

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

С. А. Пузаков,
В. А. Попков,
А. А. Филиппова

Общая химия

Сборник задач
и упражнений

5-е издание

С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова

ОБЩАЯ ХИМИЯ, СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

5-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва • Юрайт • 2021



УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
П88

Авторы:

Пузаков Сергей Аркадьевич — кандидат фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой химии медико-профилактического факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова;

Попков Владимир Андреевич — доктор педагогических наук, доктор фармацевтических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат премии Президента Российской Федерации в области образования, действительный член Российской академии образования, заведующий кафедрой общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова;

Филиппова Алла Анатольевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова.

Рецензенты:

Берлянд А. С. — профессор, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии Московского государственного медико-стоматологического университета;

Анисимов А. В. — доктор химических наук, профессор Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Пузаков, С. А.

П88 **Общая химия, сборник задач и упражнений : учебное пособие для вузов / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 251 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.**

ISBN 978-5-534-09473-2

Пособие содержит упражнения и задачи по всем разделам курса общей химии. Каждый раздел начинается с краткого теоретического введения и разбора типовых задач. В приложении приведен справочный материал.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по медицинским, биологическим, агрономическим, ветеринарным, экологическим специальностям. Может быть использовано учащимися старших классов общеобразовательных и специализированных школ, лицеев, гимназий, студентами колледжей, а также преподавателями химии.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Пузакова С. А.:
<https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail:
expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-09473-2

© Пузаков С. А., Попков В. А.,
Филиппова А. А., 2011
© Пузаков С. А., Попков В. А.,
Филиппова А. А., 2011, с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Основы количественного анализа	7
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>10</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>16</i>
Глава 2. Элементы химической термодинамики	23
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>30</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>36</i>
Глава 3. Химическая кинетика	45
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>51</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>58</i>
Глава 4. Свойства растворов	66
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>71</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>75</i>
Глава 5. Протолитические равновесия и процессы	82
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>91</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>101</i>
Глава 6. Гетерогенные равновесия и процессы	110
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>112</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>117</i>
Глава 7. Лигандообменные равновесия и процессы	122
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>126</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>131</i>
Глава 8. Редокс-равновесия и редокс-процессы	137
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>145</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>159</i>
Глава 9. Совмещенные равновесия и конкурирующие процессы разных типов	168
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>172</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>175</i>
Глава 10. Физическая химия поверхностных явлений	180
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>185</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>188</i>



Глава 11. Физико-химия дисперсных систем	193
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>198</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>200</i>
Глава 12. Физико-химия растворов ВМС.....	205
<i>Примеры решения типовых задач</i>	<i>208</i>
<i>Вопросы, упражнения и задачи.....</i>	<i>209</i>
Приложения	212
Элементарные сведения из математики	243
Ответы	245
Новые издания по дисциплине «Общая химия» и смежным дисциплинам.....	248



Предисловие

Настоящая книга является учебным пособием для студентов высших медицинских учебных заведений. Материал задачника соответствует примерной программе по дисциплине «Общая химия» для специальностей 040100 — «Лечебное дело»; 040200 — «Педиатрия»; 040300 — «Медико-профилактическое дело», утвержденной департаментом образовательных программ и стандартов профессионального образования МО РФ в 2002 г.

Общая химия — фундаментальная дисциплина, входящая в учебный план подготовки врачей, вооружающая студентов медицинского вуза знаниями, необходимыми ему при рассмотрении физико-химической сущности и механизма процессов, происходящих в организме человека на молекулярном и клеточном уровнях.

Авторы стремились подобрать задачи, охватывающие все теоретические вопросы программы курса общей химии.

Умение решать задачи позволяет студентам более глубоко понять функции отдельных систем организма, а также его взаимодействие с окружающей средой.

Для привития навыков работы со справочной литературой авторы во всех случаях, где это возможно, исключали из текста задач величины, которые студенты могут найти в приложении к данному задачнику (см. также: «Практикум по общей химии» под ред. В. А. Попкова и А. В. Бабкова (2006 г.) и «Общая химия» под ред. Ю. А. Ершова (2007 г.)).

Сборник задач разделен на 12 частей — модулей. Каждый модуль содержит необходимый перечень основных уравнений и символов, задачи с решениями и задачи для самостоятельного решения.

Подавляющее большинство числовых значений величин, используемых при решении задач, дано в Международной системе единиц (СИ). Однако в отдельных случаях используются и внесистемные единицы.

На некоторые задачи ответы не приводятся; авторы пошли на такой шаг вполне сознательно, так как в ряде случаев приведение ответа означает фактически сообщение студенту решения задачи, с другой стороны, студент должен владеть способами проверки правильности выполненного им решения.

Авторы приносят искреннюю благодарность за ценные замечания при составлении задачника коллективу кафедры общей химии ММА им.

И. М. Сеченова, а также рецензентам: проф., д-ру хим. наук А. В. Анисимову (МГУ им. М. В. Ломоносова) и коллективу кафедры общей и биоорганической химии Московского государственного медико-стоматологического университета (зав. кафедрой, проф. А. С. Берлянду).

Мы заранее благодарны всем коллегам, которые, ознакомившись со сборником задач, сообщат нам о замеченных ими просчетах или недостатках.

Авторы



Глава 1

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Для определения количественных характеристик образцов различных веществ наряду с современными физико-химическими методами применяется титриметрический анализ. Суть его сводится к измерению объема раствора реагента, необходимого для завершения реакции с веществом, содержащимся в анализируемой пробе.

Количественный состав раствора чаще всего выражают с помощью либо массовой доли, либо молярной концентрации. Массовая доля равна отношению массы растворенного вещества X к массе раствора m :

$$\omega(X) = m(X) : m.$$

Массовая доля — величина безразмерная. Числовое значение $\omega(X)$ представляют либо в долях единицы, либо в процентах. Например, для 5%-ного раствора кальция хлорида, широко применяемого в медицине, $\omega(\text{CaCl}_2) = 5 \%$, или $\omega(\text{CaCl}_2) = 0,05$, что означает: в 100 г раствора содержится 5 г хлорида кальция.

Молярная концентрация — отношение формульного количества растворенного вещества к объему раствора, $\dim c = \text{NL}^{-3}$ (\dim обозначает размерность физической величины; N — символ размерности количества вещества; L — символ размерности единицы длины). Наиболее распространенная единица измерения молярной концентрации — моль на литр (моль/л)

$$c(X) = n(X) : V.$$

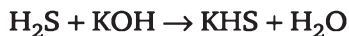
Концентрацию ионов водорода часто выражают с помощью величины водородного показателя pH : $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$.

В чистой воде при 25 °С величина pH равна 7 (нейтральная среда). Кислой среде отвечают значения $\text{pH} < 7$, а щелочной — $\text{pH} > 7$.

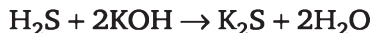
В основе титриметрического анализа лежит закон эквивалентов.

Химический эквивалент — реальная или условная частица вещества, которая в обменной реакции вступает в реакцию с одним протоном или замещает его в соединениях, а в окислительно-восстановительных реакциях отдает или присоединяет один электрон.

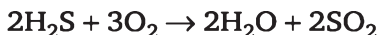
Например, в реакции



эквивалентом сероводорода будет $1/2$ одна молекула H_2S (реальная частица), а в реакции



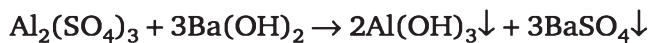
эквивалентом того же вещества будет $1/2$ молекулы H_2S (условная частица). Для реакции



эквивалент сероводорода равен $1/6 \text{H}_2\text{S}$, поскольку $\text{S}^{2-} - 6e^- \rightarrow \text{S}^{4+}$.

Одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов; определить химический эквивалент можно только исходя из конкретной химической реакции. Величина, показывающая, какая доля реальной частицы (молекулы, иона, атома, радикала) соответствует эквиваленту, получила название фактора эквивалентности ($1/z$).

В обменных реакциях величина z равна суммарному заряду (без учета знака) обменивающихся ионов (z — всегда целое положительное число). В реакции



$$1/z\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1/6 [z = 2 \text{ (число ионов)} \times 3 \text{ (заряд)}].$$

В соответствии с законом эквивалентов количества веществ эквивалентов реагирующих соединений равны:

$$n(1/zX) = n(1/zT),$$

где T — вещество, вступающее в реакцию с анализируемым соединением X . Раствор вещества T с известной концентрацией называют титрантом.

Для удобства расчетов в аналитике используют вспомогательный способ выражения состава раствора — молярную концентрацию эквивалента $c(1/zX)$.

$$c(1/zX) = n(1/zX) : V.$$

Чаще всего целью анализа является определение массы (m) анализируемого соединения. Учитывая, что

$$n(1/zX) = m(X) : M(1/zX),$$

закон эквивалентов можно представить следующим образом:

$$m(X) : M(1/zX) = c(1/zT)V(T).$$

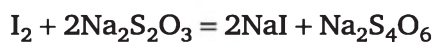
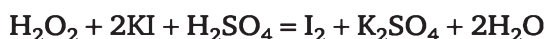


Технически титриметрический анализ осуществляют, постепенно добавляя титрант из бюретки к анализируемому раствору, находящемуся в колбе, пока не завершится реакция.

В титриметрии используют реакции разных типов.

Протолитические реакции лежат в основе кислотно-основного титрования; если титрант является кислотой, то метод называют ацидиметрией, если щелочью — алкалиметрией. Редокс-реакции используются в окислительно-восстановительном титровании (перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, дихроматометрия и др.). Существуют также методы осадительного (аргентометрия, меркурометрия) и комплексометрического титрования.

Различают три основных способа титрования: прямое, косвенное и обратное. При прямом титровании титрант прибавляют непосредственно к анализируемому раствору, например при алкалиметрическом определении кислотности желудочного сока к пробе добавляют раствор щелочи. При косвенном титровании к анализируемому раствору добавляют нефиксируемый избыток вспомогательного реагента, а оттитровывают продукт реакции. Например, при определении содержания окислителей в воде к пробе добавляют иодид калия, а выделяющийся в ходе реакции иод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Очевидно, что $n(1/z\text{Ox}) = n(1/z\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. При обратном титровании к анализируемому раствору добавляют фиксированный избыток вспомогательного титранта и оттитровывают его остаток. Например, для определения окислителя к нему добавляют в избытке точно известное количество соли железа(II); не вступившую в реакцию соль железа(II) оттитровывают перманганатом калия:



В этом случае $n(1/z\text{Ox}) = n(\text{Fe}^{2+}) = n(1/5\text{MnO}_4^-)$.

Окончание реакции в большинстве случаев определяют с помощью индикаторов, которые в точке эквивалентности меняют цвет. В кислотно-основном титровании чаще других применяют фенолфталеин и метиловый оранжевый. Все кислотно-основные индикаторы изменяют окраску не скачкообразно, а плавно, т. е. в определенном интервале значений pH, называемом интервалом перехода. Так, метиловый оранжевый меняет свою окраску с оранжевой на желтую в интервале pH от 3,1 до 4,0. Интервал перехода фенолфталеина лежит в щелочной среде (8,3—10,5). При титровании слабого основания в точке эквивалентности образуется соль, гидролизующаяся по катиону. Водный раствор такой соли имеет

кислую реакцию среды, следовательно, в этом случае следует использовать индикатор с интервалом перехода в кислой области, т. е. метиловый оранжевый. При титровании же слабой кислоты раствор в точке эквивалентности будет слабощелочным, что обуславливает использование фенолфталеина. При титровании сильной кислоты или сильного основания раствор в точке эквивалентности имеет рН, равный ~7. В этом случае можно использовать и фенолфталеин, и метиловый оранжевый.

Перед решением задач рекомендуется выучить следующие понятия и разобрать следующие вопросы:

1) способы выражения состава растворов (массовая доля, молярная концентрация); переход от молярной концентрации к массовой доле (и обратно);

2) химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента вещества, молярная концентрация эквивалента вещества;

3) переход от молярной концентрации к молярной концентрации эквивалента (и обратно), переход от молярной массы к молярной массе эквивалента (и обратно);

4) титрант, стандартизация титранта;

5) закон эквивалентов для прямого, обратного и косвенного титрования;

6) точка эквивалентности.

Примеры решения типовых задач

Переход от массовой доли к молярной концентрации (и обратно)

Пример 1.1. Рассчитайте молярную концентрацию 40,0%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,30 г/мл).

Решение. Для решения задачи воспользуемся формулой:

$$c(X) = \frac{10\omega(X)\rho}{M(X)},$$

где $\omega(X)$ — массовая доля вещества в растворе, в %; ρ — плотность раствора, г/мл; $M(X)$ — молярная масса вещества; $c(X)$ — молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Вычислим значение молярной концентрации, подставив известные по условию задачи величины:

$$c(X) = \frac{10 \cdot 40 \cdot 1,30 \text{ г/мл}}{98 \text{ г/моль}} = 5,31 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 5,31 моль/л.

Изменение концентрации раствора при смешивании

Пример 1.2. Смешали 250 мл раствора азотной кислоты $c(\text{HNO}_3) = 0,05$ моль/л и 750 мл раствора азотной кислоты $c(\text{HNO}_3) = 1$ моль/л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.



Решение. Рассчитаем количество вещества азотной кислоты в обоих растворах, не забывая объем растворов выразить в литрах:

$$n_1(\text{HNO}_3) = c_1 V_1 = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,0125 \text{ моль};$$

$$n_2(\text{HNO}_3) = c_2 V_2 = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,75 \text{ л} = 0,75 \text{ моль}.$$

Количество вещества азотной кислоты в полученном растворе будет равно сумме:

$$n = n_1 + n_2 = 0,0125 + 0,75 = 0,7625 \text{ моль}.$$

Суммарный объем составит:

$$V = V_1 + V_2 = 0,25 + 0,75 = 1 \text{ л}.$$

Молярная концентрация азотной кислоты в полученном растворе $c_{\text{итог}}$ будет равна:

$$c(\text{HNO}_3)_{\text{итог}} = \frac{0,7625 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0,7625 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 0,7625 моль/л.

Переход от молярной концентрации к молярной концентрации эквивалента

Пример 1.3. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$ в реакции полного обмена протонов.

Решение. Серная кислота в реакции полного обмена протонов теряет два протона, следовательно, фактор эквивалентности равен $1/2$. Для решения необходимо воспользоваться соотношением:

$$c(1/z\text{X}) = zc(\text{X}),$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,2 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 0,2 моль/л.

Переход от молярной массы к молярной массе эквивалента.

Пример 1.4. Вычислите молярную массу эквивалента дигидрофосфата аммония в реакции частичного обмена протонов.

Решение. Дигидрофосфат аммония в реакции частичного обмена протонов теряет только один протон, следовательно, фактор эквивалентности равен единице. Для решения воспользуемся соотношением:

$$M(1/z\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = \frac{M(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)}{z} = 115 \text{ г/моль}.$$

Ответ: 115 г/моль.



Расчет молярной концентрации эквивалента через массу вещества

Пример 1.5. Сульфат алюминия массой 10,0 г находится в растворе объемом 1,5 л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента сульфата алюминия для реакции полного обмена сульфат-ионов.

Решение. В обменных реакциях без участия протона величина z равна суммарному заряду обменивающихся ионов (без учета знака заряда, следовательно, $z = 3$ (число обменивающихся ионов) $\times 2$ (заряд) = 6, откуда $1/z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$.

Вычислим молярную массу эквивалента сульфата алюминия при $1/z = 1/6$:

$$M(1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{6} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

Молярная концентрация эквивалента равна:

$$\begin{aligned} c(1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= \frac{n(1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{V} = \frac{m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{M(1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)V} = \\ &= \frac{10,0 \text{ г}}{57 \text{ г/моль} \cdot 1,5 \text{ л}} = 0,117 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Ответ: 0,117 моль/л.

Закон эквивалентов для прямого титрования с выражением количеств веществ через массы или через объемы и молярную концентрацию растворов

Пример 1.6. Для стандартизации раствора хлороводородной кислоты навеску буры массой 0,2560 г растворили в мерной колбе. На титрование затрачено 13,16 мл раствора HCl. Вычислите концентрацию раствора хлороводородной кислоты.

Решение. В основе стандартизации лежит химическая реакция:



В соответствии с уравнением реакции фактор эквивалентности декагидрата тетрабората натрия (буры) равен 1/2.

Для решения воспользуемся законом эквивалентов, записанным в следующем виде:

$$\begin{aligned} n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{HCl}), \\ \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} &= c(\text{HCl})V(\text{HCl}), \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} c(\text{HCl}) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V(\text{HCl})} = \frac{0,2560 \text{ г}}{190,68 \text{ г/моль} \cdot 13,6 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = \\ &= 0,1020 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

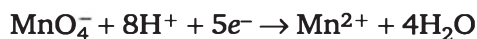
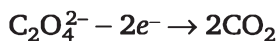
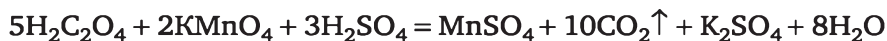
Ответ: 0,1020 моль/л.



