Если к ненасыщенному раствору $BaSO_4$ прибавлять понемногу раствор сульфата натрия Na_2SO_4 , то ионное произведение, бывшее сначала меньше IP_{BaSO_4} , постепенно достигнет и превысит его. Начнется выпадение осадка $BaSO_4$. Соли с одноименным ионом понижают растворимость солей даже с довольно большой растворимостью.

§2. Условия растворения осадка

Осадок малорастворимого сильного электролита растворяется, если в растворе над осадком этого малорастворимого электролита создать условия, при которых стехиометрическое произведение концентраций ионов станет меньше его произведения растворимости, т.е. ненасыщенный раствор.

$$C_{Kt^{m+}}^n \cdot C_{An^{n-}}^m < K_s$$

Ненасыщенный раствор называется термодинамически устойчивая неравновесная система, в которой концентрация вещества меньше, чем в насыщенном растворе.

В таких растворах можно растворить при тех же условиях дополнительное количество растворяемого вещества.

Создать условия для растворения осадка малорастворимого электролита можно за счет химического связывания хотя бы одного из его ионов в растворе, которое будет более полным, чем в осадке.

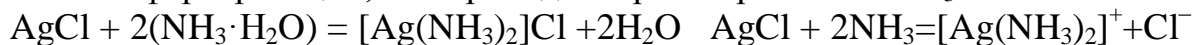
Рассмотрим типичные случаи растворения осадка:



Растворение $Mg(OH)_2$ в кислоте происходит из-за более прочного связывания ионов OH^- в молекуле H_2O , чем они связаны в осадке $Mg(OH)_2$.



При добавлении кислоты ионы CO_3^{2-} , посылаемые в раствор осадком $CaCO_3$, образуют слабую и неустойчивую кислоту H_2CO_3 , которая разлагается, и при этом CO_2 удаляется из сферы реакции, что приводит к растворению $CaCO_3$.



Осадок $AgCl$ растворяется в водном растворе аммиака, так как, взаимодействуя с аммиаком, образует водорастворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$, устойчивый при избытке аммиака в растворе.

Растворение осадков может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав осадка:



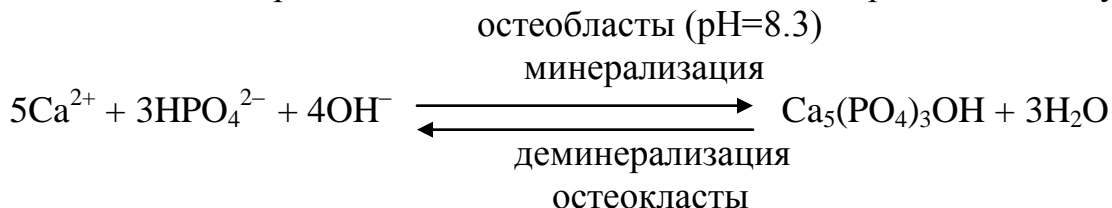
Таким образом, химические реакции, лежащие в основе растворения осадков, могут быть кислотно-основными, комплексообразования и окислительно-восстановительными. Растворение осадка является результатом конкуренции между гетерогенным равновесием, имеющим физико-химический характер, и химическими равновесиями, в основе которых лежат указанные реакции. Конкуренцию выигрывает то равновесие, которое приводит к более полному связыванию хотя бы одного из общих ионов, участвующих в равновесиях. Количественные расчеты, связанные с положением тех или иных равновесий, производят, используя величину констант соответствующих равновесий и концентраций ионов в растворе, участвующих в этих равновесиях.

Солевой эффект. Соли, не имеющие одноименного иона, также влияют на растворимость труднорастворимого электролита, причем растворимость последнего, в данном случае, повышается. Так, растворимость PbSO_4 повышается в присутствии нитратов калия или натрия, а растворимость AgCl повышается в присутствии сульфатов натрия или калия. Описанное явление называется солевым эффектом. Его физическая причина в том, что большое количество посторонних ионов, находящихся в растворе, мешает ионам труднорастворимого электролита сталкиваться друг с другом и с поверхностью осадка, что ускоряет процесс его растворения. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется высаливанием.

§3. Гетерогенные равновесия в живых организмах

В организме человека наиболее важные гетерогенные процессы с участием неорганических соединений протекают прежде всего при образовании костной ткани, а также различного вида камней при почечной и желчнокаменной болезнях.

Особенности образования костной ткани. В клетках костной ткани остеобластах, интенсивно омываемых кровью, происходит минерализация – конечный этап образования костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($K_s=1,6 \cdot 10^{-58}$), часто называемый гидроксиапатитом. Образование костной ткани можно отобразить общим уравнением:

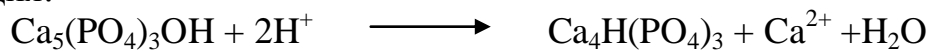


Щелочность среды и повышенная концентрация фосфат – ионов, возникающая в остеобластах вследствие гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты и углеводов при участии щелочной фосфатазы, способствуют образованию гидроксифосфата кальция. Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого коллагеном процесса кристаллизации гидроксиапатита из ионов

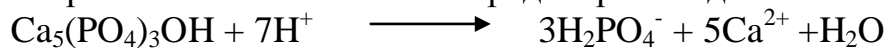
кальция и фосфатов и при участии гетерополисахаридов – хондроитинсульфатов, называемых также кислыми мукополисахаридами.

Наряду с кристаллическим гидроксиапатитом в поверхностных слоях кости образуется некоторое количество аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, более растворимой соли ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$), которая постепенно превращается в гидроксиапатит. Поэтому с возрастом содержание аморфного фосфата кальция в костной ткани уменьшается. Считают, что аморфный фосфат кальция является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме.

Клетки костной ткани вследствие локальных изменений pH среды, концентрации ионов кальция и фосфатов, активности ферментов щелочной фосфатазы и пирофосфатазы, а также комплексообразующих свойств среды, содержащей лактаты, цитраты и белки, могут легко ускорять процессы либо минерализации, протекающей в остеообластах, либо деминерализации, осуществляемой в остеокластах. Растворение костной ткани, прежде всего за счет аморфного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, происходит в области каймы остеокластов, чему способствует локальное повышение кислотности. При небольшом повышении содержания протонов кость начинает растворяться, отдавая вначале катионы кальция:



А при большей кислотности среды происходит ее полный распад:



Эти процессы могут легко протекать с зубами. В полости рта в результате жизнедеятельности микробов образуются достаточно сильные кислоты: пировиноградная, молочная, янтарная, – которые разрушают зубы не только вследствие повышения кислотности среды, но и в результате связывания катионов кальция в устойчивые комплексные соединения.