**Закон эквивалентов для прямого титрования
с выражением количеств веществ через массы
или через объемы и молярную концентрацию растворов**

Пример 1.7. Вычислите молярную концентрацию эквивалента перманганата калия в приготовленном титранте, если на титрование в кислой среде 0,063 г химически чистого дигидрата щавелевой кислоты пошло 10,25 мл раствора перманганата калия.

Решение. Запишем уравнение реакции и определим факторы эквивалентности реагирующих веществ:



$$1/z(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2,$$

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

Для решения воспользуемся законом эквивалентов, не забывая, что по условию задачи взят образец кристаллогидрата:

$$n(1/5\text{Ox}) = n(1/2\text{Red})$$

или применительно к данной задаче:

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}.$$

Вычислим молярную концентрацию эквивалента перманганата калия, подставив известные по условию задачи числовые значения:

$$\begin{aligned} c(1/5\text{KMnO}_4) &= \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})V(\text{KMnO}_4)} = \\ &= \frac{0,063 \text{ г} \cdot 2}{126,2 \text{ г/моль} \cdot 0,01025 \text{ л}} = 0,097 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Ответ: 0,097 моль/л.

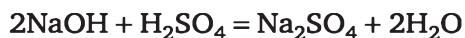
**Расчет массовой доли вещества
по результатам прямого титрования**

Пример 1.8. Гидроксид натрия некоторое время хранился в открытой склянке. Для проведения анализа на степень чистоты препарата образец массой 0,115 г растворили в дистиллированной воде и оттитровали раствором серной кислоты $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,087$ моль/л. На титрование в присутствии фенолфталеина было затрачено 14,80 мл, а в присут-

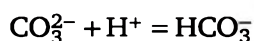


ствии метилового оранжевого — 15,40 мл титранта. Найдите массовые доли основного вещества и примесей в образце.

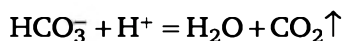
Решение. В результате неправильного хранения гидроксида натрия в образце можно ожидать примеси карбоната натрия и воды. В основе анализа лежат следующие реакции:



Из приведенных уравнений следует, что фактор эквивалентности для серной кислоты в этих реакциях равен 1/2. Следовательно, молярная концентрация эквивалента титранта будет равна $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,087 = 0,174$ моль/л. Титрование с применением фенолфталеина заканчивают, когда в растворе устанавливается рН в диапазоне от 8,3 до 10,5. К этому моменту оттитровывается все количество гидроксида натрия и половина количества карбоната натрия, который превращается в гидрокарбонат:



При последующем титровании смеси кислотой в присутствии метилового оранжевого определяется вторая половина количества карбоната натрия:



Таким образом, объем титранта, соответствующий количеству карбоната натрия V' , равен удвоенной разнице между результатами титрования с метиловым оранжевым и фенолфталеином:

$$V' = 2(V_{\text{мо}} - V_{\text{фф}}) = 2(15,40 - 14,80) = 1,2 \text{ мл},$$

где $V_{\text{мо}}$ — объем кислоты, пошедшей на титрование в присутствии метилового оранжевого; $V_{\text{фф}}$ — то же, в присутствии фенолфталеина.

Массу карбоната натрия рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= V'(\text{H}_2\text{SO}_4)c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,174 \text{ моль/л} \cdot 53 \text{ г/моль} = 0,011 \text{ г}. \end{aligned}$$

Объем титранта, эквивалентный содержанию гидроксида натрия, $V'' = V_{\text{мо}} - V' = 15,40 - 1,2 = 14,20$ мл.

Массу гидроксида натрия рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} m(\text{NaOH}) &= V''(\text{H}_2\text{SO}_4)c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{NaOH}) = \\ &= 14,20 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,174 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0,099 \text{ г}. \end{aligned}$$



Массовые доли веществ будут соответственно равны:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{образца}}} \cdot 100\% = \frac{0,099 \text{ г}}{0,115 \text{ г}} \cdot 100\% = 85,9 \%;$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{образца}}} \cdot 100\% = \frac{0,011 \text{ г}}{0,115 \text{ г}} \cdot 100\% = 9,6 \%.$$

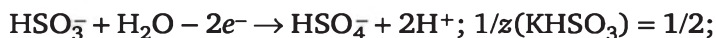
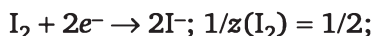
На долю воды и нетитруемых примесей осталось $100\% - 85,9\% - 9,6\% = 4,5\%$.

Ответ: $\omega(\text{NaOH}) = 85,9\%$; $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 9,6\%$; $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 4,5\%$.

Закон эквивалентов для обратного титрования (комбинация двух восстановителей и одного окислителя)

Пример 1.9. К 10,0 мл анализируемого раствора гидросульфита калия добавили 10,0 мл раствора иода с концентрацией $c(1/2 \text{ I}_2) = 0,0428$ моль/л. На реакцию с непрореагировавшим иодом затрачено 8,7 мл титранта с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0232$ моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию анализируемого раствора.

Решение. Запишем уравнение реакции и определим факторы эквивалентности реагирующих веществ:



Для решения воспользуемся законом эквивалентов, записанным в виде

$$n(1/z\text{Ox}) = n(1/z\text{Red}_1) + n(1/z\text{Red}_2)$$

или применительно к данной задаче:

$$n(1/2\text{I}_2) = n(1/2\text{KHSO}_3) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$c(1/2\text{I}_2)V(\text{I}_2) = c(1/2\text{KHSO}_3)V(\text{KHSO}_3) + c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$0,0428 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} = 2c(\text{KHSO}_3) + 0,0232 \text{ моль/л} \cdot 0,0087 \text{ л},$$

откуда $c(\text{KHSO}_3) = 0,1131$ моль/л.

Ответ: 0,1131 моль/л.

Расчет массы вещества в образце по результатам обратного титрования

Пример 1.10. Вычислите массу хромата натрия Na_2CrO_4 в колбе объемом 100 мл по результатам титрования. К аликвотной доле объ-



емом 10,0 мл добавлено 18,0 мл раствора соли Мора с концентрацией 0,06 моль/л, на титрование затрачено 12,0 мл титранта с концентрацией $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05$ моль/л.

Решение. Запишем уравнения реакций и определим факторы эквивалентности для реагирующих веществ:



$$1/z(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 1/3;$$

$$1/z(\text{FeSO}_4) = 1;$$

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

Для решения воспользуемся законом эквивалентов, записанным в виде

$$\nu(1/z\text{Ox}_1) + \nu(1/z\text{Ox}_2) = \nu(1/z\text{Red})$$

или применительно к данной задаче:

$$n(1/3\text{Na}_2\text{CrO}_4) + n(1/5\text{KMnO}_4) = n(\text{FeSO}_4).$$

Выразим количества вещества эквивалента твердого вещества через массу и молярную массу эквивалента, а веществ, находящихся в растворе, — через молярную концентрацию эквивалента и объем:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CrO}_4)}{M(1/3\text{Na}_2\text{CrO}_4)} = c(\text{FeSO}_4)V(\text{FeSO}_4) - c(1/5\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4).$$

Подставим в полученное выражение известные по условию задачи величины:

$$\frac{3m(\text{Na}_2\text{CrO}_4)}{162 \text{ г/моль}} = 0,06 \text{ моль/л} \cdot 0,018 \text{ л} - 0,05 \text{ моль/л},$$

откуда $m(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 0,0259$ г.

Рассчитанная величина — это масса вещества, содержащегося в аликвотной доле. Поскольку объем анализируемого раствора больше объема аликвотной доли в 10 раз, то полученную величину надо увеличить также в 10 раз.

Ответ: 0,259 г.

Вопросы, упражнения и задачи

1-1. Как классифицируются титриметрические методы анализа по способу титрования? Приведите примеры.



1-2. Как классифицируются титриметрические методы анализа по используемой реакции? Приведите примеры.

1-3. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым для прямого титрования?

1-4. Какие титранты применяют в ацидиметрии и алкалиметрии?

1-5. Объясните, почему растворы щелочей и большинства кислот, используемых в прямом титровании, необходимо стандартизовать.

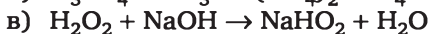
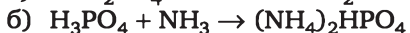
1-6. Приведите примеры индикаторов, применяемых в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании.

1-7. Приведите пример безындикаторного титриметрического определения.

1-8. Какие индикаторы следует выбрать при определении следующих веществ ацидиметрическим титрованием: KOH , NaHCO_3 , NH_3 ? Дайте пояснения.

1-9. Какие индикаторы следует выбрать при определении следующих веществ алкалиметрическим титрованием: HNO_3 , HCOOH ? Дайте пояснения.

1-10. Чему равен фактор эквивалентности вещества, указанного в схемах первым:

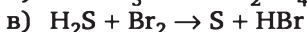
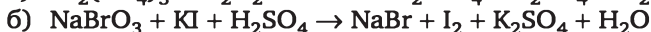


1-11. Какие вещества можно определять: а) прямым перманганатометрическим титрованием; б) обратным перманганатометрическим титрованием?

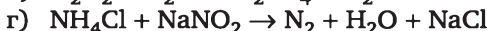
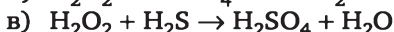
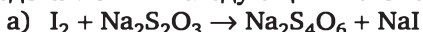
1-12. Приведите пример вещества, которое можно определить как прямым алкалиметрическим титрованием, так и прямым перманганатометрическим титрованием.

1-13. Приведите пример вещества, которое можно определить как косвенным иодометрическим титрованием, так и прямым перманганатометрическим титрованием.

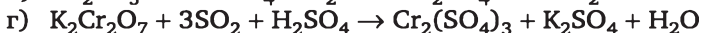
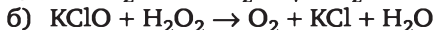
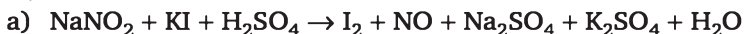
1-14. Чему равен фактор эквивалентности вещества, указанного в схемах первым:



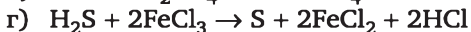
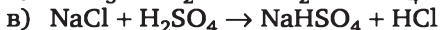
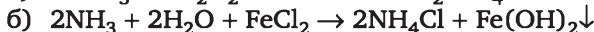
1-15. Чему равен фактор эквивалентности восстановителей в реакциях, представленных следующими схемами:



1-16. Чему равен фактор эквивалентности окислителей в следующих реакциях:



1-17. Чему равен фактор эквивалентности солей в следующих реакциях:



1-18. Вычислите, какую массу раствора соли с массовой долей 5 % следует взять для приготовления 100 г раствора той же соли с массовой долей, равной 2 %.



- 1-19. Вычислите, какую массу раствора соли с массовой долей 10 % следует взять для приготовления 1 кг раствора той же соли с массовой долей, равной 8 %.
- 1-20. Вычислите, какую массу воды следует добавить к 0,5 кг раствора соли с массовой долей 20 %, чтобы получить раствор той же соли с массовой долей, равной 15 %.
- 1-21. Вычислите, какую массу воды следует добавить к раствору соли с массовой долей 20 %, чтобы получить 0,5 кг раствора той же соли с массовой долей, равной 15 %.
- 1-22. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида железа(II) с массовой долей, равной 10 % (пл. 1,092 г/мл).
- 1-23. Рассчитайте молярную концентрацию раствора сульфата меди с массовой долей, равной 0,12 (пл. 1,131 г/мл).
- 1-24. Рассчитайте молярную концентрацию раствора нитрата хрома(III) с массовой долей, равной 16 % (пл. 1,141 г/мл).
- 1-25. Рассчитайте молярную концентрацию раствора бромиды кобальта(II) с массовой долей, равной 0,18 (пл. 1,182 г/мл).
- 1-26. Рассчитайте массовую долю азотной кислоты в растворе с молярной концентрацией, равной 6,273 моль/л (пл. 1,200 г/мл).
- 1-27. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в растворе с молярной концентрацией, равной 0,1783 моль/л (пл. 1,010 г/мл).
- 1-28. Рассчитайте массовую долю хлороводорода в растворе с молярной концентрацией, равной 1,20 моль/л (пл. 1,025 г/мл).
- 1-29. Рассчитайте массовую долю фосфорной кислоты в растворе с молярной концентрацией, равной 1,510 моль/л (пл. 1,075 г/мл).
- 1-30. Рассчитайте, какой объем раствора хлорида алюминия с массовой долей 0,16 (пл. 1,149 г/мл) потребуется для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией, равной 0,1 моль/л.
- 1-31. Рассчитайте, какой объем раствора нитрата серебра с массовой долей 60 % (пл. 1,910 г/мл) потребуется для приготовления 0,75 л раствора с молярной концентрацией, равной 0,15 моль/л.
- 1-32. Рассчитайте, какой объем раствора пероксида водорода с массовой долей 40 % (пл. 1,154 г/мл) потребуется для приготовления 1400 мл раствора с молярной концентрацией, равной 0,15 моль/л.
- 1-33. Рассчитайте, какой объем раствора дихромата калия с массовой долей 0,12 % (пл. 1,086 г/мл) потребуется для приготовления 1,5 л раствора с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/л.
- 1-34. Смешали два раствора хлороводородной кислоты: один с концентрацией 0,05 моль/л объемом 350 мл, другой объемом 0,5 л с концентрацией 250 ммоль/л. Вычислите молярную концентрацию образовавшегося раствора.
- 1-35. Раствор азотной кислоты с концентрацией 0,15 моль/л объемом 350 мл смешали с серной кислотой концентрацией 0,20 моль/л объемом 100 мл. Чему равны молярные концентрации веществ в образовавшемся растворе?
- 1-36. Раствор хлорида железа(II) с концентрацией 0,1 моль/л смешали с равным объемом раствора хлорида железа(III) с концентрацией 0,5 моль/л. Чему равны молярные концентрации веществ в образовавшемся растворе?
- 1-37. Рассчитайте молярную массу эквивалента: а) фосфорной кислоты в реакции полного обмена протонов; б) сульфата железа(III) в реакции полного обмена ионов железа; в) гидрокарбоната кальция в реакции полного обмена ионов кальция.
- 1-38. Гидрофосфат натрия количеством вещества 0,04 моль находится в растворе объемом 0,8 л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента этой



соли для реакций: а) взаимодействия с избытком сильной кислоты; б) взаимодействия с избытком щелочи.

1-39. Сульфат железа(III) массой 10,0 мг находится в растворе объемом 1,5 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента сульфата железа(III) для реакции полного обмена ионов железа.

1-40. Сульфат железа(II) массой 10,0 мг находится в растворе объемом 1,5 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента сульфата железа(II) для реакции окисления ионов железа.

1-41. Для проведения химической реакции требуется сульфат магния массой 18 г. Какой объем раствора с концентрацией $c(1/2\text{MgSO}_4) = 20$ ммоль/л содержит эту массу вещества?

1-42. Для проведения химической реакции требуется сульфат марганца массой 18 мг. Какой объем раствора с концентрацией $c(1/2\text{MnSO}_4) = 0,02$ моль/л содержит эту массу вещества?

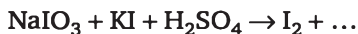
1-43. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 0,01 моль/л. Определите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции



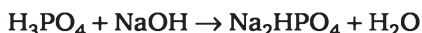
1-44. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 0,025 моль/л. Определите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции



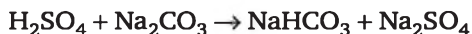
1-45. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 10 моль/л. Определите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции:



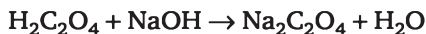
1-46. Молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе равна 0,2 моль/л. Рассчитайте ее молярную концентрацию в растворе, учитывая, что фактор эквивалентности рассчитывался для реакции



1-47. Молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе равна 0,02 моль/л. Рассчитайте ее молярную концентрацию в растворе, учитывая, что фактор эквивалентности рассчитывался для реакции



1-48. Молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе равна 15 моль/л. Рассчитайте ее молярную концентрацию в растворе, учитывая, что фактор эквивалентности рассчитывался для реакции



1-49. На титрование раствора карбоната натрия объемом 15,0 мл в присутствии метилового оранжевого было затрачено раствора хлороводородной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,075$ моль/л объемом 10,0 мл. Вычислите молярную концентрацию раствора карбоната натрия.

1-50. На титрование 15,0 мл раствора карбоната натрия в присутствии фенолфталеина было затрачено 10,0 мл раствора хлороводородной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,075$ моль/л. Вычислите молярную концентрацию раствора карбоната натрия.



- 1-51. Какой объем раствора хлороводородной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,065$ моль/л необходимо затратить на титрование тетрабората натрия массой 0,1 г?
- 1-52. Какой объем раствора азотной кислоты $c(\text{HNO}_3) = 0,065$ моль/л необходимо затратить на титрование гидроксида лития массой 0,1 г?
- 1-53. Чему равна масса гидроксида натрия, если на титрование затрачено соляной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,103$ моль/л объемом 15,1 мл?
- 1-54. Чему равна масса хлороводорода, если на титрование затрачено раствора гидроксида натрия $c(\text{NaOH}) = 0,103$ моль/л объемом 15,1 мл?
- 1-55. В растворе содержится по 10 мг гидроксида натрия и карбоната натрия. Вычислите, какой объем раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,095 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии метилового оранжевого.
- 1-56. В растворе содержится по 5 ммоль гидроксида калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/л, пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина.
- 1-57. В растворе содержится по 5 ммоль гидрокарбоната калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем азотной кислоты с молярной концентрацией 0,115 моль/л, пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина.
- 1-58. В растворе содержится по 10 мг гидрокарбоната натрия и карбоната натрия. Вычислите, какой объем азотной кислоты с молярной концентрацией 0,115 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии метилового оранжевого.
- 1-59. Вычислите массу уксусной кислоты, находившейся в растворе, если известно, что на титрование было затрачено раствора гидроксида натрия объемом 20,50 мл с молярной концентрацией, равной 0,1145 моль/л.
- 1-60. Вычислите массу карбоната натрия, содержащегося в 250 мл раствора, если известно, что на титрование 10 мл раствора было затрачено раствора хлороводородной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,110$ моль/л объемом 12,5 мл. Титрование проводилось в присутствии метилового оранжевого.
- 1-61. Проба муравьиной кислоты массой 2,32 г разбавлена водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено титранта с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,150$ моль/л объемом 7,2 мл. Рассчитайте массовую долю муравьиной кислоты в исходном растворе.
- 1-62. Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено титранта с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,107$ моль/л объемом 8,4 мл. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.
- 1-63. Какой объем раствора перманганата калия $c(\text{KMnO}_4) = 0,05$ моль/л пойдет на титрование смеси, состоящей из 1,0 г соли Мора и 1,0 г хлорида железа(II)?
- 1-64. Рассчитайте молярную концентрацию раствора перманганата калия, если известно, что 40,0 мл его окислили массу $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, для нейтрализации которой нужно 30,0 мл раствора гидроксида натрия $c(\text{NaOH}) = 0,05$ моль/л.
- 1-65. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если известно, что 40,0 мл его полностью нейтрализовали такую массу $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, для окисления которой нужно 30,0 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией 0,01 моль/л.
- 1-66. К 5,0 мл сероводородной воды добавлено 8,0 мл раствора иода с концентрацией $c(1/2\text{I}_2) = 0,05$ моль/л. На титрование непрореагировавшего иода затрачено 3,0 мл раствора тиосульфата натрия $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,008$ моль/л. Вычислите массу сероводорода, содержащегося в 1 л такой воды.



1-67. К подкисленному раствору с концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,025$ моль/л объемом 200 мл добавили раствор KI объемом 300 мл с концентрацией $c(KI) = 0,02$ моль/л. Какую массу перманганата калия необходимо добавить к полученной смеси для полного окисления иодид-ионов?

1-68. Для определения массы соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ в 1 л раствора взяли пробу объемом 5,0 мл. На титрование в кислой среде затрачено титранта с концентрацией $c(1/5KMnO_4) = 0,052$ моль/л объемом 6,8 мл. Проведите расчет по результатам титрования.

1-69. Загрязненный примесями образец дигидрата щавелевой кислоты массой 1,300 г растворили в колбе на 100 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора перманганатом калия в кислой среде было затрачено титранта $c(KMnO_4) = 0,008$ моль/л объемом 20,0 мл. Рассчитайте массовую долю основного вещества в образце.

1-70. Раствор пероксида водорода массой 1,0 г перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавили водой. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора было затрачено 12,50 мл раствора перманганата калия $c(1/5KMnO_4) = 0,045$ моль/л. Рассчитайте массовую долю пероксида водорода в исходном растворе.

1-71. К подкисленному раствору оксалата натрия объемом 200 мл добавили перманганат калия массой 0,1896 г. Для окисления избытка оксалата натрия к смеси понадобилось добавить 100 мл раствора с концентрацией $c(1/5KMnO_4) = 0,04$ моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию раствора оксалата натрия.

1-72. К подкисленному раствору объемом 400 мл с концентрацией $c(FeSO_4) = 0,025$ моль/л добавили бром массой 0,4 г. Какой объем раствора с концентрацией $c(1/5KMnO_4) = 0,04$ моль/л необходим для полного окисления ионов железа?

1-73. Образец нитрата аммония растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,0 мл добавили 20,00 мл раствора щелочи с концентрацией 0,095 моль/л. Перед титрованием раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование оставшейся щелочи израсходовали 8,55 мл раствора серной кислоты с концентрацией $c(H_2SO_4) = 0,05$ моль/л. Вычислите исходную массу соли.

1-74. Образец хлорида аммония массой 0,15 г растворили в воде, к полученному раствору добавили раствора гидроксида калия объемом 30,0 мл с молярной концентрацией 0,115 моль/л и затем прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование избытка щелочи израсходовали раствор серной кислоты объемом 6,30 мл с концентрацией $c(1/2H_2SO_4) = 0,105$ моль/л. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце.

1-75. Вычислите массу хромата калия K_2CrO_4 в колбе вместимостью 100 мл по результатам титрования: к аликвотной доле объемом 10,0 мл добавлено 15,0 мл раствора соли Мора с концентрацией 0,05 моль/л. На титрование затрачено 8,0 мл титранта с концентрацией $c(1/3KMnO_4) = 0,045$ моль/л.

1-76. Образец технического тетрагидрата хромата натрия массой 0,5 г растворили в мерной колбе на 100 мл. К 10,0 мл полученного раствора добавили раствор сульфата железа(II) объемом 20,0 мл с молярной концентрацией, равной 0,055 моль/л, на титрование было затрачено 11,0 мл раствора перманганата калия с концентрацией $c(1/5KMnO_4) = 0,05$ моль/л. Вычислите массовую долю тетрагидрата хромата натрия в образце.

1-77. Бромную воду массой 85 г перенесли в колбу вместимостью 250 мл и разбавили водой до метки. К 10,0 мл полученного раствора добавили раствор соли Мора объемом 20,0 мл с концентрацией 0,065 моль/л. На титрование затра-



чено 10,5 мл раствора перманганата калия с концентрацией $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,06$ моль/л. Вычислите массовую долю брома в бромной воде.

1-78. Хлорную воду массой 100 г перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавили водой до метки. К аликвотной доле объемом 10,0 мл добавили 20,0 мл раствора сульфата железа(II) $c(\text{FeSO}_4) = 0,07$ моль/л. На титрование было затрачено 11,0 мл титранта с концентрацией $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,045$ моль/л. Вычислите массовую долю хлора в хлорной воде.

1-79. Для определения иодата калия KIO_3 в растворе к 5,0 л раствора добавили иодид калия в избытке и серную кислоту. На обесцвечивание выделившегося иода затрачено раствора тиосульфата натрия объемом 6,3 мл с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,124$ моль/л. Рассчитайте массу иодата калия в 1 л раствора. Напишите уравнения реакций.

1-80. Для определения активного хлора в воде к пробе объемом 50 мл добавили избыток иодида калия и соляную кислоту. На титрование выделившегося иода израсходовали раствор тиосульфата натрия объемом 18,20 мл с молярной концентрацией, равной 0,01 моль/л. Вычислите массу активного хлора в 1 л воды.



Глава 2

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Одним из основных понятий химической термодинамики является термодинамическая система. Термодинамическая система — тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. Для гетерогенных систем характерно наличие границ раздела, на которых свойства системы резко меняются. Часть гетерогенной системы, имеющая физические границы раздела, называется фазой. Гомогенные системы являются однофазными, гетерогенные — двухфазными или многофазными.

Термодинамические системы могут обмениваться с окружающей средой веществом и энергией — открытые системы или только энергией — закрытые системы. Изолированных систем, т. е. таких, которые не обменивались бы с окружающей средой ни веществом, ни энергией, в природе не существует. Понятие изолированной системы широко используется при теоретических построениях.

Состояние термодинамической системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств, характеризующихся экстенсивными и интенсивными параметрами. Экстенсивные параметры зависят от количества вещества, находящегося в системе (масса, объем, энергия, теплоемкость). Значения интенсивных параметров, наоборот, от количества вещества в системе не зависят (температура, давление, плотность, концентрация). Состояние системы, характеризующееся постоянством макроскопических параметров (например, концентраций) при отсутствии внешних воздействий (например, изменения температуры и давления), называется равновесным.

В ходе термодинамических процессов системы из одного состояния переходят в другое, характеризующееся иным набором параметров. Различают следующие основные виды процессов: изотермические (при постоянной температуре, $T = \text{const}$), изобарные (при постоянном давлении, $p = \text{const}$) и изохорные (при постоянном объеме, $V = \text{const}$). Процессы, которые могут быть проведены в прямом и обратном направлениях через одни и те же промежуточные состояния так, что никаких изменений в окружающей среде не остается, называются обратимыми. Обратимые процессы представляют собой непрерывную цепь равновесных состояний. Все реальные процессы — необратимые, они могут только в той или иной степени приближаться к обратимым.



Внутренняя энергия U — запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, ионов, атомов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. Внутренняя энергия системы меньше полной энергии системы на величину, равную сумме потенциальной и кинетической энергии системы как целого. Экспериментальных способов определения абсолютного значения внутренней энергии системы не существует, однако можно измерить изменение величины (ΔU) в ходе термодинамического процесса. Внутренняя энергия является одной из функций состояния. Функция состояния — параметр системы, изменение которого в термодинамическом процессе зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода.

Теплота и работа — две формы обмена энергией между системой и окружающей средой или между частями одной системы. Упорядоченную форму передачи энергии называют работой, а неупорядоченную — теплотой. При передаче энергии в форме работы одно тело (система) развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим телом (системой), к которому эта сила приложена. Тело, производящее работу, передает часть своей энергии телу, над которым совершается работа. Совершаемая работа может быть механической, электрической, химической. В термодинамике под термином «работа» чаще понимают не сам процесс, а количество передаваемой при этом энергии W . Работу, производимую системой над окружающей средой, условно считают положительной величиной; работу, производимую над системой, — отрицательной. Теплота — неупорядоченная форма передачи энергии, осуществляемая в результате протекания совокупности микрофизических процессов, например при движении и взаимодействии молекул (без образования химической связи). Под термином «теплота» также чаще понимают не сам процесс, а количество передаваемой энергии (Q). Если система получает некоторое количество энергии в форме теплоты, то Q считают положительной величиной; при передаче энергии в противоположном направлении величину Q считают отрицательной. $\dim Q = \dim W = L^2MT^{-2}$ (L , M и T — символы размерности длины, массы и времени соответственно), единица измерения в СИ — джоуль (Дж).

Энтальпия (H) — функция состояния, изменение которой равно теплоте изобарного процесса:

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (2.1)$$

Изменение энтальпии в ходе реакции обозначают $\Delta_r H$.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты ($\Delta_r H < 0$), называются экзотермическими, а поглощением теплоты ($\Delta_r H > 0$) — эндотермическими.



Для сравнения свойств термодинамических систем введено понятие «стандартное состояние», за которое принимается такое физическое состояние индивидуальной жидкости или твердого тела, в котором они существуют при давлении 101,3 кПа и данной температуре. Для газов и паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении 101,3 кПа и данной температуре подчиняется законам идеальных газов. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, записываются с верхним индексом «0». В термодинамике чаще всего стандартные величины приводятся при температуре 298 К.

Для расчета стандартной энтальпии реакции используются значения стандартных энтальпий образования веществ и стандартных энтальпий сгорания веществ. Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H^0$) — увеличение или уменьшение энтальпии, сопровождающее образование 1 моль вещества из простых веществ, при условии, что все участники реакции находятся в стандартном состоянии. Стандартные энтальпии простых веществ приняты равными нулю (если простое вещество существует в нескольких аллотропных модификациях, то стандартная энтальпия наиболее устойчивой формы принимается равной нулю).

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta_c H^0$) — уменьшение энтальпии при окислении в избытке кислорода 1 моль вещества, взятого в стандартном состоянии, до конечных продуктов окисления: оксида углерода(IV), воды, азота, оксида серы(IV). Стандартные энтальпии сгорания конечных продуктов окисления равны нулю. $\dim \Delta_f H^0 = \dim \Delta_c H^0 = \text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{N}^{-1}$, единица измерения в СИ — джоуль на моль (Дж/моль).

Стандартная энтальпия реакции ($\Delta_r H^0$) — изменение энтальпии в ходе реакции, отнесенное к количествам веществ, записанных в термохимическом уравнении, при условии, что реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии. В термохимических уравнениях обязательно после формул веществ указывается их агрегатное состояние (т — твердое, ж — жидкость, г — газ). В соответствии с законом Гесса энтальпия реакции определяется только природой исходных и конечных веществ и не зависит от числа и последовательности промежуточных условий ($T = \text{const}$). Закон Гесса — частный случай фундаментального закона естествознания — первого начала термодинамики: энергия не создается и не уничтожается, а лишь превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах.

Стандартная энтальпия реакции рассчитывается по уравнениям, являющимся следствием закона Гесса:

$$\Delta_r H^0 = \sum v_j \Delta_f H_j^0 - \sum v_i \Delta_f H_i^0, \quad (2.2)$$

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_c H_i^0 - \sum v_j \Delta_c H_j^0, \quad (2.3)$$

где v — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; i — реагенты (исходные вещества); j — продукты.



Химические реакции, протекающие без поступления энергии извне, называются самопроизвольными. Реакции, не протекающие без внешнего энергетического воздействия, называются несамопроизвольными, или вынужденными. Для любой системы переход из любого произвольно выбранного состояния в другое в одном направлении будет самопроизвольным, а в противоположном — вынужденным. Вопрос о том, в каком направлении процесс будет протекать самопроизвольно, а в каком — только при наличии внешних энергетических воздействий, является одним из основных в химии.

Для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания реакции в изолированных системах используют изменение энтропии (ΔS), а в закрытых системах — изменение энергии Гиббса (ΔG).

Энтропия (S) — функция состояния, изменение которой в обратимом изотермическом процессе равно приведенной теплоте процесса:

$$\Delta S_{\text{обр}} = Q_{\text{обр}}/T.$$

Для необратимого процесса

$$\Delta S_{\text{необр}} > Q_{\text{необр}}/T.$$

Объединенное выражение

$$\Delta S \geq Q/T \quad (2.4)$$

является математическим выражением второго начала термодинамики.

Энтропия характеризует степень упорядоченности частиц в системе. В соответствии с постулатом М. Планка энтропия правильно образованного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю. По мере увеличения температуры или увеличения числа деформаций в структуре вещества энтропия возрастает. $\text{Dim } S = L^2MT^{-2}\theta^{-1}$; единица измерения в СИ — джоуль на кельвин (Дж/К). Стандартная энтропия вещества (S^0) — энтропия 1 моль вещества в стандартном состоянии; $\text{dim } S^0 = L^2MT^{-2}\theta^{-1}N^{-1}$; единица измерения в СИ — джоуль на моль-кельвин [Дж/(моль · К)].

Стандартная энтропия реакции $\Delta_r S^0$ рассчитывается по уравнению, также являющимся следствием закона Гесса:

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_j S_j^0 - \sum \nu_i S_i^0. \quad (2.5)$$

Энергия Гиббса (G) — функция состояния, изменение которой в обратимом изобарно-изотермическом процессе равно максимально полезной работе (работе за вычетом работы расширения-сжатия):

$$\Delta G = -W'_{\text{max}}. \quad (2.6)$$



Энергия Гиббса может быть определена через уже введенные функции состояния:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.7)$$

Выражение (2.7) представляет собой объединенное математическое выражение первого и второго начал термодинамики. Энергия Гиббса имеет размерность и единицы измерения, аналогичные внутренней энергии и энтальпии. Расчет стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^0$ производится также по уравнению, вытекающему из закона Гесса:

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_j \Delta_f G_j^0 - \sum \nu_i \Delta_f G_i^0. \quad (2.8)$$

Определение стандартной энергии Гиббса образования вещества $\Delta_f G^0$ аналогично по форме для стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^0$.

Критерием направления самопроизвольного протекания необратимого процесса являются неравенства:

$$\Delta S > 0 \text{ (для изолированных систем)} \quad (2.9)$$

и

$$\Delta G < 0 \text{ (для закрытых систем)}. \quad (2.10)$$

В ходе самопроизвольного процесса в закрытых системах энергия Гиббса уменьшается до определенной величины, принимая минимально возможное для данной системы значение G_{\min} . Дальнейшее изменение энергии Гиббса при неизменных условиях невозможно и система переходит в состояние химического равновесия, характеризующегося условием $\Delta G = 0$. В изолированных системах энтропия увеличивается, принимая при достижении состояния равновесия максимально возможное для данной системы значение S_{\max} ; в состоянии равновесия $\Delta S = 0$.

Самопроизвольно протекающие реакции ($\Delta_r G < 0$) называются экзергоническими; вынужденные реакции ($\Delta_r G > 0$) — эндергоническими.

Самопроизвольное течение реакции в закрытых системах контролируется как энтальпийным ($\Delta_r H$), так и энтропийным ($T\Delta_r S$) факторами. Для реакций, у которых $\Delta_r H < 0$ и $\Delta_r S > 0$, энергия Гиббса всегда будет убывать, т. е. $\Delta_r G < 0$, и такие реакции могут протекать самопроизвольно при любых температурах, так как оба фактора способствуют протеканию процесса. Пример такой реакции — гидролиз любого пептида. Наоборот, при $\Delta_r H > 0$ и $\Delta_r S < 0$ самопроизвольное течение реакций невозможно, так как энергия Гиббса возрастает. Оба фактора препятствуют протеканию реакции (например, процесс фотосинтеза).