Особенности процесса камнеобразования. В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать разные малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не только образование малорастворимых соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Почечнокаменная болезнь связана с образованием в мочевых органах камней различного состава. При повышенной концентрации мочевой кислоты образуются ее малорастворимые соли – ураты кальция. Их образованию способствует кислая среда мочи ($\text{pH} < 5$). В щелочной моче ($\text{pH} > 7$) могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция. Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и в щелочной моче. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

Основным принципом лечения почечнокаменной болезни является растворение камней за счет извлечения из них ионов кальция комплексообразователями: этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее солью трилоном Б, а также лимонной кислотой и ее солями. Больным с уратными камнями назначают молочно-растительную диету, поскольку она ощелачивает мочу, что препятствует росту уратных камней. С

целью их растворения назначают цитраты калия и натрия. При фосфатных камнях рекомендуют кислые минеральные воды и трилон Б для их растворения. При наличии камней из оксалата кальция используют щелочные минеральные воды и трилон Б. В начальной стадии болезни полезны отвары и настои лекарственных растений, которые содержат вещества, играющие защитную роль, так как препятствуют слипанию ультрамикрочастиц будущих камней.

Желчнокаменная болезнь связана с образованием холестериновых камней, билирубината кальция, а также карбоната кальция. Отложение карбоната кальция может происходить на стенках кровеносных сосудов, вызывая кальциноз.

Будущему врачу необходимо понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей для профилактики и лечения различных заболеваний, вызываемых нарушениями минерального обмена в организме человека.

§4. Лабораторная работа «Гетерогенные равновесия».

Опыт №1. Условия образования осадков.

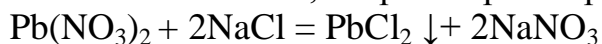
В две пробирки внести по 2мл 0,01М раствора хлорида кальция CaCl_2 . В одну добавить 2мл 0,001М раствора оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другую – 2мл 0,001М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Отметить изменения, происходящие в пробирках и внести результаты в таблицу:

№	Катион, анион	$C_{\text{иона}}$, моль/л	Концентрация после смешения	ПС	ПР	Наблюдения
1.	Ca^{2+}	0,01	0,005	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	помутнение
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,001	0,0005			
2.	Ca^{2+}	0,01	0,005	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Нет изменений
	SO_4^{2-}	0,001	0,0005			

Сделать вывод об условиях образования осадка: осадок образуется если ПР < ПС

Опыт №2. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.

В пробирку внести 3 капли 0,5М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и добавить к нему несколько капель 0,5М раствора хлорида натрия NaCl до образования осадка.



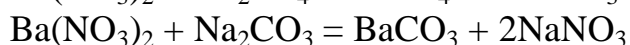
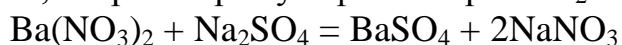
К содержимому пробирки прибавить 0,5–1мл дистиллированной воды до растворения осадка. Затем в пробирку прилить несколько капель концентрированного раствора хлорида натрия. Отметить и объяснить изменения, происходящие в пробирке. Написать ионное уравнение реакции.

Как влияет раствор одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита? Присутствие одноименного иона снижает растворимость труднорастворимого электролита.

Опыт №3. Условия растворения осадков.

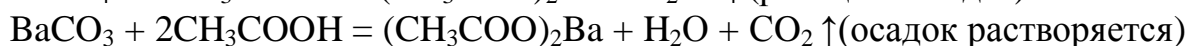
А) Действие уксусной кислоты на сульфат и карбонат бария.

В две пробирки внести по 2 капли 0,5М раствора нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В одну из них прибавить 2 капли 0,5М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , а в другую – такой же объем 0,5М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 .



Написать ионные уравнения реакций образования осадков карбоната и сульфата бария.

К обоим осадкам прибавить 8–10 капель 2М раствора уксусной кислоты.

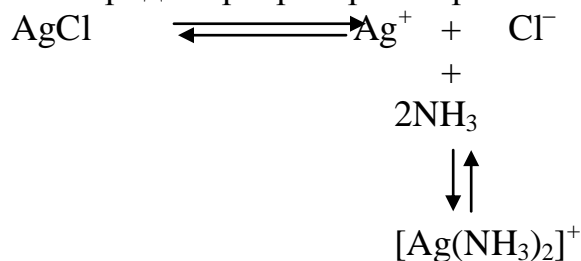


Какой из осадков растворяется? Написать ионное уравнение реакции. Объяснить растворение осадка, пользуясь произведениями растворимости.

Б) Растворение хлорида серебра в водном растворе аммиака.

В двух пробирках получить хлорид серебра AgCl , для этого в каждую пробирку внести 2 капли 0,5М раствора нитрата серебра AgNO_3 и такой же объем 0,5М раствора хлорида натрия NaCl . В первую пробирку добавить 25%-ный раствор аммиака NH_4OH до полного растворения осадка. Во вторую пробирку добавить 5–6 капель 2М раствора азотной кислоты HNO_3 . Что наблюдаете?

Растворение хлорида серебра в растворе аммиака можно представить схемой:



Т.е. молекулы аммиака связывают ионы серебра в слабодиссоциирующий комплексный ион. Написать вывод, при каком условии происходит растворение осадка.

Ионы хлора связываются в прочный комплекс, что ведет за собой смещение равновесия в сторону растворения осадка

Опыт №4. Конкурирующие гетерогенные процессы.

Получение хромата свинца из нитрата свинца. Внести в пробирку 3 капли 0,5М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и добавить к нему 3 капли 0,5М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Полученному осадку сульфата свинца дать отстояться. Пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку прибавить 3–4 капли 0,5М раствора хромата калия и перемешать его стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось? Запишите, пользуясь табличными данными, величины произведений растворимости полученных малорастворимых солей. Объясните, пользуясь произведениями растворимости, переход одного осадка в другой.

$\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 1.6 \cdot 10^{-8} > \text{PP}(\text{PbCrO}_4) = 1.8 \cdot 10^{-14}$ – конкурирующие процессы

§5. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Растворимость CaCO_3 равна $6,15 \cdot 10^{-3}$ г/л. Найти ПР.

Решение.

Выразим растворимость в молях, разделив величину растворимости на молярную массу данной соли:

$$[\text{CaCO}_3] = 6,15 \cdot 10^{-3} / 100,09 = 6,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как каждая молекула CaCO_3 дает при растворении по одному иону $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, то $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Следовательно,

$$\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,15 \cdot 10^{-5} \cdot 6,15 \cdot 10^{-5} = 3,8 \cdot 10^{-9}.$$

Зная произведение растворимости, можно в свою очередь вычислить растворимость электролита в молях на литр и в граммах на литр.

Пример 2. $\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Чему равна растворимость PbSO_4 ?

Решение.

Обозначим растворимость PbSO_4 через моль/л. Перейдя в раствор, x молей PbSO_4 , дадут x молей ионов Pb^{2+} и x молей ионов SO_4^{2-} , т.е.

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ моль/л}$$

Отсюда,

$$\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в граммах на литр, найденную величину умножим на молярную массу данной соли, после чего получим:

$$1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303,2 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Пример 3. Произведение растворимости MgS при 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов $0,004\text{н}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $0,0006\text{н}$ Na_2S ? Степени диссоциации этих электролитов принять равными 1.

Решение

При смешении равных объемов растворов объем смеси стал в 2 раза больше каждого из взятых растворов, а концентрация каждого из растворенных веществ уменьшилась вдвое, т.е. $C_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,002\text{н}$;

$C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,0003\text{н}$. Для определения концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} необходимо перевести молярную концентрацию эквивалента смешиваемых растворов в молярную:

$$C_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,002\text{н} = 0,0001\text{М};$$

$$C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,0003\text{н} = 0,00015\text{М}.$$

Концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} соответственно равны:

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad C_{\text{S}^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} :

$$C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}} = 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7},$$

это больше $\text{ПР}_{\text{MgS}} = 2,0 \cdot 10^{-15}$. Следовательно, осадок MgS образуется.

§6. Задачи для самостоятельного решения

1. Произведение растворимости CaCO_3 при некоторой температуре равно $2,25 \cdot 10^{-8}$. Вычислить:
 - А) Концентрацию ионов кальция в насыщенном растворе этой соли;
 - Б) Растворимость карбоната кальция в моль/л.
2. Вычислить произведение растворимости Ag_2CrO_4 , если растворимость этой соли равна $0,025$ г/л.
3. Смешивают 20мл $0,01\text{М}$ раствора KCl с 5мл $0,001\text{М}$ AgNO_3 раствора. Определить, выпадает ли в этих условиях осадок AgCl ?
4. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при некоторой температуре равна $0,012$ г/л. Определить $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$.
5. Вычислите растворимость BaCO_3 в граммах на литр, если $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 7 \cdot 10^{-9}$.
6. Образуется ли осадок PbCl_2 при смешении равных объемов $0,05\text{н}$ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с равным объемом $0,05\text{н}$ раствора HCl ?
7. Вычислите растворимость CaC_2O_4 в граммах на литр, если $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,5 \cdot 10^{-9}$.
8. Образуется ли осадок BaSO_4 при смешивании равных объемов $0,05\text{н}$ растворов BaCl_2 и K_2SO_4 , если $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №5.

Тема: Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы.

Возникновение ов-потенциала.

Учебно-целевые задачи: Изучить окислительно-восстановительные свойства неорганических веществ. Научиться составлять окислительно-восстановительные реакции с использованием электронно-ионного метода. Изучить основные законы электрохимических явлений. Научиться рассчитывать ЭДС гальванического элемента.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, рассчитывать равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях, их видах.
2. Расчет эквивалентов окислителя и восстановителя.
3. Применение методов оксидиметрии в медицинской практике.
4. Электропроводность растворов электролитов, закон Кольрауша. Электропроводность биожидкостей в норме и патологии.
5. Понятие об электрохимических явлениях и причинах их возникновения.
6. Электродные потенциалы и механизм их возникновения. Уравнение Нернста для электродного потенциала.
7. Диффузионный и мембранный потенциалы и механизм их возникновения. Диффузионный и мембранный потенциалы в создании биопотенциалов.

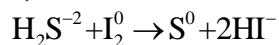
Электрохимия представляет собой раздел физической химии, изучающий превращение химической энергии в электрическую, и наоборот.

Электрохимические явления, протекающие в человеческом организме, представляют чрезвычайно интересную и еще недостаточно исследованную область. Известно, что движение скелетных мышц, сокращение сердца, возбуждение и торможение клеток центральной нервной системы, распространение импульсов по нервам сопровождаются электрическими явлениями. Возникают электрические потенциалы, «токи действия», которые можно обнаружить и измерить специальной аппаратурой. Широко используются приборы, которые записывают эти токи в целях диагностики некоторых заболеваний сердца, головного мозга и мышц – электрокардиографы, электроэнцефалографы и электромиографы. Биологические ткани и жидкости содержат значительное количество электролитов и обладают довольно высокой электропроводностью. Основываясь на этом, в физиотерапии успешно применяют ионофорез, т.е. введение лекарств в виде ионов с поверхности кожи и слизистых, к которым прикладывают соответствующие электроды.

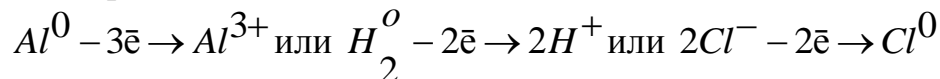
§1. Типы окислительно-восстановительных реакций. Теоретические основы методов оксидиметрии

Окислительно-восстановительные методы объемного анализа основаны на применении окислительно-восстановительных реакций.

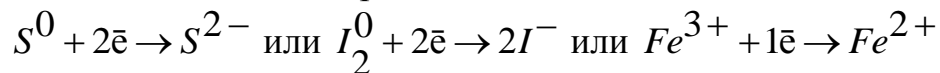
Окислительно-восстановительными реакциями называются такие процессы, в которых происходит переход электронов от одних молекул, атомов, ионов (восстановителей) к другим (окислителям). В результате изменяются степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ:



Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой, ионом; степень окисления при этом повышается:



Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой, ионом; степень окисления при этом понижается:



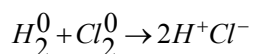
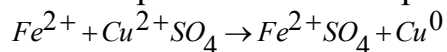
Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот.