Несогласованное действие факторов наблюдается в двух случаях:

1) если $\Delta_r H > 0$ и $\Delta_r S > 0$, то самопроизвольному протеканию реакции способствует энтропийный фактор, отрицательное значение изменения энергии Гиббса возможно при соотношении $|T\Delta_r S| > |\Delta_r H|$, т. е. при достаточно высоких температурах. Примером процессов этого типа является тепловая денатурация многих ферментов;

2) если $\Delta_r H < 0$ и $\Delta_r S < 0$, то благоприятствующим фактором является энтальпийный, неравенство $\Delta_r G < 0$ наблюдается при $|\Delta_r H| > |T\Delta_r S|$, т. е. при достаточно низких температурах. Пример процессов этого типа — гидратация многих белков.

Для расчета изменения энергии Гиббса в условиях, отличающихся от стандартных, используют уравнение изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа). Для реакции в общем виде



$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{c^d(D)c^e(E)}{c^a(A)c^d(B)}, \quad (2.11)$$

где R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль · К); T — абсолютная температура; c — концентрации веществ в любой момент времени (более точно — активности, см. гл. 4).

Константа равновесия показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты (D и E), константа равновесия имеет значение больше единицы и это значение тем больше, чем больше концентрации D и E по сравнению с концентрациями веществ A и B. И наоборот, если в состоянии равновесия преобладают исходные вещества (A и B), константа равновесия имеет значение меньше единицы и это значение тем меньше, чем больше концентрации A и B по сравнению с концентрациями веществ D и E.

Для расчета константы равновесия (безразмерная величина) нужно знать равновесные концентрации с или $\Delta_r G^0$:

$$K = \frac{\tilde{c}^d(D)\tilde{c}^e(E)}{\tilde{c}^a(A)\tilde{c}^d(B)}, \quad (2.12)$$

$$\ln K = -\Delta_r G^0/(RT). \quad (2.13)$$

Для двух последовательных реакций, например,



каждая из которых характеризуется константой равновесия (K_{LM} и K_{MN}), общая константа равновесия (K_{LN}) равна произведению констант равновесия каждой стадии процесса:

$$K_{LN} = K_{LM}K_{MN}. \quad (2.14)$$

Условимся обозначать в дальнейшем отношение концентраций продуктов и реагентов (в степенях, равных стехиометрическим коэф-



фициентам) для системы, не находящейся в состоянии равновесия, через Π_c . Уравнение изотермы химической реакции в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi_c. \quad (2.15)$$

При $\Pi_c \neq K$ в системе может развиваться процесс до установления состояния равновесия, характеризующегося равенством $\Pi_c = K$.

При $\Pi_c < K$ для достижения состояния равновесия должны увеличиваться концентрации продуктов и уменьшаться концентрации исходных веществ; это возможно за счет протекания прямой реакции



При $\Pi_c > K$ для достижения состояния равновесия концентрации продуктов, наоборот, должны снижаться, а концентрации исходных веществ — увеличиваться; это возможно за счет протекания обратной реакции



При значениях $\Delta_r G^0$, находящихся в диапазоне от -30 до 30 кДж/моль, при изменении концентрации возможно изменение знака $\Delta_r G$ с «минуса» на «плюс» или наоборот. Такие реакции являются обратимыми. Им соответствуют значения констант равновесия, находящиеся в диапазоне от 10^{-5} до 10^5 . Значения констант, выходящие за пределы этого диапазона, соответствуют практически необратимым реакциям.

Влияние изменения температуры на величину константы равновесия описывает уравнение изобары химической реакции:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.16)$$

С помощью уравнений (2.11) и (2.16) можно количественно оценить смещение химического равновесия. Для качественной оценки можно использовать принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменив какое-нибудь из условий, то в результате протекающих в ней процессов равновесие начнет смещаться в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.

Перед решением задач рекомендуется выучить следующие основные понятия:

- 1) термодинамическая система;
- 2) термодинамические процессы (изобарные, изотермические и изохорные; обратимые и необратимые; самопроизвольные и вынужденные; экзо- и эндотермические);
- 3) стандартное состояние;
- 4) важнейшие функции состояния (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) и взаимосвязь между ними;
- 5) стандартное изменение энтальпии реакции;



6) стандартная энтальпия образования и стандартная энтальпия сгорания веществ;

7) объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики, энтальпийный и энтропийный факторы;

8) химическое равновесие и константа равновесия;

9) уравнения изотермы и изобары реакции.

Обратить внимание на то, что:

1) при записи термохимических (термодинамических) реакций обязательно указывают агрегатное состояние исходных и полученных веществ, а справа указывают величину ΔH^0 , которая табулирована обычно при 298 K;

2) при расчете стандартной энергии Гиббса по уравнению: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ единицы измерения величины ΔH и произведения $T\Delta S$ должны совпадать (табулированное значение ΔH^0 имеет единицы измерения кДж/моль, ΔS^0 — Дж/(моль · K);

3) при расчете константы равновесия по уравнению: $K = e^{-\Delta G^0/RT}$ единицы измерения величины ΔG^0 и произведения RT должны совпадать, так как величина K — безразмерная;

4) направление протекания самопроизвольного химического процесса можно определить, исходя из:

а) знака изменения стандартной энергии Гиббса процесса,

б) анализа энтропийного и энтальпийного факторов,

в) значения величины K ,

г) уравнения изотермы Вант-Гоффа;

5) при подстановке в уравнение изобары химической реакции необходимо учитывать единицы измерения энергии:

если ΔH в кДж/моль, то $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль · K);

если ΔH в Дж/моль, то $R = 8,31$ Дж/(моль · K).

Учесть, что по уравнению изобары можно рассчитать:

1) константу равновесия K_1 (K_2), если известны величины K_2 (K_1), T_1 , T_2 , ΔH_r^0 ;

2) изменение стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^0$, если известны значения K_2 , K_1 , T_1 , T_2 . В этом случае можно сделать вывод о типе химической реакции (экзотермическая или эндотермическая).

Примеры решения типовых задач

Расчет стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиям образования веществ

Пример 2.1. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Thiobacillus thioarous*:



К какому типу (экзо- или эндотермическому) относится эта реакция?



Решение. Воспользуемся следствием из закона Гесса (2.2), принимая во внимание стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 - \sum \nu_j \Delta_f H_j^0 = 5\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{SO}_4) + 22\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - 5\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Энтальпии образования простых веществ (кислорода и серы) равны нулю. Найдем в справочнике табличные значения $\Delta_f H^0$ (кДж/моль) для каждого вещества: $\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -2602$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -286$; $\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -1384$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = -907$.

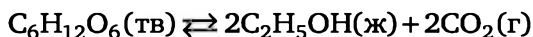
Подставим в полученное выражение значения стандартных энтальпий образования веществ:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 5(-1384) + 3(-907) + 22(-286) - 5(-2602) = \\ &= -2923 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta_r H^0 = -2923$ кДж/моль. Данная реакция является экзотермической, так как $\Delta_r H^0 < 0$.

Расчет стандартной энтальпии реакции по стандартным энтальпиям сгорания веществ

Пример 2.2. Вычислите стандартную энтальпию реакции:



Решение. Стандартная энтальпия сгорания углекислого газа как конечного продукта окисления равна нулю.

Найдем в справочнике значения $\Delta_c H^0$ для глюкозы и этанола: $\Delta_c H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2810$ кДж/моль; $\Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1371$ кДж/моль.

Для решения задачи воспользуемся следствием из закона Гесса (2.3): $\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_c H_i^0 - \sum \nu_j \Delta_c H_j^0 = \Delta_c H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 2\Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$. Подставим значения стандартных энтальпий сгорания веществ:

$$\Delta_r H^0 = -2810 - 2 \cdot (-1371) = -68 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta_r H^0 = -68$ кДж/моль.

Расчет калорийности продуктов с учетом удельных теплот полного сгорания веществ в условиях организма

Пример 2.3. Вычислите калорийность пищевого продукта массой 350 г, содержащего 50 % воды, 30 % белка, 15 % жиров и 5 % углеводов.

Решение. Для расчета калорийности продукта воспользуемся выражением:

$$Q = Q(\text{белка}) + Q(\text{жиров}) + Q(\text{углеводов}).$$

Для определения калорийности белков, жиров, углеводов воспользуемся табличными значениями удельных теплот полного окисления



веществ в условиях организма: условный белок — 17 кДж/г; условный жир — 39 кДж/г; углеводы — 17 кДж/г.

$$Q(\text{бел}) = m(\text{пищ. прод})\omega(\text{бел})Q(\text{усл. бел}),$$

$$Q(\text{жир}) = m(\text{пищ. прод})\omega(\text{жир})Q(\text{усл. жир}),$$

$$Q(\text{угл}) = m(\text{пищ. прод})\omega(\text{угл})Q(\text{усл. угл}).$$

Подставим в эти выражения известные по условию задачи величины и вычислим:

$$Q(\text{бел}) = 350 \text{ г} \cdot 0,3 \cdot 17 \text{ кДж/г} = 1785 \text{ кДж},$$

$$Q(\text{жир}) = 350 \text{ г} \cdot 0,15 \cdot 39 \text{ кДж/г} = 2047,5 \text{ кДж},$$

$$Q(\text{угл}) = 350 \text{ г} \cdot 0,05 \cdot 17 \text{ кДж/г} = 297,5 \text{ кДж}.$$

Калорийность продукта (в кДж) будет равна сумме теплот полного окисления в условиях организма белков, жиров и углеводов:

$$Q = Q(\text{бел}) + Q(\text{жир}) + Q(\text{угл}) = 1785 + 2047,5 + 297,5 = 4130 \text{ кДж}.$$

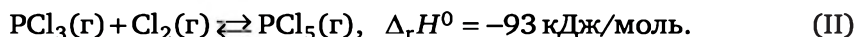
Поскольку в медицине и биологии для оценки калорийности продукта чаще пользуются внесистемной единицей — килокалорией, сделаем соответствующий пересчет:

$$Q(\text{прод}) = 4130 \text{ кДж} : 4,19 \text{ ккал/кДж} = 986 \text{ ккал}.$$

Ответ: калорийность продукта составляет 986 ккал.

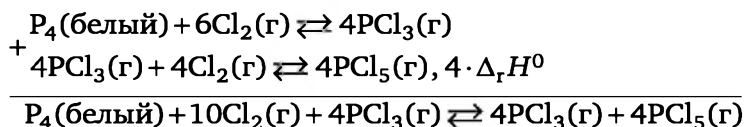
Нахождение стандартной энтальпии образования вещества путем алгебраического суммирования уравнений на основании закона Гесса

Пример 2.4. Вычислите стандартную энтальпию образования хлорида фосфора(V) по следующим значениям энтальпий реакций:

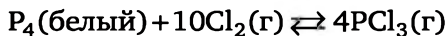


Решение. Если энтальпия образования какого-либо вещества неизвестна, ее можно вычислить, применив обычные алгебраические действия к термохимическим уравнениям реакций.

Выразим стандартную энтальпию образования хлорида фосфора(V) из простых веществ, предварительно умножив второе уравнение на 4 и суммируя данные по условию уравнения:



или

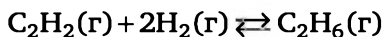


Вычислим стандартную энтальпию образования хлорида фосфора(V), зная $\Delta_f H_{(I)}^0$ и $\Delta_f H_{(III)}^0(\text{PCl}_3)$:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(\text{PCl}_5) &= [\Delta_f H_{(I)}^0 + 4 \cdot \Delta_f H_{(III)}^0] / 4 = [-1224 + 4 \cdot (-93)] / 4 = \\ &= -399 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Ответ: стандартная теплота образования хлорида фосфора(V) равна -399 кДж/моль .

Расчет стандартной энтропии реакции по стандартным значениям энтропии реагентов и продуктов
Пример 2.5. Вычислите стандартную энтропию реакции:



Решение. Вычислим $\Delta_r S^0$ по формуле (2.5):

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_i S_i^0 - \sum \nu_j S_j^0.$$

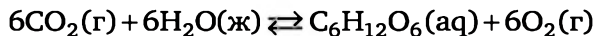
Подставляя в это выражение значения стандартных энтропий веществ и стехиометрические коэффициенты, вычислим изменение стандартной энтропии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= S^0(\text{C}_2\text{H}_6) + (S^0(\text{C}_2\text{H}_2) + 2S^0(\text{H}_2)) = 229 - (201 + 2 \cdot 131) = \\ &= -234 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.\end{aligned}$$

Ответ: $-234 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Расчет изменения стандартной энергии Гиббса реакции по стандартным значениям энергии Гиббса образования реагентов и продуктов

Пример 2.6. Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции фотосинтеза:



Решение. Выпишем табличные значения $\Delta_f G^0$ веществ в кДж/моль:

$$\Delta_f G^0(\text{CO}_2) = -394,4; \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = -237; \Delta_f G^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -917.$$

Известно, что стандартная энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю ($\Delta_f G^0(\text{O}_2) = 0$).

$\Delta_r G^0$ реакции вычислим по формуле (2.8):

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \Delta_f G_i^0 - \sum \nu_j \Delta_f G_j^0.$$



Подставляя в это выражение значения стандартных энергии Гиббса образования веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, вычислим стандартную энергию Гиббса реакции фотосинтеза:

$$\Delta_r G^0 = (\Delta_f G^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \cdot \Delta_f G^0(\text{O}_2)) - 6 \cdot (\Delta_f G^0(\text{CO}_2) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})) = \\ = -917 - 6(-394,4 - 237) = 2871 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 2871 кДж/моль.

**Расчет стандартной энергии Гиббса реакции по величинам стандартной энтальпии и стандартной энтропии реакции.
Анализ энтропийного и энтальпийного факторов**

Пример 2.7. Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции денатурации трипсина при 50 °С; $\Delta_r H^0 = 283 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^0 = 288 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

Решение. Воспользуемся объединенным выражением для первого и второго начал термодинамики (2.7):

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

по которому изменение энергии Гиббса (ΔG^0) определяется двумя слагаемыми: энтальпийным фактором (ΔH^0) и энтропийным фактором ($T \Delta S$). Следовательно,

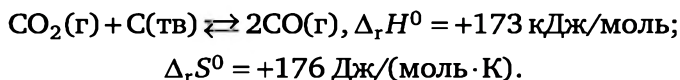
$$\Delta_r G^0 = 283 \text{ кДж/моль} - 323 \text{ К} \cdot 0,288 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} = \\ = 190 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпийный фактор препятствует самопроизвольному протеканию процесса, а энтропийный — благоприятствует. Таким образом, реакция контролируется энтропийным фактором и самопроизвольное протекание возможно при условии $|\Delta H^0| < |T \Delta S^0|$, т. е. при высоких температурах.

Ответ: 190 кДж/моль, реакция контролируется энтропийным фактором, вероятность самопроизвольного протекания процесса увеличивается при высоких температурах.

Расчет температуры равновероятного протекания прямого и обратного процессов

Пример 2.8. Вычислите температуру, при которой равновероятны оба направления процесса:



Решение. Оба направления процесса равновероятны при условии, что $\Delta_r G^0$ становится равным нулю. Согласно выражению (2.7) рассчитаем искомую величину:

$$T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = \frac{173 \text{ кДж/моль}}{0,176 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}} = 983 \text{ К.}$$



При 983 К система находится в состоянии равновесия, при $T > 983$ К процесс протекает в сторону образования продуктов, при $T < 983$ К — в сторону исходных веществ.

Ответ: $T = 983$ К.

Расчет константы равновесия по изменению стандартной энергии Гиббса реакции; выяснение практической обратимости реакции в стандартном состоянии

Пример 2.9. Рассчитайте константу химического равновесия реакции гидролиза глицил-глицина при 310 К, если $\Delta_r G^0 = -15,08$ кДж/моль. Обратима ли практически данная реакция?

Решение. Константу химического равновесия находим по формуле (2.13):

$$\ln K = -\Delta_r G^0 / RT$$

или

$$K = e^{-\Delta_r G^0 / RT}.$$

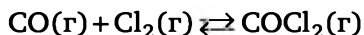
Подставляя известные по условию задачи величины, вычисляем:

$$K = e^{-(-15\,080 \text{ Дж/моль} / 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 310 \text{ К})}; K = e^{5,85}, \text{ откуда } K = 349.$$

Ответ: константа равновесия гидролиза глицил-глицина равна 349. Реакция является обратимой, так как $10^{-5} < 349 < 10^5$.

Расчет по уравнению изотермы реакции; определение направления обратимой реакции в состоянии, отличающемся от стандартного

Пример 2.10. Для реакции



константа равновесия равна 6,386 при 600 °С.

В каком направлении будет протекать реакция, если в 1 л реакционной смеси находятся:

- а) 1 моль СО; 1 моль Cl_2 и 4 моль COCl_2 ;
- б) 1 моль СО; 1 моль Cl_2 и 8 моль COCl_2 ;
- в) 1 моль СО; 1,565 моль Cl_2 и 10 моль COCl_2 .