окислитель + \bar{e} → восстановитель

восстановитель – \bar{e} → окислитель

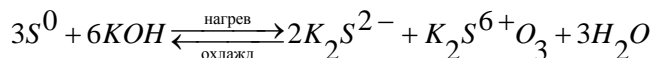
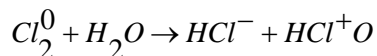
Типы окислительно-восстановительных реакций

1. Реакции межмолекулярного окисления – восстановления – это реакции, в процессе которых обмен электронами происходит между разными молекулами:

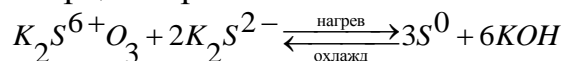


2. Реакции диспропорционирования – это такие реакции, в которых молекулы или ионы одного и того же вещества реагируют друг с другом как окислитель и восстановитель вследствие того, что содержащиеся в них атомы с промежуточной

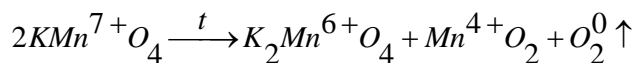
степенью окисления отдают и принимают электроны, переходя один – в состояние с низкой степенью окисления, другой – с высокой степенью окисления:



3. Реакции контродиспропорционирования - это реакции, обратные диспропорционированию:



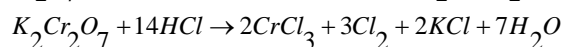
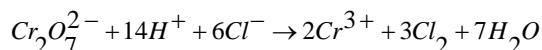
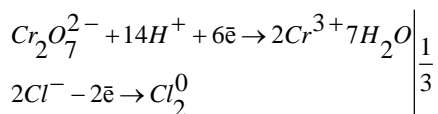
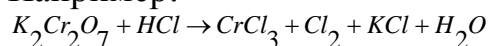
4. Реакции внутримолекулярного окисления – восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле:



Рабочими растворами в оксидиметрии являются растворы окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, I_2 , $KBrO_3$ и др.) и восстановителей ($Na_2S_2O_3$, $NaAsO_2$, $SnCl_2$).

Эквиваленты окислителей и восстановителей в оксидиметрии определяют делением молекулярной массы соответствующего вещества на число электронов, которые оно принимает или отдает в рассматриваемой реакции.

Например:



$$M(1/z K_2Cr_2O_7) = \frac{M}{n} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль}$$

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

Количественной характеристикой интенсивности окислительно-восстановительного процесса является разность окислительно-восстановительных потенциалов (выражается в вольтах) реагирующих между собой систем.

Окислительно-восстановительный потенциал системы, измеренный при условии, активности ионов восстановленной и окисленной форм равны единице, называют нормальным окислительно-восстановительным потенциалом системы. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации ионов восстановленной и окисленной форм выражают уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

где $[Ox]$ и $[Red]$ – концентрации восстановленной и окисленной форм системы; n – число принимаемых или отдаваемых электронов при превращении окисленной формы в восстановленную.

Если концентрации $[Ox] = [Red]$, то $E = E_0$, т.е. окислительно-восстановительный потенциал системы будет равен ее нормальному потенциалу.

Все методы оксидиметрии классифицируются в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемых в рабочем растворе.

Метод, основанный на окислении перманганатом калия, называют перманганатометрией, на окислении бихроматом калия – хроматометрией и т.д.

В оксидиметрии применяются различные **методы определения точки эквивалентности:**

исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества. Например, при титровании раствором $KMnO_4$ с концентрацией не менее $0,02M$ раствор окрашивается в розовый цвет при введении минимального избытка рабочего раствора (титранта);

окислительно-восстановительные и специфические индикаторы. Специфические индикаторы – это вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы. Например, при титровании йода используют специфический индикатор – крахмал, образующий темно-синее окрашивание с ионами йода. Окислительно-восстановительные индикаторы – это соединения, в основном органические, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску (дифениламин и его производные);

физико-химические методы (потенциометрия)

§2. Электропроводность растворов электролитов

Молярной электропроводностью (λ) называется электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества, причем электроды расположены на расстоянии 1 см друг от друга. Измеряется в $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Согласно определению удельная и молярная электропроводности связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

где χ - удельная электропроводность.

Для большинства электролитов с повышением температуры молярная электропроводность увеличивается, из-за возрастания подвижности ионов. С разбавлением раствора молярная электропроводность увеличивается и при достаточно большом разбавлении достигает максимума. Это объясняется тем, что у слабых электролитов по мере разбавления растет степень диссоциации, т. е. увеличивается число ионов; у сильных же увеличиваются расстояния между ионами, ослабляются силы взаимного притяжения между ними и, следовательно, увеличивается скорость движения ионов.

Разведение, при котором достигается максимальное значение молярной электропроводности, называется **«бесконечным»**, а соответствующая ему электропроводность называется **молярной электропроводностью при бесконечном разведении** (λ_0). Такое состояние характеризуется практически полной диссоциацией электролита ($\alpha = 1$) и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. Подвижности ионов при этом достигают своих предельных значений, также как и величина молярной электропроводности раствора.

Для определения величины λ_0 слабых электролитов пользуются расчетным методом, основанным на **законе Кольрауша**. Сущность последнего заключается в том, что подвижность ионов данного типа в бесконечно разбавленном растворе не зависит от природы других ионов, присутствующих в растворе. Это позволяет рассчитать λ_0 слабого электролита суммированием значений подвижностей соответствующих ионов при бесконечном разбавлении.

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$$

где λ_{0+} , λ_{0-} – подвижности ионов. Их значения можно найти в справочниках.

Отношение молярной электропроводности растворов сильных электролитов при данной концентрации к предельной молярной электропроводности называется **коэффициентом электропроводности** (f_λ). Эта величина характеризует межионное взаимодействие. Для слабых же электролитов отношение молярной электропроводности при данном разведении к предельной молярной электропроводности равно степени диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

Зависимость молярной проводимости растворов сильных электролитов от концентрации изучалась многими исследователями. Для разбавленных растворов

Кольрауш предложил эмпирическое уравнение, называемое **законом квадратного корня**:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

где A – постоянная величина, зависящая от природы электролита.

Разбавленные растворы слабых электролитов близки по свойствам к идеальным растворам. Равновесие в таких растворах определяется константой диссоциации, которая может быть выражена через степень диссоциации:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

В случае растворов сильных электролитов уравнение (5) неприемлемо из-за сильного отклонения свойств таких растворов от свойств идеальных систем, в этом случае говорят о кажущейся степени диссоциации.

Электропроводность электролитов существенно зависит от температуры. С повышением температуры электропроводность растворов возрастает вследствие увеличения скорости движения ионов (уменьшения вязкости среды), следуя линейной зависимости:

$$\lambda_t = \lambda_{18}(1 + a(t - 18))$$

где λ_t и λ_{18} – электропроводность при температуре t и 18°C , соответственно, a – температурный коэффициент электропроводности. Увеличение температуры на один градус приводит к возрастанию электропроводности на 2-2,5%.

Живой организм с точки зрения электрохимии можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненных растворами электролитов. В общую электропроводимость вносят вклад неорганические ионы: калия, натрия, хлора, карбонатов, фосфатов; а также ионы органических кислот, белков и других органических соединений. Большое влияние на электрическую проводимость биологических сред оказывают меж- и внутриклеточные мембраны, особенно при использовании постоянного тока. В этом случае на мембранах под действием постоянного электрического поля за счет перераспределения ионов возникает нарастающая до некоторого предела электродвижущая сила (ЭДС) противоположного направления, что уменьшает электрическую проводимость системы в целом. В связи с этим в медико-биологических исследованиях измерения, как правило, проводят при переменном токе с частотой более 1 кГц.

В соответствии с законами электрической проводимости лучше проводят ток биожидкости и ткани небольшой плотности, содержащие много воды и высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, желудочный сок, моча, спинномозговая жидкость, мышцы, подкожная клетчатка. Низкая электрическая проводимость у нервной ткани, жира, кожи и костной ткани (таблице 5.1).

Удельная электрическая проводимость биологических тканей и биологических жидкостей организма при 37 °С

Биосубстрат	χ , См/м	Биосубстрат	χ , См/м
Цельная кровь	0,54	Мышечная ткань	0,66
Плазма крови	1,47-1,6	Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Желудочный сок	1,0-1,25	Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Спинальная жидкость	1,8	Сухая кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Моча	1,6-2,3	Костная ткань	$5 \cdot 10^{-7}$

Изучение электропроводящих свойств тканей и органов живых организмов имеет большое значение для понимания особенностей их строения и функционирования в норме и патологии. Так, удельная электрическая проводимость мочи в норме лежит в пределах 1,6-2,3 См/м. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) электрическая проводимость может уменьшаться до 0,9-1,4 См/м, что связано с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка. При диабете электрическая проводимость мочи также понижена до 0,9-1,4 См/м из-за повышенного содержания сахара, являющегося неэлектролитом.

Электрическая проводимость желудочного сока зависит главным образом от содержания в нем свободной соляной кислоты. В норме удельная электрическая проводимость желудочного сока составляет 1,0-1,25 См/м. Значения свыше 1,25 См/м указывает на гиперкислотность, в пределах 0,8-1,0 - на гипокислотность, а менее 0,8 - свидетельствуют о бескислотности.

Показано, что при воспалительных процессах электрическая проводимость клеток сначала уменьшается вследствие набухания клеток и увеличения клеточного объема, затем увеличивается в связи с ростом проницаемости мембран.

Электрическая проводимость крови изменяется в процессе свертывания. При появлении в крови фибрина и затем кровяного сгустка электрическая проводимость падает до тех пор, пока не начинаются ретракция и фибринолиз, сопровождающиеся выделением сыворотки из сгустка, его растворением и некоторым увеличением электрической проводимости крови. На определении электрической проводимости крови основано изучение кровенаполнения органов и сосудов. Электрическая проводимость цельной крови меньше, чем других клеточных жидкостей, поэтому при наполнении сосудов кровью их электрическое сопротивление повышается. Метод изучения кровообращения в печени, сердце, почках, кровотока в сосудах на основе кондуктометрических измерений получил название реографии.

Определение электрической проводимости тканей широко используется в диагностике. Электрическая проводимость большинства тканей и сред организма лежит в основе таких физиотерапевтических методов лечения, как ионофорез, электростимуляция, диатермия, ультравысокочастотная терапия и т. п. При ионофорезе лекарственные вещества вводятся в организм через неповрежденную кожу, сквозь поры потовых желез с помощью постоянного тока; в местах приложения электродов образуются кожные депо ионов, откуда лекарственный препарат постепенно перемещается к очагу поражения. В зависимости от заряда ионов лекарственных препаратов они вводятся с положительного или отрицательного электродов.

Измерение электрического сопротивления кожи имеет большое практическое значение для клинической рефлексологии, так как позволяет объективно определять местонахождение биологически активных (акупунктурных) точек на нашем теле. В области акупунктуры (1-3 мм²) кожа имеет низкое электросопротивление (1-3 кОм), тогда как остальные участки кожи имеют электросопротивление 20-100 кОм. В совокупности акупунктурные точки составляют систему прямой и обратной связи наших органов с окружающей средой. Поэтому рефлексология использует их и в диагностических, и в терапевтических целях, оказывая на эти точки различные воздействия (иглоукалывание, электропунктура, облучение лазером).

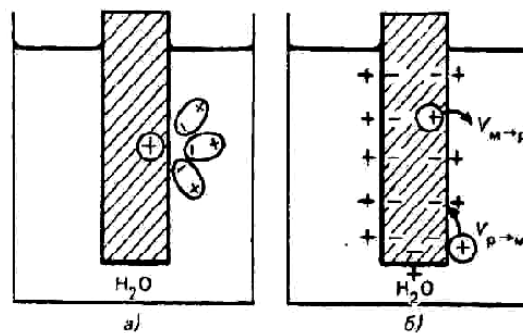
Знание и понимание основных закономерностей электрической проводимости клеток и тканей необходимо для того, чтобы освоить соответствующие разделы таких курсов, как физиология человека, патофизиология, физиотерапия, общая и коммунальная гигиена.

§3. Электродные процессы и электродвижущие силы. Электрод и электродный потенциал.

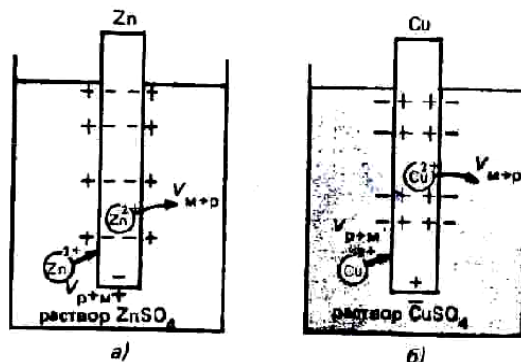
Электродом называют электропроводящую фазу (металл или полупроводник), контактирующую с электролитом.

При погружении металла в воду происходит отрыв ионов от кристаллической решетки металла под влиянием полярных молекул растворителя. В результате перехода катионов в раствор металлическая пластинка приобретает отрицательный заряд за счет оставшихся электронов, а близлежащий слой воды – положительный. На границе раздела металл-вода возникает двойной электрический слой (рисунок 5.1). При определенном заряде металла устанавливается равновесие, которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процессов $V_{M \rightarrow H_2O} \leftrightarrow V_{H_2O \rightarrow M}$. Установившаяся разность потенциалов в двойном электрическом слое зависит от природы металла, растворителя и температуры

Рисунок 5.1



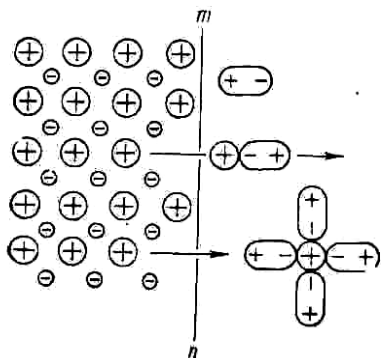
Если же металл погружен в раствор собственной соли, то переходу ионов металла в раствор будут противодействовать уже имеющиеся в растворе такие же ионы. Это противодействие выражается в стремлении ионов металла из раствора собственной соли, то переходов ионов металла в раствор будут переходить в кристаллическую решетку металла. Если в начальный момент скорость $u_{M \rightarrow P} > u_{P \rightarrow M}$, то металл по отношению к раствору заряжается отрицательно (рисунок 5.2).