Решение. При постоянном объеме концентрации газов пропорциональны их количествам, поэтому при расчете величины Π_c , входящей в уравнение изотермы Вант-Гоффа (2.15), подставляем количества веществ:

$$\Pi_c = \frac{n(\text{COCl}_2)}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{Cl}_2)}.$$



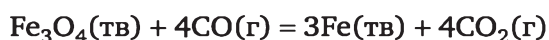
Рассчитаем величину P_c для каждого из трех случаев:

$$\text{а) } P_c = \frac{4}{1.1} = 4; \text{б) } P_c = \frac{8}{1.1} = 8; \text{в) } P_c = \frac{10}{1,565 \cdot 1} = 6,386.$$

Таким образом: а) самопроизвольно будет протекать прямая реакция, так как $P_c < K$; б) самопроизвольно будет протекать обратная реакция, так как $P_c > K$; в) система находится в состоянии равновесия, так как $P_c = K$.

**Расчет константы равновесия и стандартной энтальпии реакции
по двум константам при разных температурах
по уравнению изобары реакции**

Пример 2.11. Константы равновесия реакции



при 1091 К и 1312 К равны 2,49 и 4,50 соответственно.

Рассчитайте: а) стандартную энтальпию реакции; б) константу равновесия реакции при 1200 К.

Решение. По уравнению изобары химической реакции (2.16) при $T_1 = 1091$ К и $T_2 = 1312$ К рассчитаем

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta_r H^0 &= \frac{R \cdot \ln(K_2 / K_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)}, \\ \Delta_r H^0 &= \frac{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot \ln(4,5 / 2,49)}{(1/1091 \text{ К} - 1/1312 \text{ К})} = 31,9 \text{ кДж}/\text{моль}; \end{aligned}$$

б) примем $T_1 = 1091$ К, $T_3 = 1200$ К. Преобразуем уравнение (2.16):

$$\begin{aligned} \ln K_3 &= \frac{\Delta_r H^0}{R} (1/T_1 - 1/T_3) + \ln K_1, \\ \ln K_3 &= \frac{31900 \text{ Дж}/\text{моль}}{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})} (1/1091 \text{ К} - 1/1200 \text{ К}) + \ln 2,49, \end{aligned}$$

откуда $K_3 = 3,43$.

Ответ: $\Delta_r H^0 = 31,9$ кДж/моль; $K_{1200 \text{ К}} = 3,43$.

Вопросы, упражнения и задачи

2-1. Приведите примеры экстенсивных и интенсивных параметров, характеризующих состояние живых систем.

2-2. Приведите примеры открытых, закрытых и изолированных систем медико-биологического профиля.

2-3. На конкретном примере медико-биологического профиля покажите возможность разного определения границ термодинамической системы.

2-4. Приведите примеры изобарных, изохорных и изотермических процессов. Какой тип процессов рассматривается в основном в термодинамических моделях живых систем? Поясните, почему.



2-5. Какие существуют формы передачи энергии?

2-6. Что называют функцией состояния? Являются ли в общем случае работа и теплота функциями состояния?

2-7. Дайте определение понятиям «внутренняя энергия» и «энтальпия».

2-8. Докажите эквивалентность известных вам формулировок первого начала термодинамики.

2-9. Покажите на конкретных примерах применимость первого начала термодинамики к биосистемам.

2-10. Объясните, почему закон Гесса является следствием первого начала термодинамики. Докажите справедливость одного из следствий закона Гесса.

2-11. Приведите конкретные примеры медико-биологического профиля, для которых $Q_p = Q_v$; $Q_p \neq Q_v$.

2-12. Что понимается в термодинамике под стандартным состоянием?

2-13. Дайте определение понятиям: а) энтальпия реакции; б) стандартная энтальпия реакции; в) стандартная энтальпия образования вещества; г) стандартная энтальпия сгорания вещества.

2-14. Приведите примеры простых веществ, стандартная энтальпия образования которых не равна нулю.

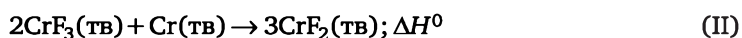
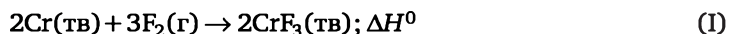
2-15. Объясните, почему стандартные энтальпии сгорания не принимают положительных значений.

2-16. Приведите термохимические уравнения реакций, стандартная энтальпия которых равна стандартной энтальпии образования следующих веществ: а) уксусной кислоты; б) анилина; в) декагидрата карбоната натрия; г) серной кислоты; д) сульфата магния; е) этанола.

2-17. Приведите термохимические уравнения реакций, стандартная энтальпия которых равна стандартной энтальпии сгорания следующих веществ: а) уксусной кислоты; б) анилина; в) глицина; г) бензола; д) нитробензола; е) хлорбензола.

2-18. Стандартная энтальпия сгорания вещества «А» равна стандартной энтальпии образования вещества «В». Приведите один пример веществ «А» и «В».

2-19. Не прибегая к расчетам, покажите, как, основываясь на значениях стандартных энтальпий следующих реакций:



можно рассчитать стандартную энтальпию образования фторида хрома(III).

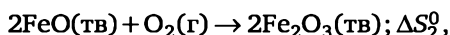
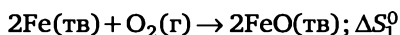
2-20. Какая существует разница в понятиях «обратимые процессы» и «обратимые по направлению реакции»?

2-21. Приведите примеры функций состояний, используемых при построении термодинамических моделей живых систем.

2-22. Дайте определение понятиям энтропии и энергии Гиббса.

2-23. Объясните, почему при приближении значения температуры к абсолютному нулю значение энтропии вещества стремится к нулю.

2-24. Не прибегая к расчетам, покажите, как, основываясь на значениях стандартного изменения энтропии следующих реакций:



можно рассчитать стандартную энтропию оксида железа(III).

2-25. Что является критерием самопроизвольного протекания процесса: а) в изолированной системе; б) в закрытой системе?



2-26. Что является критерием равновесия: а) в изолированной системе; б) в закрытой системе?

2-27. В каком случае о возможности самопроизвольного протекания процесса можно судить только по знаку ΔS реакции, а в каком — нельзя? Ответ поясните.

2-28. В каком случае реакция, характеризующаяся $\Delta G^0 > 0$, может протекать самопроизвольно?

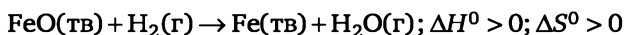
2-29. В каком случае может протекать реакция, для которой $\Delta G^0 > 0$?

2-30. В каком случае экзергоническая реакция может быть эндотермической? Приведите конкретный пример.

2-31. Может ли эндотермическая экзергоническая реакция протекать с уменьшением энтропии? Если да, то в каком случае; если нет, то почему?

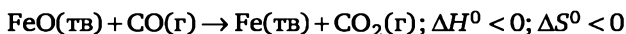
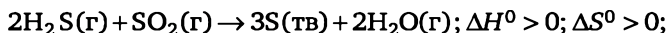
2-32. В каком случае в ходе самопроизвольного процесса может уменьшаться энтропия? Приведите конкретный пример.

2-33. Для какой из двух реакций:



вероятность самопроизвольного протекания реакции уменьшается при увеличении температуры? Дайте краткие пояснения.

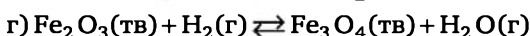
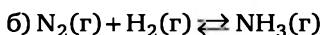
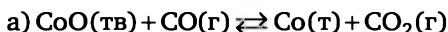
2-34. Для какой из двух реакций:



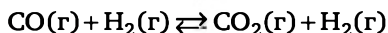
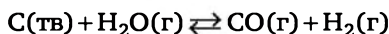
вероятность самопроизвольного протекания реакции возрастает при увеличении температуры? Дайте краткие пояснения.

2-35. Какая существует разница между понятиями «равновесное состояние» и «стационарное состояние»?

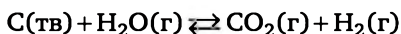
2-36. Запишите выражения констант равновесия для следующих систем (коэффициенты не указаны):



2-37. Для реакций, представленных схемами



константы равновесия равны K_1 и K_2 соответственно. Как с этими величинами связана константа равновесия реакции



2-38. Реакция $A \rightarrow D$ проходит через стадию: $A \rightarrow B$, характеризующуюся константой равновесия K_1 , и стадию $B \rightarrow D$, характеризующуюся константой равновесия K_2 . Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в следующих случаях:

а) $K_1 > 1, K_2 > 1, K_1 > K_2$;

б) $K_1 < 1, K_2 < 1, K_1 > K_2$;

в) $K_1 > 1, K_2 > 1, K_1 < K_2$;

г) $K_1 < 1, K_2 < 1, K_1 < K_2$.

Ответ поясните.



2-39. Влияют ли в общем случае: а) увеличение температуры; б) уменьшение концентрации исходных веществ на величину 1) ΔG ; 2) ΔG^0 ; 3) константы химического равновесия? Дайте краткие пояснения.

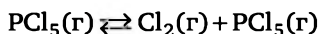
2-40. В каком случае реакция, для которой $K < 1$, может протекать в прямом направлении? Может ли реакция, для которой $K > 1$, протекать в обратном направлении? Если да, то в каком случае; если нет, то почему?

2-41. Сформулируйте принцип смещения химического равновесия. С помощью каких уравнений можно количественно определить степень смещения равновесия при изменении следующих параметров: а) температуры; б) парциального давления?

2-42. Приведите примеры параметров, которые: а) смещают положение равновесия, изменяя величину константы равновесия; б) смещают положение равновесия, не изменяя величины константы равновесия.

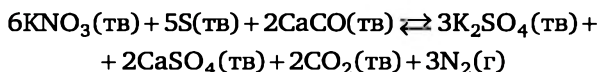
2-43. Для реакции синтеза метанола из водорода и оксида углерода(II) при 25 °С $\Delta G^0 < 0$ и $\Delta S^0 < 0$. Увеличится ли выход продуктов реакции при одновременном повышении температуры и понижении давления?

2-44. При 25 °С для реакции

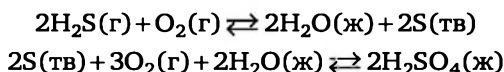


$\Delta G^0 > 0$ и $\Delta S^0 > 0$. Укажите, как следует изменить температуру и давление, чтобы увеличить выход хлорида фосфора(III).

2-45. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Thiobacillus denitrificans*:



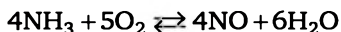
2-46. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Beggiatoa* и *Thiobacillus*, по стадиям и суммарно:



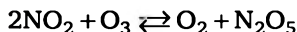
2-47. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Thiobacillus thiooxidans*:



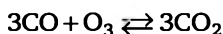
2-48. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:



2-49. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:



2-50. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:



2-51. Вычислите стандартную энтальпию реакции



используя табличные значения стандартных энтальпий образования веществ.

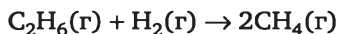


2-52. Вычислите стандартную энтальпию сгорания ацетона, воспользовавшись необходимыми для этого стандартными энтальпиями образования.

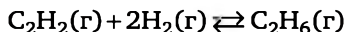
2-53. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



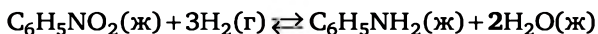
2-54. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



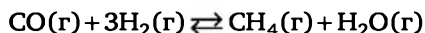
2-55. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



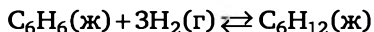
2-56. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



2-57. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



2-58. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



2-59. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания



2-60. Вычислите стандартную энтальпию образования этанола, воспользовавшись необходимыми для этого стандартными энтальпиями сгорания.

2-61. Вычислите двумя способами (с использованием стандартных энтальпий образования и стандартных энтальпий сгорания) стандартную энтальпию гидрирования бензола (ж) до циклогексана (ж).

2-62. Вычислите двумя способами (с использованием стандартных энтальпий образования и стандартных энтальпий сгорания) стандартную энтальпию реакции каталитического окисления метана (г) до метанола (ж).

2-63. Вычислите количество теплоты, которое выделится при взрыве смеси, содержащей 5,6 л водорода и 22,4 л кислорода (объемы измерены при нормальных условиях).

2-64. Вычислите количество теплоты, которое выделится при полном окислении в организме глюкозы массой 90 г.

2-65. Вычислите количество теплоты, выделяющееся в реакции: а) взаимодействия калия массой 3,9 г с водой; б) при окислении 1,12 л (н. у.) оксида углерода(II).

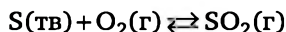
2-66. Какое количество теплоты потребуется для разложения карбоната кальция массой 2 кг?

2-67. Один сорт сметаны содержит в 100 г 15,0 г жиров, 2,9 г белка, 3,0 г углеводов; другой сорт — 25,0, 2,6 и 2,7 г соответственно. Вычислите для каждого сорта сметаны массы, эквивалентные энергетической ценности 200 ккал (1 кал = 4,18 Дж).

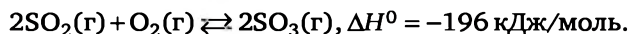
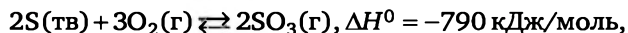


2-68. Стандартная теплота образования $\text{CO}(\text{г})$ равна -111 кДж/моль . При сгорании 1 моль CO выделяется 283 кДж теплоты. Не прибегая к другим справочным данным, вычислите стандартную энтальпию образования углекислого газа.

2-69. Вычислите стандартную энтальпию реакции



используя данные:



2-70. Вычислите стандартную энтальпию реакции

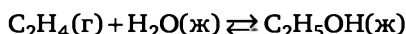


используя значения ΔH^0 следующих реакций:

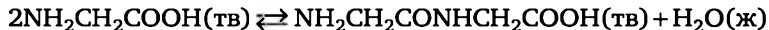


2-71. Стандартная энтальпия растворения сульфата меди равна $-66,5 \text{ кДж/моль}$, стандартная энтальпия гидратации сульфата меди(II) до пентагидрата равна $-78,22 \text{ кДж/моль}$. Вычислите стандартную теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2-72. Вычислите стандартную энтропию реакции



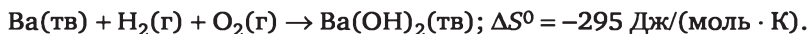
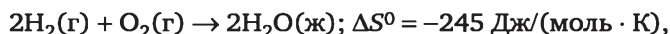
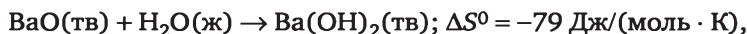
2-73. Вычислите стандартную энтропию реакции



2-74. Вычислите стандартные энтропии реакций хлорирования метана с образованием следующих продуктов: а) хлорметана; б) дихлорметана; в) трихлорметана; г) тетрахлорметана (все — в газообразном состоянии).

2-75. Вычислите, какая из четырех стадий хлорирования метана до тетрахлорметана характеризуется максимальным значением (по абсолютной величине): а) стандартной энтальпии; б) стандартной энтропии.

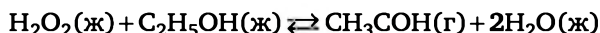
2-76. Вычислите стандартную энтропию оксида бария, пользуясь только нижеприведенными значениями изменения энтропии:



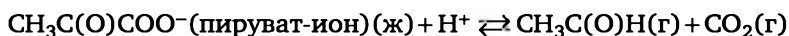
2-77. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса гликолиза:



2-78. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса каталитического окисления этанола в присутствии каталазы:



2-79. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции



2-80. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса образования сероуглерода $\text{CS}_2(\text{ж})$, используя справочные данные и значение ΔG^0 реакции

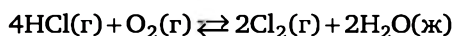


2-81. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса гидратации β -лактоглобулина при 25°C , для которого $\Delta H^0 = -6,75 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S^0 = -9,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

2-82. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса тепловой денатурации химотрипсिनогена при pH 2 и 50°C , для которого $\Delta H^0 = +417 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S^0 = +1,32 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

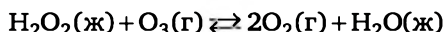
2-83. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса гидратации сывороточного альбумина при 25°C , для которого $\Delta H^0 = -6,08 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S^0 = -5,85 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

2-84. Оцените роль энтропийного и энтальпийного факторов для реакции



Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции? Если да, то при каких (низких, высоких, любых) температурах?

2-85. Оцените роль энтропийного и энтальпийного факторов для реакции



Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции? Если да, то при каких (низких, высоких, любых) температурах?

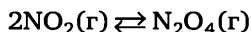
2-86. Константа равновесия реакции тепловой денатурации химотрипсिनогена при pH 2 и 50°C равна 32,7. Вычислите значение стандартной энтальпии процесса, если известно, что $\Delta S^0 = +1,32 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

2-87. Константа равновесия реакции гидратации сывороточного альбумина при 25°C равна 1,19. Вычислите значение стандартной энтропии процесса, если известно, что $\Delta H^0 = -6,08 \text{ кДж/моль}$.

2-88. Вычислите ΔG^0 реакции гидратации яичного альбумина при 25°C , если для этого процесса $\Delta H^0 = -6,58 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S^0 = -9,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Оцените роль энтальпийного и энтропийного факторов.

2-89. Для некоторой реакции при 227°C $\Delta H^0 = -50 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta S^0 = -100 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Вычислите константу равновесия реакции при указанной температуре.