При этом по мере перехода ионов в раствор $v_{M \rightarrow P}$ уменьшается, а $v_{P \rightarrow M}$ возрастает. При определенном значении скачков потенциала в системе устанавливается равновесие $v_{M \rightarrow P} = v_{P \rightarrow M}$. Направление самопроизвольного перехода ионов $M \rightarrow P$ или $P \rightarrow M$ и равновесное соотношение скоростей перехода ионов $v_{M \rightarrow P}$ и $v_{P \rightarrow M}$ определяются энергией Гиббса этих процессов (рисунок 5.3).

Рисунок 5.3

Гидратация поверхностно расположенных катионов металла в воде-поверхностная растворимость металла m_{sp} – поверхность раздела жидких и твердых фаз



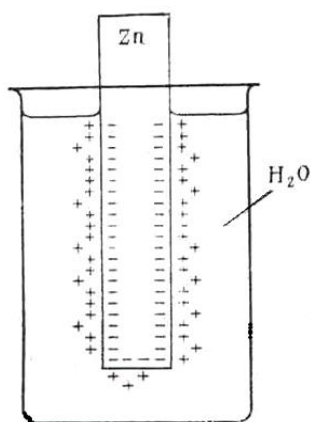
Скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл – раствор его соли называется электродным.

§4. Строение двойного электрического слоя на границе раствор-металл.

Двойной электрический слой (ДЭС) создается электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного знака, ориентированными в растворе у поверхности электрода.

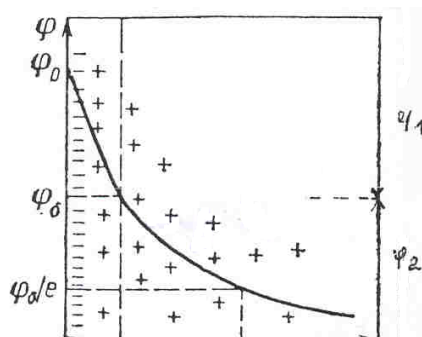
В формировании ионной обкладки ДЭС принимают участие электростатические силы и силы теплового движения. За счет электростатических сил ионы подходят к поверхности металла, а за счет молекулярного, т.е. теплового движения, ДЭС приобретает размытое строение (рисунок 5.4).

Рисунок 5.4



Под строением ДЭС понимают распределение зарядов в его ионной обкладке. Ионная обкладка состоит из плотной части «а – б», образованной ионами, вплотную подошедшими к металлу, и диффузной части, созданной ионами, находящимися на расстоянии, превышающем радиус сольватированного иона «б – в».

Рисунок 5.5



φ – скачок потенциала на границе металл – раствор;

φ_1 – падение потенциала в плотной части ДЭС;

φ_2 – падение потенциала диффузной части ДЭС.

Строение ДЭС зависит от общей концентрации раствора. С её ростом толщина диффузной части уменьшается за счет ослабления диффузии ионов от поверхности металла в раствор.

В концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует и ДЭС подобен плоскому конденсатору, что соответствует модели Гельмгольца, впервые предложившего теорию строения ДЭС.

§5. Уравнение Нернста

Зависимость электродного потенциала от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры количественно выражается уравнением, выведенным немецким физиком В.Нернстом:

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+})$$

где φ_M – электродный потенциал, В; φ_M^0 – стандартный электродный потенциал, В; T – абсолютная температура, К; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль К); F –

постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, $a(M^{Z+})$ – активность ионов металла в растворе, моль/л, Z – заряд иона.

Стандартным электродным потенциалом φ° называют скачок потенциала на границе раздела металл – раствор его соли с активностью ионов M^{Z+} , равной 1, при стандартных условиях.

Для разбавленных растворов можно использовать концентрацию. Уравнение В.Нернста в этом случае имеет вид:

$$\varphi_M = \varphi_M^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C(M^{Z+})$$

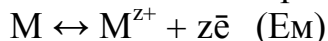
Основы сольватационной теории возникновения скачка потенциала на границе металл – раствор.

Теория возникновения электродного потенциала получила развитие в трудах В.Нернста, Л.Писаржевского, Н.Изгарышева и У.Герни.

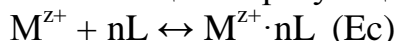
Объединяя результаты исследований названных авторов, можно представить сольватационную теорию возникновения электродного потенциала следующим образом.

Скачок потенциала возникает за счет следующих процессов:

Ионизации электродного металла



Сольватации образующихся ионов:



Каждая из указанных реакций характеризуется определённой энергией. Ионизация электродного металла характеризуется энергией разрушения кристаллической решётки E_M . Сольватация образующихся ионов металла молекулами растворителя характеризуется энергией сольватации E_C .

Соотношение E_M/E_C определяет направление суммарной реакции:



а также знак и величину потенциала. Это энтальпийные составляющие энергии Гиббса.

Если $E_C > E_M$, то самопроизвольно идет процесс перехода ионов металла в раствор и металл в растворе собственной соли заряжается отрицательно.

Если $E_C < E_M$, будет наблюдаться переход ионов металла из раствора на электрод, при этом они теряют сольватационную оболочку. Металл приобретает положительный, а раствор отрицательный заряды.

Электростатическое взаимодействие между металлом и ионами раствора препятствует беспредельному переходу ионов в одном направлении. В итоге в системе металл – раствор устанавливается подвижное равновесие. На границе двух фаз формируется ДЭС, которому соответствует определённое значение разности потенциалов.

Разность потенциалов между двумя точками определяется работой, которую необходимо совершить, чтобы перенести элементарную частицу электричества из одной точки в другую.

Если точки лежат в двух разных фазах, то работа по переносу элементарной частицы будет носить электрический и химический характер, т.к. химические

потенциалы этой частицы в двух фазах будут неодинаковы. Поэтому энергетическое состояние элементарной частицы в каждой фазе будет характеризоваться электрохимическим потенциалом μ , который равен сумме химического потенциала и её электрической энергии:

$$\mu = \mu^0 + zF\varphi$$

Условием равновесия для заряженной частицы, о котором мы говорили ранее, является равенство электрохимических потенциалов в каждой фазе

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{или} \quad \mu_1^0 + zF\varphi_1 = \mu_2^0 + zF\varphi_2$$

Отсюда скачок потенциала между двумя фазами $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ выразится равенством

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_1 - \mu_2}{zF}$$

Химический потенциал иона в металле μ_2 можно считать постоянным, а химический потенциал иона в растворе выражается уравнением:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a$$

тогда:

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_1^0 - \mu_2^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

где $\Delta\varphi^0$ – стандартный потенциал электрода при $a = 1$, а $\Delta\varphi = \varphi$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

Полученное уравнение не отличается от уравнения Нернста.