2-90. Для реакции



рассчитайте ΔG^0 при 298 K ; вычислите температуру, при которой оба направления процесса равновероятны, если $\Delta H^0 = -57 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S^0 = -176 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

2-91. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции синтеза аммиака из азота и водорода.

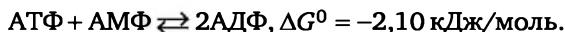
2-92. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции каталитического окисления оксида серы(IV) кислородом до оксида серы(VI).

2-93. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для гидролиза сложноэфирной связи; $\Delta G^0 = -10,48 \text{ кДж/моль}$.

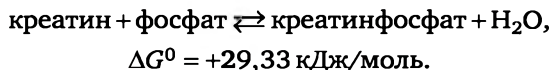
2-94. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для переноса ацетильной группы при гидролизе ацетилкофермента А, $\Delta G^0 = -34,36 \text{ кДж/моль}$.



2-95. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для реакции



2-96. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для реакции



2-97. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для дегидратации лимонной кислоты с образованием *цис*-аконитовой кислоты, $\Delta G^0 = +8,36 \text{ кДж/моль}$.

2-98. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К для гидратации *цис*-аконитовой кислоты с образованием изолимонной кислоты, $\Delta G^0 = -1,68 \text{ кДж/моль}$.

2-99. Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при 25 °С равна $4,64 \cdot 10^{-3}$. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях веществ:

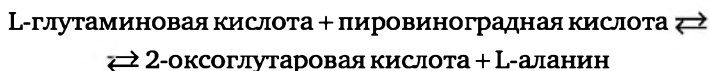
- а) $c(\text{NO}_2) = 0,05 \text{ моль/л}$; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0 \text{ моль/л}$;
- б) $c(\text{NO}_2) = 0 \text{ моль/л}$; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$;
- в) $c(\text{NO}_2) = 0,0107 \text{ моль/л}$; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0246 \text{ моль/л}$;
- г) $c(\text{NO}_2) = 0,0095 \text{ моль/л}$; $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,046 \text{ моль/л}$.

2-100. Константа равновесия реакции $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при 250 °С равна двум. В каком направлении идет реакция при следующих концентрациях: $c(\text{PCl}_3) = c(\text{PCl}_5) = 1 \text{ моль/л}$; $c(\text{Cl}_2) = 2 \text{ моль/л}$?

2-101. Определите направление реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ (все газы) при 298 К при следующих концентрациях:

- а) $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,01 \text{ моль/л}$; $c(\text{HI}) = 1,0 \text{ моль/л}$;
- б) $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,1 \text{ моль/л}$; $c(\text{HI}) = 0,01 \text{ моль/л}$.

2-102. При 300 К константа равновесия реакции трансаминирования:



равна единице. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях: L-глутаминовая кислота и пируват по $0,00003 \text{ моль/л}$; 2-оксоглутаровая кислота и L-аланин по $0,005 \text{ моль/л}$?

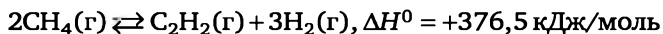
2-103. Константа равновесия реакции этерификации, протекающей между этанолом и уксусной кислотой, при 25 °С равна четырем. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях веществ:

- а) $c(\text{вода}) = c(\text{эфир}) = 2 \text{ моль/л}$; $c(\text{кислота}) = 1 \text{ моль/л}$; $c(\text{спирт}) = 0,05 \text{ моль/л}$;
- б) $c(\text{вода}) = c(\text{эфир}) = c(\text{кислота}) = 2 \text{ моль/л}$; $c(\text{спирт}) = 4 \text{ моль/л}$.

2-104. Для реакции синтеза аммиака из простых веществ равновесные концентрации при некоторой температуре равны: аммиака 4 моль/л, азота 3 моль/л, водорода 9 моль/л. Каким будет направление процесса при концентрациях всех реагентов, равных 5 моль/л?

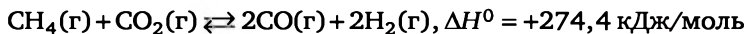
2-105. При 800 °С равновесные концентрации оксида серы(VI), кислорода и оксида серы(VI) составили 3, 3,5 и 50 ммоль/л соответственно. При этой же температуре смешали в объеме 2 л по 0,05 моль каждого вещества. Увеличится или уменьшится концентрация оксида серы(VI) в системе по достижении состояния равновесия?

2-106. При 1500 °С константа равновесия реакции



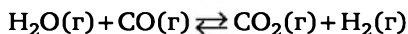
равна 1,5. Рассчитайте константу равновесия при 1700 °С.

2-107. Для реакции



константа равновесия при 958 К равна единице. Рассчитайте константы равновесия при 900 К и 1000 К.

2-108. Для реакции



константы равновесия равны при 800 °С $K = 2,87$, а при 1000 °С $K = 1,39$. Вычислите стандартную энтальпию этой реакции: а) по уравнению изобары; б) по одному из следствий закона Гесса. Сопоставьте полученные значения.

2-109. Для реакции



константы равновесия равны при 127 °С $K = 33\,400$, а при 227 °С $K = 1520$. Вычислите стандартную энтальпию этой реакции в указанном температурном интервале.

2-110. Для реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ константа равновесия при 298 К равна 216. Рассчитайте константу равновесия при 46 °С. Стандартная энтальпия реакции равна $-57,4 \text{ кДж/моль}$. Зависимостью ΔH^0 от T пренебречь.



Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций, их зависимость от различных факторов и механизмы реакций. Последовательность и характер стадий химических реакций называют механизмом реакции.

По механизму различают простые и сложные реакции. Простые реакции осуществляются посредством однотипных элементарных актов. Под элементарным актом понимают единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений. В элементарном акте принимает участие одна или две частицы (описаны единичные случаи одновременного взаимодействия трех частиц).

Для осуществления сложных реакций необходимы разнотипные (не менее двух) элементарные акты. Различают следующие типы сложных реакций: параллельные, последовательные, сопряженные, цепные. Для параллельных реакций характерно протекание нескольких процессов с участием одних и тех же исходных веществ. Эти процессы завершаются образованием разных продуктов реакции. Скорость параллельных реакций определяется наиболее быстрой стадией. В последовательных реакциях образование конечного продукта реакции из исходных веществ происходит не непосредственно, а через ряд промежуточных продуктов. Скорость последовательной реакции определяется наиболее медленной стадией, которая называется лимитирующей. Некоторые сложные реакции состоят как из последовательных, так и параллельных реакций.

Скорость химической реакции (v) определяется изменением концентрации Δc реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени. Размерность скорости химической реакции — концентрация/время: $\dim v = L^{-3}T^{-1}N$, наиболее употребляемая единица измерения — моль на литр-секунду [моль/(л · с)].

Скорость химической реакции в общем случае не является постоянной в течение всего времени ее протекания. Рассмотрим обратимую реакцию:



Скорость прямой реакции (образование веществ D и F) уменьшается по мере расходования исходных веществ (A и B), а скорость обратной

реакции будет увеличиваться по мере накопления продуктов реакции (D и F). В связи с этим в химической кинетике пользуются понятием средней скорости в данном интервале времени Δt :

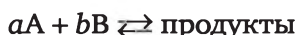
$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Истинная скорость (в любой момент времени) определяется первой производной концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Скорость химической реакции зависит в первую очередь от природы реагирующих веществ. Скорость гомогенной реакции зависит от концентрации реагентов, а гетерогенных — от площади соприкасающихся фаз, т. е. степени дисперсности. Скорости всех реакций зависят от температуры, многих реакций — от присутствия катализаторов.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации описывается кинетическим уравнением. Например, для реакции:



$$v = kc^p(A)c^q(B),$$

где p, q — эмпирические (найденные экспериментальным путем) коэффициенты, не обязательно совпадающие со стехиометрическими коэффициентами a и b ; k — константа скорости реакции, размерность которой зависит от значений p и q .

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Величина $p + q$ определяет порядок кинетического уравнения реакции, который показывает, каким образом скорость реакции зависит от концентрации реагентов. Порядок кинетического уравнения может принимать значения 0, 1, 2 и более, он может быть также дробным.

Важной характеристикой реакции является период полупревращения $t_{0,5}$ — время, за которое в реакцию вступает половина исходного вещества. Для радионуклидов аналогичная величина называется периодом полураспада.

Кинетические расчеты позволяют ответить на следующие вопросы:

1) сколько времени требуется для уменьшения концентрации исходного вещества до заданного уровня? (Так, например, можно определить оптимальные промежутки времени между приемами лекарственного средства);

2) какой будет концентрация исходного вещества по истечении заданного промежутка времени? (Так оценивается, например, остаточное количество токсиканта.)



Для решения этих вопросов используют кинетические уравнения. Обозначим через c_0 начальную концентрацию реагента, через c_t — концентрацию реагента в момент времени t .

Для реакций нулевого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = k,$$

откуда

$$c_0 - c_t = kt, \quad t_{0,5} = \frac{c_0}{2k},$$

$\dim k = L^{-3}T^{-1}N$, единица измерения — моль на литр-секунду [моль/(л · с)].

Для реакций первого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = kt,$$

откуда

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt, \quad (3.1)$$

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k}, \quad (3.2)$$

$\dim k = T^{-1}$; единица измерения — секунда в минус первой степени (s^{-1}).

Для реакций второго порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2,$$

откуда

$$\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c_t} = kt, \quad t_{0,5} = \frac{1}{c_0 k},$$

$\dim k = L^{-3}T^{-1}N^{-1}$; единица измерения — литр на моль-секунду [л/(моль · с)].

Из приведенных уравнений можно сделать следующие выводы:

1) величина константы скорости уравнения первого порядка не зависит от способа выражения концентрации, а констант нулевого и второго порядков зависит. Например, если концентрацию выразить не в моль на литр, а в миллимоль на литр, то величина константы скорости кинетических уравнений реакций нулевого порядка увеличится в 1000 раз, а величина константы скорости кинетических уравнений реакций второго порядка в 1000 раз уменьшится;

2) величины констант скорости кинетических уравнений реакций всех порядков зависят от выбранной единицы времени. Например, если время выразить не в секундах, а в минутах, то величины констант возрастут в 60 раз;

3) период полупревращения реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента, период полупревращения реакций нулевого порядка возрастает при увеличении c_0 , а реакций второго порядка уменьшается. Анализируя зависимость периода полупревращения реакции от начальной концентрации реагента, можно определить порядок реакции.

Скорость реакций зависит от температуры. В соответствии с эмпирическим правилом Вант-Гоффа скорость большинства реакций увеличивается приблизительно в 2—4 раза при увеличении температуры на 10 °C:

$$k_{T+\Delta T} = k_T \gamma^{\Delta T/10}, \quad (3.3)$$

где γ — температурный коэффициент константы скорости реакции.

Многие каталитические реакции не подчиняются этому правилу, для большинства из них $\gamma < 2$. Почти все биохимические реакции осуществимы только в присутствии ферментов, следовательно, почти все они не подчиняются данному правилу. Кроме того, при увеличении температуры свыше определенного значения (45—50 °C) биохимические реакции резко замедляются, а затем останавливаются, что связано с инактивацией ферментов при высоких температурах.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры устанавливает уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}, \quad (3.4)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, пропорциональный числу столкновений реагирующих частиц; E_a — энергия активации реакции.

Энергия активации реакции E_a — энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества по пути превращения в продукты реакции (рис. 3.1). $\text{Dim } E_a = \text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{N}$; единица измерения — джоуль на моль (Дж/моль).

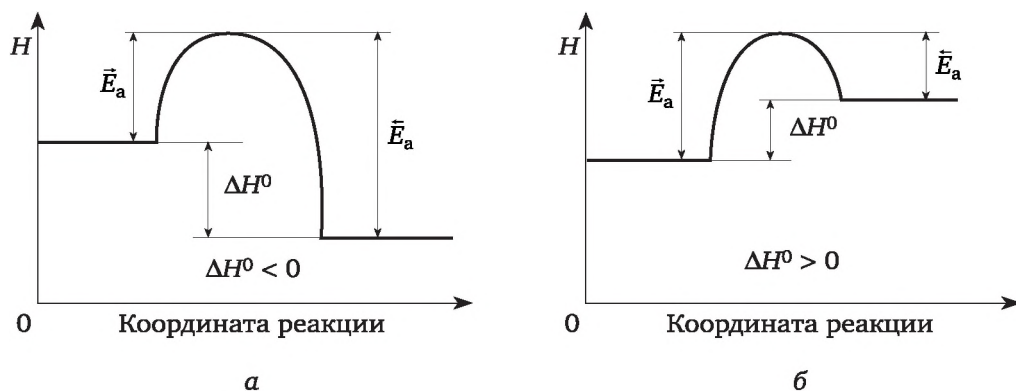


Рис. 3.1. Энергетические (энтальпийные) профили реакций:
а — экзотермической; б — эндотермической

Уравнение Аррениуса для двух температур имеет следующий вид:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.5)$$

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \Delta T}{RT_1 T_2},$$

где k_1 и k_2 — константы скорости при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Скорость многих реакций зависит от присутствия веществ, не расходующихся в ходе реакции; такие реакции называются каталитическими. Под катализом понимают изменение скорости химических реакций в присутствии веществ, которые после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве. Увеличение скорости реакции называют положительным катализом, уменьшение — отрицательным катализом, или ингибированием. Катализаторами называют вещества, которые вызывают положительный катализ; вещества, замедляющие реакции, называют ингибиторами.

Катализатор ускоряет только термодинамически возможную реакцию, причем ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Таким образом, катализатор ускоряет достижение состояния химического равновесия в системе, не смещая положение равновесия.

Механизм действия катализатора заключается в изменении пути процесса превращения реагентов в продукты. Новый путь характеризуется меньшим энергетическим барьером, т. е. меньшей энергией активации (рис. 3.2).

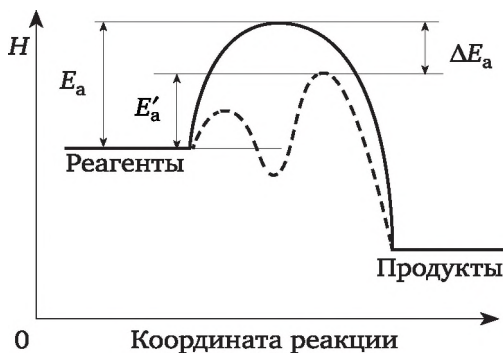


Рис. 3.2. Энергетический профиль каталитической и некаталитической реакций в сопоставлении

Величина ΔE_a служит критерием эффективности катализатора. Если условно принять, что величины предэкспоненциальных множителей каталитической и некаталитической реакций одинаковы (на самом

деле они отличаются), то в соответствии с уравнением Аррениуса получим следующее уравнение:

$$\Delta E_a = RT \ln \frac{k'}{k}, \quad (3.6)$$

где k' и k — константы скорости каталитической и некаталитической реакций соответственно.

Это уравнение можно использовать для приблизительной оценки изменения скорости реакции при введении в систему катализатора.

Перед решением задач рекомендуется выучить следующие основные понятия:

- 1) скорость химической реакции;
- 2) константа скорости химической реакции;
- 3) период полупревращения и период полураспада;
- 4) порядок и молекулярность реакции;
- 5) температурный коэффициент скорости реакции;
- 6) энергия активации.

Необходимо знать:

- 1) кинетические уравнения химических реакций разного порядка;
- 2) зависимость константы скорости химической реакции от различных факторов;
- 3) методы определения значения энергии активации;
- 4) математическое выражение правила Вант-Гоффа;
- 5) уравнение Аррениуса;
- 6) связь между энтальпией реакции и энергией активации прямой и обратной реакций.

Обратить внимание на то, что:

- 1) порядок реакции определяют, сопоставляя изменение величин начальной концентрации (c_0) и периода полупревращения ($t_{0,5}$). Реакции, для которых наблюдается прямая зависимость между изменениями значений c_0 и $t_{0,5}$, относятся к реакциям нулевого порядка; реакции с обратной зависимостью величин c_0 и $t_{0,5}$ — к реакциям второго порядка; реакции, в которых $t_{0,5} \neq f(c_0)$, — к реакциям первого порядка;

- 2) единицы измерения константы скорости зависят от порядка кинетического уравнения реакции;

- 3) для реакций первого порядка молярные концентрации могут быть заменены любым другим способом выражения состава системы (массовая доля, массовая концентрация и др.), но обязательно одинаковыми для c_0 и c_t ;

- 4) единицы измерения величин E_a и произведения RT , входящих в уравнение Аррениуса (3.4):

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

должны совпадать, так как их отношение стоит в показателе степени и должно быть безразмерной величиной;



5) приращение температур $\Delta t = t_1 - t_2$ ($\Delta T = T_1 - T_2$) в математическом выражении правила Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \gamma^{t_2 - t_1 / 10}$$

или

$$k_2 = k_1 \gamma^{t_2 - t_1 / 10}$$

может иметь единицы измерения как в °С, так и в К, и следовательно, 10, стоящая в знаменателе показателя степени температурного коэффициента γ , тоже может иметь единицы измерения либо в °С, либо в К;

6) В уравнении (3.5) единицы измерения величины E_a должны быть Дж/моль, так как единицы измерения газовой постоянной R — Дж/(моль · К) и в левой части уравнения стоит безразмерная величина k_2/k_1 .