§6. Гальванические элементы и их электродвижущие силы

Гальванический элемент – это устройство, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую. Он состоит из двух полуэлементов, а именно из двух растворов, соприкасающихся друг с другом, в которые погружены металлические электроды, соединенные внешним проводником.

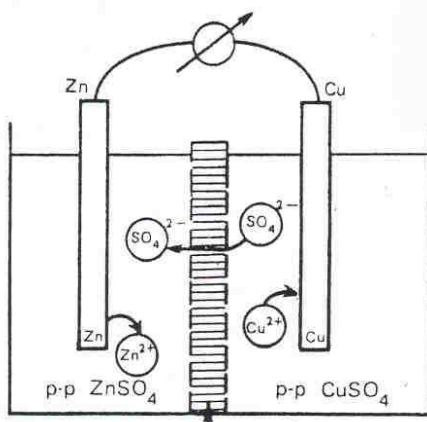
В гальваническом элементе сами по себе равновесные электроды образуют неравновесную систему, дающую электрический ток. Если сила тока в системе мала и система практически находится в состоянии равновесия, элемент этот работает обратимо.

Максимальная разность потенциалов, достигаемая при обратимой работе гальванического элемента, называется его электродвижущей силой.

В качестве обратимого гальванического элемента удобно рассмотреть элемент Якоби – Даниеля, который состоит из медного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$. Схематично этот элемент изображается следующим образом (рисунки 5.6):



Рисунок 5.6

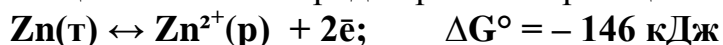


Разомкнутый элемент находится в заторможенном неравновесном состоянии и может пребывать в этом состоянии как угодно долго.

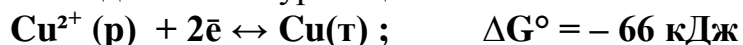
При замыкании электродов металлическим проводником наблюдается иная картина: электроны по нему переходят от цинкового электрода к медному. Этот процесс сопровождается переходом ионов цинка с электрода в раствор и осаждением ионов меди из раствора на электрод.

Оба эти процесса являются результатом окислительно-восстановительной реакции.

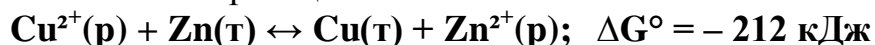
На цинковом электроде протекает реакция окисления:



На медном – полуреакция восстановления:



Следовательно, электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Раствор в приэлектродном пространстве цинкового электрода обогащается ионами цинка, а медного электрода обедняется ионами меди. Вследствие этого сульфат – ионы перемещаются через пористую перегородку из раствора сульфата меди в раствор сульфата цинка, увеличивая его концентрацию. Катионы цинка диффундируют в обратном направлении, замещая перешедшие на медный электрод катионы меди.

В результате этого раствор сульфата меди постепенно превращается в сульфат цинка.

Гальванический элемент будет работать до тех пор, пока весь цинковый электрод не растворится. После этого электрический ток прекратится.

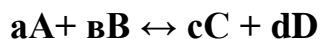
При работе гальванического элемента происходит одновременный перенос электричества по двум цепям: внешней (поток электронов по проводнику) и внутренней (поток ионов в жидкой фазе элемента).

Цинк для внешней цепи играет роль катода, так как посылает во внешнюю цепь поток электронов, а для внутренней цепи – анода, так как посылает во внутреннюю цепь положительно заряженные катионы.

Медь для внешней цепи играет роль анода – акцептор электронов, а для внутренней цепи роль катода – донор электронов.

Общее выражение для ЭДС гальванического элемента.

Обозначим электрохимическую реакцию следующим образом:



Для реакции, протекающей при постоянных давлении и температуре, убыль энергии Гиббса можно оценить с помощью уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

В соответствии со вторым началом термодинамики максимальная работа равна убыли энергии Гиббса

$$W_{\max} = -\Delta G.$$

Электрическая работа в изобарно – изотермических условиях равна

$$W_{\max} = zFE, \text{ где } E = \text{ЭДС}$$

Следовательно:

$$zFE = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Разделив обе части уравнения на величину zF получим

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Выражение $\frac{RT}{zF} \ln K_a$ при $T = \text{const}$, является величиной постоянной, определяемой свойствами электродов. Эту величину обозначают через E^0 и называют стандартной ЭДС.

В конечном итоге следует общее выражение для ЭДС гальванического элемента.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Конкретно для реакции $Zn(t) + Cu^{2+}(t) \leftrightarrow Zn^{2+}(p) + Cu(t)$, протекающей в гальваническом элементе Якоби-Даниеля, выражение для ЭДС можно записать следующим образом:

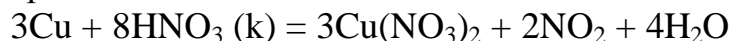
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Где активность твердого вещества (металла) при данной температуре постоянна и равна единице.

§7. Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

I Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.

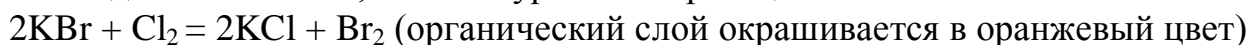
Опыт 1. Поместите в пробирку несколько кусочков медной стружки и облейте их концентрированной азотной кислотой. Обратите внимание на цвет выделяющегося газа и изменение цвета раствора.



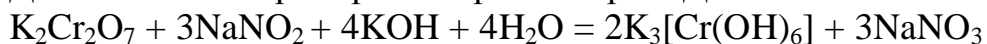
Опыт 2. Налейте в пробирку 1 мл раствора сероводородной воды, добавьте 1 мл сульфита натрия. Что наблюдается?



Опыт 3. Возьмите 2 пробирки, в одну из них налейте бромид калия, а в другую -- йодид калия. Добавьте в каждую пробирку по 3-5 капель бензола и по 1-2 мл хлорной воды, встряхните и наблюдайте появление окраски бензольного кольца. Объясните наблюдаемое явление, написав уравнение реакции.



Опыт 4. Налейте в две пробирки по 3-4 капли раствора дихромата калия, добавьте в одну из пробирок 2-3 капли 2н раствора серной кислоты, в другую -- 2-3 капли 2н раствора щелочи. Обратите внимание на изменение цвета раствора во второй пробирке. Добавьте в обе пробирки нитрита натрия. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.