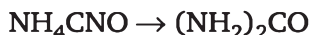
Учсть, что, если известны значения k_1 , k_2 , то можно рассчитать:

- 1) энергию активации E_a ;
- 2) константу скорости химической реакции при любой температуре;
- 3) температурный коэффициент Вант-Гоффа, период полупревращения.

Примеры решения типовых задач

Определение порядка реакции по кинетическим данным

Пример 3.1. Определите порядок реакции



исходя из следующих данных:

Исходная концентрация	c_0 , моль/л	0,10	0,20	0,40
Период полупревращения	$t_{0,5}$, ч	19,15	9,45	4,62

Решение. Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением исходной концентрации период полупревращения уменьшается; такой характер зависимости свойствен реакциям второго порядка.

Ответ: реакция второго порядка.

Расчет скорости реакции по константе скорости реакции и концентрации.

Пример 3.2. Константа скорости реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$ при 714 К равна 0,111 л/(моль · с).

В сосуд объемом 2 л ввели по 2 моль водорода и иода. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль иодоводорода?



Решение. По условию задачи единицы измерения константы скорости реакции [концентрация⁻¹ · время⁻¹]. Следовательно, реакция образования газообразного иодоводорода из простых веществ является реакцией второго порядка.

Кинетическое уравнение скорости реакции второго порядка имеет вид

$$v = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2).$$

Исходя из уравнения реакции, определим количество каждого реагента, необходимое для образования 0,2 моль иодоводорода.

Рассчитаем количество исходных реагентов, оставшееся к моменту времени, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль HI:

$$v(\text{H}_2)_{\text{вст}} = v(\text{I}_2)_{\text{вст}} = 0,5 \cdot v(\text{HI})_{\text{обр}} = 0,1 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2)_{\text{вст}} = v(\text{I}_2)_{\text{вст}} = 2 - 0,1 = 1,9 \text{ моль};$$

$$c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 1,9 : 2 = 0,95 \text{ моль}.$$

Рассчитаем скорость реакции:

$$v = 0,111 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}) \cdot 0,95^2 \text{ моль}^2/\text{л}^2 = 0,1 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Ответ: 0,1 моль/(л · с).

Расчет периода полупревращения по кинетическому уравнению реакции первого порядка

Пример 3.3. Концентрация пестицида диурона в пробе воды с pH 7,0 была равна 0,07 ммоль/л. Вследствие протекающего гидролиза через 2,5 месяца она стала равна 0,05 ммоль/л. Вычислите период полупревращения реакции гидролиза диурона. Температура пробы поддерживалась постоянной (18 °C).

Решение. Подставляя в выражение (3.1) известные по условию задачи значения, получаем:

$$k = \frac{1}{2,5 \text{ мес.}} \ln \frac{0,07 \text{ ммоль/л}}{0,05 \text{ ммоль/л}} = 0,135 \text{ мес.}^{-1}.$$

Тогда из выражения (3.2):

$$t_{0,5} = \frac{0,69}{0,135 \text{ мес.}^{-1}} = 5,1 \text{ мес.}$$

Ответ: 5,1 мес.

Расчет времени, необходимого для достижения заданной концентрации и концентрации реагента в заданный момент времени по кинетическому уравнению реакции первого порядка

Пример 3.4. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: ¹³⁷Cs и ⁹⁵Zr. Какая часть радионуклида ¹³⁷Cs



останется к тому моменту, когда 99 % радионуклида ^{95}Zr подвергнется распаду?

Решение. Воспользуемся уравнением (3.1) и выразим:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_t},$$

где t — время, за которое распадается 99 % радионуклида ^{95}Zr .

Вычислим, какая часть радионуклида ^{137}Cs останется к тому моменту, когда 99 % ^{95}Zr подвергнется распаду.

По справочным данным $t_{0,5}(^{95}\text{Zr}) = 64$ сут.; $t_{0,5}(^{137}\text{Cs}) = 30,17$ года, (см. прил. 6),

$$k(^{95}\text{Zr}) = \frac{0,69}{64 \text{ сут.}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ сут.}^{-1},$$

$$k(^{137}\text{Zr}) = \frac{0,69}{30,17 \text{ года}} = 0,023 \text{ года}^{-1}.$$

Вычислим величину t , зная значение $k(^{95}\text{Zr})$:

$$t = \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-2} \text{ сут.}^{-1}} \ln \frac{100\%}{1\%} = 460,5 \text{ сут.} = 1,15 \text{ года}.$$

Применяя уравнение (3.1) в экспоненциальной форме, находим:

$$\frac{c_0(^{137}\text{Cs})}{c_t(^{137}\text{Cs})} = e^{kt},$$

$$\frac{c_0(^{137}\text{Cs})}{c_t(^{137}\text{Cs})} = e^{0,023 \text{ г.}^{-1} \cdot 1,15 \text{ г.}} = 1,03,$$

$$c_t(^{137}\text{Cs}) = 0,97 \text{ или } 97\%.$$

Ответ: останется 97 % ^{137}Cs .

Расчет по кинетическому уравнению реакции первого порядка:

- времени, необходимого для достижения заданной концентрации;
- концентрации реагентов в заданный момент времени;
- периода полупревращения

Пример 3.5. Константа скорости гидролиза сахарозы при 25°C равна $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$. Рассчитайте:

а) время, за которое гидролизу подвергнется 10 % исходного количества сахарозы;

б) какая часть сахарозы подвергнется гидролизу через 5 сут.;

в) период полупревращения реакции.

Решение. Рассматриваемая реакция является реакцией первого порядка, так как единицы измерения константы [время $^{-1}$]. Обозначим



исходную массу сахарозы m_0 , а конечную массу — m_t . К моменту времени t подвергнется гидролизу 0,1 m сахарозы.

Тогда к моменту времени t останется

$$m = m - 0,1m = 0,9m.$$

Для ответа на вопрос а) воспользуемся модифицированным уравнением (3.1):

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = kt.$$

Выразим и вычислим величину t из этого уравнения:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{m_t} = \frac{1}{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}} \ln \frac{m}{0,9m} = 32,9 \text{ ч.}$$

Для ответа на вопрос б) используем уравнение (3.1):

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1} \cdot 120 \text{ ч};$$

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = 0,384;$$

$$m_0 / m_t = e^{0,384} \text{ или } m_0 / m_t = 1,47, \text{ откуда}$$

$$m_t = m_0 / 1,47 = 0,68m.$$

Следовательно, за 5 суток в реакцию вступит $m - 0,68m = 0,32m$ сахарозы, т. е. 32 % от исходной массы.

Период полупревращения реакции (вопрос в)) рассчитаем по уравнению (3.2):

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}} = 216 \text{ ч.}$$

Ответ: 32,9 ч; 32 % сахарозы; 216 ч.

Расчет времени и константы скорости реакции при второй температуре с использованием энергии активации и кинетических параметров при первой температуре

Пример 3.6. Разложение спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 75 кДж/моль. Период полупревращения при 20 °С равен 103 ч. Рассчитайте время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °С.

Решение. Пусть $t_1 = 20$ °С, а $t_2 = 37$ °С, т. е. $T_1 = 293$ К и $T_2 = 310$ К. Рассчитаем константу скорости k_1 при $T_1 = 293$ К по уравнению (3.2):

$$k_1 = \frac{0,69}{t_{0,5}} = \frac{0,69}{103 \text{ ч}} = 6,70 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}.$$



Константу скорости k_2 при $T_2 = 310$ К рассчитаем по уравнению (3.5). Сначала вычислим значение $\ln(k_2/k_1)$:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{75 \text{ кДж / моль} \cdot 17 \text{ К}}{8,31 \cdot 10^{-35} \text{ кДж / (моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К} \cdot 310 \text{ К}} = 1,69.$$

Откуда

$$k_2 / k_1 = e^{1,69} = 5,42 \text{ и } k_2 = 5,42 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3} = 3,63 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}.$$

Рассчитаем время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °С:

$$t = \frac{1}{3,63 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}} \cdot \ln(100/75) = 7,93 \text{ ч} \approx 8 \text{ ч}.$$

Ответ: 8 ч.

Расчет энергии активации по кинетическим данным при разных температурах

Пример 3.7. Периоды полупревращения (денатурации) некоторого вируса равны: при 30 °С 5 ч, при 37 °С — $1,76 \cdot 10^{-2}$ ч. Денатурация описывается кинетическим уравнением первого порядка. Вычислите энергию активации процесса.

Решение. Известно, что для реакций первого порядка значение константы k обратно пропорционально $t_{0,5}$, поэтому уравнение Аррениуса для двух температур (3.5) можно представить следующим образом:

$$\ln \frac{t_{0,5(1)}}{t_{0,5(2)}} = \frac{E_a \Delta T}{RT_1 T_2}.$$

Преобразуем это выражение относительно E_a :

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{t_{0,5(1)}}{t_{0,5(2)}}.$$

Подставив в это выражение известные по условию задачи величины, получим

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж / (моль} \cdot \text{К)} \cdot 303 \text{ К} \cdot 310 \text{ К}}{7 \text{ К}} \ln \frac{5 \text{ ч}}{1,76 \cdot 10^{-2} \text{ ч}} = 630 \text{ кДж / моль}.$$

Ответ: 630 кДж/моль.

Расчет энергии активации по температурному коэффициенту скорости реакции

Пример 3.8. Вычислите энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе (10—45 °С); $\gamma = 1,9$.



Решение. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается приближенным правилом Вант-Гоффа (3.3). Представим уравнение Вант-Гоффа в логарифмической форме:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_2 - t_1}{10} \ln \gamma.$$

Выведем расчетную формулу для энергии активации, используя уравнения (3.3) и (3.5):

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \gamma}{10}.$$

Подставив в полученное выражение известные по условию задачи значения, вычислим:

$$E_a = \frac{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 283 \text{ К} \cdot 318 \text{ К} \cdot \ln 1,9}{10} = 48\,001 \text{ Дж/моль} \approx 48 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: $\sim 48 \text{ кДж/моль}$.

Расчет температурного коэффициента скорости реакции по энергии активации

Пример 3.9. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции разложения пероксида водорода (25—55 °С), $E_a = 75,4 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Температурный коэффициент рассчитаем по формуле, выведенной в примере 3.8 с использованием уравнений (3.3) и (3.5):

$$\gamma = e^{10E_a/RT_1T_2}.$$

Подставляя известные по условию задачи значения в это уравнение, получаем:

$$\gamma = e^{10 \cdot 75400 \text{ Дж/моль} / 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} \cdot 328 \text{ К}} = 2,5.$$

Анализ полученного ответа. Значение $\gamma = 2,5$ — реально возможно, так как, согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент принимает значения от 2 до 4.

Сравнение констант скорости каталитической и некаталитической реакций с использованием значений энергии активации

Пример 3.10. Оцените, во сколько раз возрастет скорость реакции разложения угольной кислоты при 310 К, если в присутствии карбоангидразы $E_a = 49 \text{ кДж/моль}$, а без катализатора $E_a = 86 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Для того чтобы оценить эффективность работы катализатора, можно использовать выражение (3.6):

$$\ln \frac{k_{(\text{кат})}}{k_{(\text{без кат})}} = \frac{\Delta E_a}{RT}.$$



Подставив известные по условиям задачи величины, получим:

$$\ln \frac{k_{(\text{кат})}}{k_{(\text{без кат})}} = \frac{(86\,000 - 49\,000) \text{ Дж/моль}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 310 \text{ К}} = 1,73 \cdot 10^6.$$

Ответ: катализатор увеличивает константу скорости в $1,73 \cdot 10^6$ раз.

Расчет периода полупревращения по кинетическим данным при разных температурах

Пример 3.11. Период полупревращения реакции первого порядка равен 15,4 ч при 298 К. Как изменится период полупревращения при введении катализатора, снижающего энергию активации на 15 000 Дж/моль?

Решение. При введении катализатора в реакционную смесь значение константы скорости увеличивается, а значение периода полупревращения уменьшается. Выразим отношение каталитической и некаталитической реакций:

$$\frac{k_{(\text{кат})}}{k_{(\text{без кат})}} = \frac{t_{0,5(\text{без кат})}}{t_{0,5(\text{кат})}}.$$

Преобразуем данное уравнение с учетом (3.6):

$$\ln \frac{t_{0,5(\text{без кат})}}{t_{0,5(\text{кат})}} = \frac{\Delta E_a}{RT}.$$

Отсюда

$$t_{0,5(\text{кат})} = t_{0,5(\text{без кат})} / e^{\Delta E_a / RT} = 15,4 \text{ ч} / e^{15\,000 \text{ Дж/моль} / \{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}\}},$$

$$k_{(\text{кат})} / k_{(\text{без кат})} = 15,4 \text{ ч} : 0,036 \text{ ч} = 427,7 \approx 428 \text{ раз.}$$

Ответ: введение катализатора снижает период полупревращения реакции в 428 раз.

Энергетические профили реакций

Пример 3.12. Для прямой реакции $E_a = 80 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r H^0 = 25 \text{ кДж/моль}$. Чему равны энергия активации и стандартная энтальпия обратной реакции?

Решение. Учитывая, что прямая реакция является эндотермической ($\Delta_r H^0_{(\text{прям})} > 0$):

$$\Delta_r H^0_{(\text{прям})} = E_{a(\text{прям})} - E_{a(\text{обрат})}$$

или

$$E_{a(\text{обрат})} = E_{a(\text{прям})} - \Delta_r H^0_{(\text{прям})}.$$

Тогда

$$E_{a(\text{обрат})} = 80 \text{ кДж/моль} - 25 \text{ кДж/моль} = 55 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H^0_{(\text{прям})} = -25 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $E_{a(\text{обрат})} = 55 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r H^0_{(\text{прям})} = -25 \text{ кДж/моль}$.



Вопросы, упражнения и задачи

3-1. Какие реакции называются гомогенными, а какие — гетерогенными? Приведите по одному примеру каждого типа реакций.

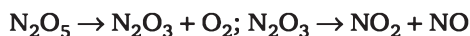
3-2. Какие методы применяют для измерения скорости химической реакции? Приведите не менее двух примеров.

3-3. Что называют элементарным актом химической реакции?

3-4. Какие реакции называются простыми? Приведите пример.

3-5. Какие реакции называются сложными? Приведите пример.

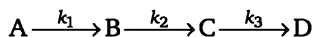
3-6. Разложение оксида азота(V) включает следующие стадии:



Укажите, какие элементарные акты этой реакции являются мономолекулярными, а какие — бимолекулярными.

3-7. Что называют порядком кинетического уравнения химической реакции?

3-8. Для последовательной реакции



были определены значения констант скорости:

$$k_1 = 0,02 \text{ с}^{-1}; k_2 = 2 \text{ с}^{-1}; k_3 = 200 \text{ с}^{-1}.$$

Какая из стадий является скоростью определяющей? Дайте краткие пояснения.

3-9. Вещества А и Б — несмешивающиеся жидкости. Как следует поступить, не прибегая к изменению температуры и введению катализатора, чтобы увеличить скорость реакции между этими веществами?

3-10. Вещества А и Б — газы. Реакция между ними протекает с очень большой скоростью. Как, не прибегая к изменению температуры и введению ингибитора, замедлить скорость реакции между этими веществами?

3-11. Покажите на примере реакции гидролиза сложного эфира, как условия проведения реакции могут изменить порядок кинетического уравнения.

3-12. В каком случае молекулярность реакции и порядок кинетического уравнения могут численно совпадать?

3-13. Исходя из следующих данных, определите порядок кинетического уравнения реакции гидролиза мальтозы:

c_0 , моль/л	0,005	0,05	0,5
$t_{0,5}$, мин	4,1	4,05	4,2

3-14. Исходя из следующих данных, определите порядок кинетического уравнения реакции щелочного гидролиза этилацетата при 25 °С:

c_0 , моль/л	0,002	0,01	0,005
$t_{0,5}$, мин	8,87	18,5	36,2

3-15. Определите порядок кинетического уравнения реакции, если концентрация амилацетата в ходе кислотного гидролиза изменялась следующим образом:

c , моль/л	1,72	1,21	0,85	0,59	0,42
t , мин	10	20	30	40	60



3-16. Концентрация пропионовой кислоты в ходе синтеза бутилпропионата изменялась следующим образом:

c , моль/л	0,7	0,34	0,16	0,078
t , мин	15	30	60	120

Определите порядок кинетического уравнения реакции.

3-17. Концентрация глюкозо-6-фосфата в реакции изомеризации в фруктозо-6-фосфат изменялась следующим образом:

c , моль/л	70	59	51	40
t , мин	45	50	55	60

Определите порядок кинетического уравнения реакции.

3-18. Имеются следующие данные, показывающие зависимость концентрации исходного вещества экзотермической реакции от времени:

c , моль/л	2,0	1,0	0,5	0,25
t , мин	0	10	20	30

Определите порядок кинетического уравнения реакции.

3-19. Используя следующие данные, определите, к какому порядку относится кинетическое уравнение реакции разложения оксида азота(I) в газовой фазе:

$p_{\text{нач}}$, кПа	37,0	18,5	9,3
$t_{0,5}$, мин	240	470	940

3-20. Для реакции(I) — $k = 11,5$ л/(моль · мин); для реакции(II) — $k = 0,031$ моль/(л · мин), для реакции(III) — $k = 0,024$ мин⁻¹.