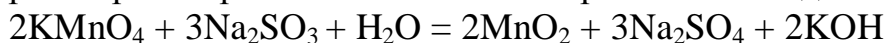
Опыт 5.

а) К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия добавьте раствор сульфита натрия. Как изменится цвет раствора?



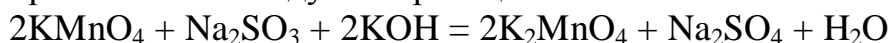
Раствор обесцвечивается.

б) Проведите эту же реакцию без подкисления. Как в этом случае меняется цвет раствора? Обратите внимание на образование осадка.



Цвет меняется на бурый (выпадает осадок MnO_2).

в) К сильно щелочному раствору сульфита натрия прибавьте раствор перманганата калия. Как изменится цвет раствора? Влияет ли изменение кислотности среды на протекание исследуемой реакции?



Окраска меняется на зеленую.

II. Окислительно-восстановительная двойственность.

Опыт 6.

а) К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 добавьте до обесцвечивания раствора NaNO_2 .



б) К подкисленному серной кислотой раствору йодида калия добавьте несколько капель

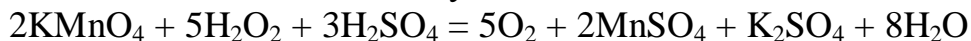
NaNO_2 . Что наблюдаете? Какова функция NaNO_2 в опытах (а) и (б) ?



В реакции (а) нитрит натрия восстановитель, в реакции (б) – окислитель.

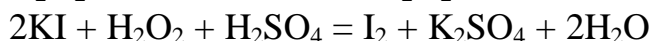
Опыт 7.

а) К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 добавьте небольшой объем раствора H_2O_2 . Обратите внимание на выделение газа; испытайте его предварительно подготовленной тлеющей лучинкой.



Тлеющая лучинка вспыхивает (присутствие кислорода).

б) К подкисленному серной кислотой раствору KI добавьте небольшой объем раствора H_2O_2 . Какова функция H_2O_2 в опытах (а) и (б) ?



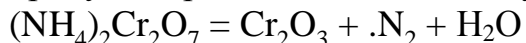
В реакции (а) перекись водорода восстановитель, в (б) – окислитель.

III. Реакции диспропорционирования.

Опыт 8. Налейте в пробирку 1 мл перекиси водорода, опустите в горячую воду. Объясните происходящее явление. Напишите уравнение реакции. Определите окислитель и восстановитель.

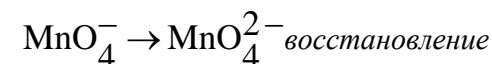
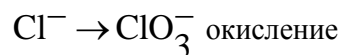
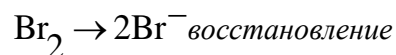
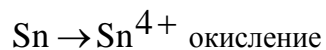
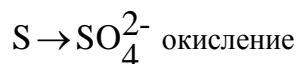


Опыт 9. Несколько кристаллов дихромата аммония поместите в сухую пробирку и нагрейте до начала реакции разложения. Обратите внимание на характер образующихся продуктов реакции и закончите уравнение реакции:

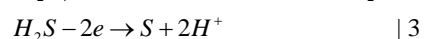
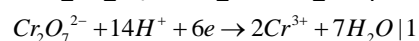
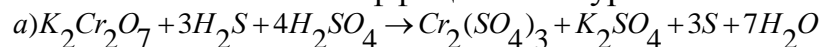


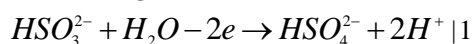
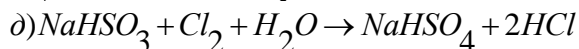
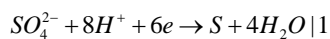
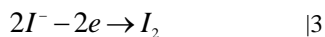
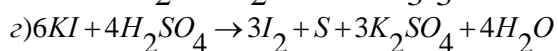
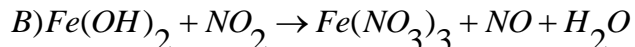
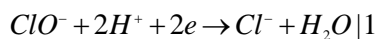
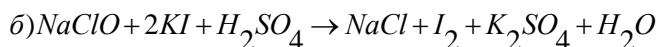
§8. Задания для самостоятельной работы

1. Укажите, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие – восстановление:



2. Расставьте коэффициенты в уравнениях следующих реакций:





ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ 6.

Тема: Итоговая работа №1.

Учебно-целевые задачи: Контроль усвоения знаний по разделу.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, рассчитывать равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Понятие о химическом эквиваленте и факторе эквивалентности.
2. Определение эквивалента вещества в реакциях обмена и окислительно-восстановительных реакциях.
3. Способы выражения состава раствора: массовая доля, мольная доля, молярная и моляльная концентрация, молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), титр.
4. Закон эквивалентов.
5. Ионное произведение воды и водородный показатель (рН). Реакция среды в растворах слабых кислот и оснований. Понятие об активной, потенциальной и общей кислотности.

6. Буферные системы, их классификация и механизм действия.
7. Основное уравнение теории буферного действия: уравнение Гендерсона – Гассельбаха.
8. Буферная емкость и ее определение.
9. Буферные системы и регуляции кислотно-основного равновесия в организме.
10. Коллигативные свойства растворов. Закон Рауля и следствия из него.
11. Осмос и осмотическое давление. Уравнение Вант Гоффа. Изо-, гипер- и гипотонические растворы. Физиологические растворы.
12. Понятия о гетерогенных равновесных системах. Что называется константой растворимости (или произведением растворимости) малорастворимого соединения?
13. Условия образования и растворения осадков. Влияние присутствия одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита. Конкурирующие гетерогенные процессы.
14. Гетерогенные процессы в живом организме.
15. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях, их видах. Расчет эквивалентов окислителя и восстановителя. Применение методов в лабораторном и клиническом анализе.
16. Понятие об электрохимических явлениях и причинах их возникновения.
17. Проводники первого и второго рода. Понятие об электропроводности.
18. Удельная электропроводность растворов и факторы, влияющие на её величину: концентрация, температура, природа электролита, степень гидратации.
19. Эквивалентная электропроводность и факторы, влияющие на её величину.
20. Закон независимого движения ионов Кольрауша. Подвижность ионов.
21. Электродные потенциалы и механизм их возникновения. Уравнение Нернста для электродного потенциала. Стандартные электродные потенциалы.
22. Электрохимические методы в лабораторных исследованиях.
23. Окислительно-восстановительные системы и их типы. Механизм возникновения окислительно-восстановительного (редокс) потенциала.
24. Уравнение Нернста – Петерса и понятие о стандартном окислительно-восстановительном потенциале.