Изменяются ли величины (и как) этих констант, если: а) время выразить в секундах; б) количество вещества выразить в миллимолях? Каков порядок этих реакций?

3-21. Напишите кинетическое уравнение реакции $2A \rightarrow B$, имеющей константу скорости, равную 0,018 с⁻¹.

3-22. В каких случаях величина константы скорости зависит от способа выражения концентрации, а в каких — нет? Дайте пояснения.

3-23. Для одной и той же реакции были рассчитаны константы скорости с использованием разных единиц измерения концентрации. В первом случае (k_1) концентрация измерялась в моль/л, во втором (k_2) — в ммоль/л. По какому порядку протекала реакция, если $k_1 > k_2$?

3-24. Скорость некоторой реакции с течением времени не изменяется. Изменяется ли с течением времени период полупревращения этой реакции и если изменяется, то как? Дайте пояснения.

3-25. Известно, что скорость некоторой реакции с течением времени изменяется; изменяется и период полупревращения. Сделайте предположение относительно порядка кинетического уравнения этой реакции.

3-26. При измерении скорости некоторой реакции было установлено, что за каждую минуту расходуется 1 моль реагента. Можно ли на основании этого рассчитать: а) сколько молекул реагента расходуется за 0,5 мин; б) за какое время в реакцию вступает половина реагента? Дайте пояснения.

3-27. В каком случае истинная (мгновенная) скорость и средняя скорость реакции (в достаточно большом интервале времени) могут совпадать?

3-28. Реакция $S \rightarrow P$ имеет константу скорости, равную 0,37 моль/(л · с). Как изменится период полупревращения вещества S при увеличении его концентрации? Дайте пояснение.

3-29. В чем заключается физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса?

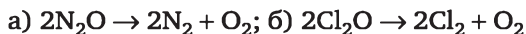
3-30. В чем заключается физический смысл экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса?

3-31. Одна и та же реакция изучается в двух двадцатиградусных интервалах температур: $T_1 - T_2$ и $T_2 - T_3$; причем $T_1 < T_2 < T_3$. Считая энергию активации в интервале $T_1 - T_3$ постоянной, укажите, в каком из этих двух интервалов сильнее сказывается одно и то же повышение температуры. (Реакция протекает с термической активацией.)

3-32. Приращение температуры, соответствующее ускорению реакции в два раза, равно ΔT . Выведите формулу для расчета энергии активации реакции в интервале температур, начинающимся со значения T_1 .

3-33. Что называют стерическим фактором?

3-34. Установлено, что для двух реакций



при одинаковой температуре число соударений одинаково. Однако реакция «б» протекает в 1000 раз быстрее. Объясните приведенный факт.

3-35. Две разные простые бимолекулярные реакции характеризуются при одной и той же температуре одинаковым числом столкновений и одинаковой энергией активации, однако константы скорости их различаются. Какой причиной это может быть вызвано?

3-36. Для некоторой реакции в прямом направлении $\Delta G^0 < 0$. В каком соотношении находятся величины констант скорости прямой и обратной реакций? Дайте краткое пояснение.

3-37. Прямая реакция экзотермическая. У какой реакции: прямой или обратной — будет больше энергия активации? Ответ поясните на графике.

3-38. Энергия активации обратной реакции меньше энергии активации прямой реакции. Какая из двух реакций будет эндотермической? Ответ поясните на графике.

3-39. Для некоторой реакции в прямом направлении $\Delta G^0 > 0$. В каком соотношении находятся величины периодов полупревращения прямой и обратной реакций (для прямого и обратного направлений кинетическое уравнение имеет первый порядок)? Дайте краткое пояснение.

3-40. Что называют катализом?

3-41. Реакция гидролиза сахарозы в водном растворе в присутствии каталитического количества кислоты характеризуется энергией активации, равной 107 кДж/моль. Та же реакция протекает в присутствии фермента сахарозы с энергией активации 37 кДж/моль. Скорость какой из этих реакций сильнее зависит от температуры? Ответ поясните.

3-42. Зависит ли величина температурного коэффициента реакции от введения: а) катализатора; б) ингибитора?

3-43. Каким образом можно сравнить по эффективности несколько катализаторов между собой? Приведите примеры.

3-44. Для вычисления величины изменения энергии активации реакции при введении катализатора по формуле: $\Delta E_a = RT \ln(k'/k)$, в которой k' — константа скорости каталитической реакции; k — константа скорости некаталитической реакции, было сделано некоторое допущение. В чем оно заключается?

3-45. Какими способами можно замедлить биохимические реакции? Приведите пример.

3-46. Может ли скорость химической реакции замедляться при увеличении температуры? Если нет, то объясните почему. Если да — приведите пример.



3-47. Объясните, почему все биохимические реакции являются сложными.

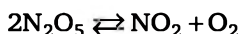
3-48. Объясните, исходя из закономерностей ферментативного катализа, почему увеличение температуры тела на 5 °С приводит, как правило, к необратимым изменениям в организме человека, а снижение температуры даже на 10 °С (например, при хирургических операциях) — нет.

3-49. Реакция первого порядка проходит на 20 % за 50 мин. Вычислите скорость реакции при концентрации реагента 0,001 моль/л.

3-50. Константа скорости взаимодействия глюкозы с гексокиназой равна $3 \cdot 10^9$ л/(моль · с). Чему равна скорость реакции при концентрации глюкозы $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, гексокиназы — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

3-51. Константа скорости взаимодействия пиррола с хлорметаном равна $9 \cdot 10^{-8}$ л/(моль · с). Вычислите скорость реакции обоих растворов с концентрацией 0,1 моль/л после смешения равных объемов реагентов.

3-52. Константа скорости разложения оксида азота(V) при 55 °С по реакции



равна $1,7 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. В сосуд объемом 5 л ввели 2 моль оксида азота(V). Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в реакционной смеси: а) образуется 0,1 моль кислорода; б) образуется 0,1 моль оксида азота(IV); в) останется 0,1 моль оксида азота(V)?

3-53. Константа скорости реакции $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH}$ при 15 °С равна 0,04554 мин⁻¹. Исходная концентрация уксусного ангидрида была равна 0,5 моль/л. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда концентрация уксусной кислоты станет равной 0,1 моль/л?

3-54. Для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ скорость реакции рассчитывается как изменение концентрации кислорода в системе в единицу времени. При увеличении концентрации NO в два раза реакция ускоряется в четыре раза, а при таком же увеличении концентрации кислорода в два раза. Константа скорости реакции при 37 °С равна 2500 л/(моль · с). Вычислите скорость реакции при $c(\text{NO}) = c(\text{O}_2) = 0,005$ моль/л.

3-55. Вычислите константу скорости реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, ее скорость равна 0,005 моль/(л · мин).

3-56. Константа скорости гидролиза этилового эфира фенилаланина при pH 7,3 и $t = 20$ °С в присутствии ионов меди равна $2,67 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Начальная концентрация эфира равна 0,2 моль/л. Чему будет равна скорость реакции по истечении двух периодов полупревращения?

3-57. Константа скорости разложения хлорида фенилдиазония в воде при 50 °С равна 0,071 мин⁻¹. Сколько времени нужно нагревать раствор с начальной концентрацией, равной 0,03 моль/л, чтобы концентрация стала равна 0,0001 моль/л?

3-58. Для определения объема эритроцитарной массы используют препарат человеческих эритроцитов, меченный радионуклидом хром-51. Сколько времени должно пройти с момента ввода препарата в кровяное русло, чтобы в организме осталось 1/10 часть введенного изотопа хрома?

3-59. В 1952 г. в организм человека попал радионуклид стронций-90. В каком году его останется 40 %?

3-60. Период полупревращения реакции замещения лигандов, протекающей по уравнению



равен 82 ч. Вычислите, сколько времени необходимо для того, чтобы в реакцию вступило: а) 10 %; б) 90 % исходного соединения.

3-61. Период полупревращения гидролиза хлорофоса при $\text{pH} = 8,0$ и $t = 22^\circ\text{C}$ равен 3,1 сут. Вычислите время, за которое: а) в реакцию вступает 10 % исходного пестицида; б) не вступившим в реакцию остается 10 % исходного количества пестицида.

3-62. При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий-192. Какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут.?

3-63. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: цезий-137 и цирконий-95. Какая часть циркония-95 останется к тому моменту, когда 2 % радионуклида цезия-137 подвергнется распаду?

3-64. Минеральные воды Железноводска содержат повышенное количество радионуклида радона-222. Оцените, какая часть радионуклида ^{222}Rn останется в организме через месяц после его поступления.

3-65. Во время аварии на Чернобыльской АЭС (апрель 1986 г.) среди других радионуклидов произошел выброс цезия-137. Какая часть попавшего в организм радионуклида осталась в настоящее время?

3-66. Период полупревращения некоторой реакции первого порядка равен 30 мин. Какая часть от первоначального количества вещества останется через час?

3-67. Константа скорости гидролиза пестицида фенурона при 18°C и $\text{pH} 8,8$ равна $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация пестицида в пробе воды равна 0,05 моль/л. За какое время концентрация снизится до 0,01 моль/л?

3-68. Константа скорости гидролиза атропин-основания при 40°C равна $0,316 \text{ с}^{-1}$. Массовая доля атропин-основания в растворе была равна 2,5 %. Спустя какое время значение массовой доли станет равным 0,1 %?

3-69. Гидролиз инсектицида в воде при 20°C протекает с константой скорости $2,5 \text{ год}^{-1}$. Некоторое количество инсектицида было смыто в озеро, где его средняя концентрация составила 0,72 мкг/мл. Вычислите время, необходимое для уменьшения концентрации инсектицида в озере до 0,30 мкг/мл.

3-70. Константа скорости гидратации оксида углерода(IV) равна $0,03 \text{ с}^{-1}$, а константа скорости переноса протона от имидазольной группы 10 с^{-1} (при $t = 25^\circ\text{C}$). У какой реакции период полупревращения будет больше и во сколько раз?

3-71. Константа скорости гидролиза аспирина при 25°C составляет: при $\text{pH} 2,5$ $k = 0,001 \text{ ч}^{-1}$, при $\text{pH} 11$ $k = 10 \text{ сут.}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения реакции гидролиза аспирина при разных pH .

3-72. Константа скорости разложения оксида азота(V) при 25°C равна $3,46 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Вычислите период полупревращения этой реакции.

3-73. Константа скорости инактивации пенициллина при 310 К равна $0,02 \text{ ч}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения этой реакции.

3-74. В реакции первого порядка уменьшение исходного вещества на 20 % произошло за 15 мин. Рассчитайте период полупревращения этой реакции.

3-75. Период полупревращения реакции первого порядка равен 10 мин. За какое время произойдет уменьшение исходного количества вещества в восемь раз?

3-76. Некоторая реакция протекает по первому порядку, 60 % вещества претерпевает изменение за 30 мин. Какая часть вещества (в процентах от исходного) останется через час?

3-77. Пестицид азинфос-метил гидролизуеться при различных значениях pH с разной скоростью. Период полупревращения при 20°C и $\text{pH} 1,5$ равен $t_{0,5} = 24,0 \text{ ч}$, а при $\text{pH} 9,0$ $t_{0,5} = 0,6 \text{ ч}$. Какая масса пестицида (в % от исходной) останется через час в каждом случае?

3-78. Реакции I, II, III протекают по кинетическим уравнениям: $v_I = kc$; $v_{II} = k$; $v_{III} = kc^2$. При начальной концентрации реагента, равной 0,9 моль/л в каждой



реакции, период полупревращения каждой реакции составил 90 мин. Вычислите период полупревращения через 90 мин для каждой реакции.

3-79. Энергия активации синтеза йодоводорода из простых веществ равна 166 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса — $1,6 \cdot 10^{14}$ мл/(моль · час) при 350 К. Вычислите константу скорости реакции.

3-80. Некоторая реакция характеризуется следующими параметрами уравнения Аррениуса: $A = 1,5 \cdot 10^{11}$ л/(моль · с); $E_a = 86,2$ кДж/моль. Рассчитайте константу скорости при 15 °С.

3-81. Для прямой реакции $E_a = 70$ кДж/моль; $\Delta H^0 = 35$ кДж/моль. Чему равны энергия активации и стандартная энтальпия обратной реакции?

3-82. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100 °С, если энергия активации реакции равна 125,5 кДж/моль?

3-83. Разложение некоторого лекарственного вещества в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 80 кДж/моль. Период полупревращения при 20 °С равен 50 ч. Рассчитайте время, за которое разложится 15 % этого вещества при 37 °С.

3-84. Энергия активации некоторой реакции первого порядка равна 80 кДж/моль. При 25 °С за 10 мин вступает в реакцию 30 % вещества. Какая масса (в % от исходной) вещества вступает в реакцию за то же время при 45 °С?

3-85. Денатурация вируса — реакция первого порядка с энергией активации 630 кДж/моль. Период полупревращения при 30 °С равен 5 ч. Рассчитайте период полупревращения при 37 °С.

3-86. Константа скорости разложения амизила в растворе при 20 °С равна $2,89 \cdot 10^{-5}$ ч⁻¹. Энергия активации составляет 96 кДж/моль. Рассчитайте период полупревращения при 40 °С.

3-87. При повышении температуры на 20 °С период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 6,25 раза. Чему равна энергия активации этой реакции в диапазоне температур 310—330 К?

3-88. Рассчитайте период полупревращения реакции при 313 К, если энергия активации реакции равна 50 кДж/моль, а константа скорости при 293 К равна 0,05 мин⁻¹.

3-89. Рассчитайте период полупревращения реакции при 350 К, если энергия активации реакции равна 75 кДж/моль, а константа скорости при 298 К равна $4 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

3-90. Рассчитайте период полупревращения реакции при 77 °С, если энергия активации реакции равна 65 кДж/моль, а константа скорости при 37 °С равна 0,25 ч⁻¹.

3-91. Рассчитайте период полупревращения реакции при 67 °С, если энергия активации реакции равна 70 кДж/моль, а константа скорости при 320 К равна 3,45 с⁻¹.

3-92. Вычислите константу скорости реакции при 350 К, если энергия активации реакции первого порядка равна 65 кДж/моль, а период полупревращения при 310 К составляет 15 с.

3-93. Константа скорости реакции разложения оксида азота(V) при 35 °С равна $8,76 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, а при 45 °С — $2,99 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Вычислите энергию активации в указанном интервале температур.

3-94. Периоды полупревращения денатурации некоторого вируса равны: при 30 °С 5 ч, при 37 °С — $1,76 \cdot 10^{-2}$ ч. Вычислите энергию активации процесса.

3-95. Период полупревращения некоторой реакции первого порядка равен при 40 °С 1 мин 34 с. Константа скорости этой реакции при 20 °С равна $8,6 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Вычислите энергию активации реакции.

3-96. Реакция проходит на 20 % за 15 мин при 40 °С и на 30 % за 3 мин при 60 °С; $n = 1$. Вычислите энергию активации в данном интервале температур.

3-97. Вычислите энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе в интервале от 10 до 45 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 1,9.

3-98. Вычислите энергию активации взаимодействия иода с водородом в газовой фазе в интервале от 283 до 293 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,5.

3-99. Вычислите энергию активации спиртового брожения глюкозы в растворе в интервале от 30 до 70 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,0.

3-100. Вычислите энергию активации окисления сульфата железа(II) хлоратом калия в среде серной кислоты в интервале от 10 до 32 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,4.

3-101. При повышении температуры с 15 до 25 °С период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 3,5 раза. Вычислите энергию активации этой реакции.

3-102. Рассчитайте энергию активации реакции, протекающей при обычных температурах (приблизительно 300 К) и имеющую: а) минимальное; б) максимальное значение температурного коэффициента, отвечающего правилу Вант-Гоффа.

3-103. Константа скорости некоторой реакции при 10 °С равна 0,5 мин⁻¹. Вычислите период полупревращения этой реакции при 35 °С (температурный коэффициент реакции равен двум).

3-104. Температурный коэффициент скорости реакции первого порядка равен трем. Период полупревращения при 30 °С составляет 1,5 ч. Рассчитайте период полупревращения при 50 °С.

3-105. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции разложения трихлоруксусной кислоты в воде (20—40 °С), $E_a = 155$ кДж/моль.

3-106. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции гидролиза сахарозы в кислом водном растворе (10—50 °С), $E_a = 107$ кДж/моль.

3-107. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе (20—40 °С), $E_a = 97$ кДж/моль.

3-108. При повышении температуры от 25 до 45 °С скорость реакции увеличилась в семь раз. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.

3-109. При повышении температуры от 20 до 40 °С скорость реакции увеличилась в шесть раз. Вычислите температурный коэффициент и энергию активации реакции.

3-110. При повышении температуры на 8,5 °С время прохождения реакции на 25 % уменьшилось с 16,5 до 7,3 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции первого порядка и энергию активации при 300 К.

3-111. Энергия активации реакции разложения некоторого вещества равна 75 кДж/моль, а обратной реакции — 265 кДж/моль. Рассчитайте температурный коэффициент скорости прямой реакции в интервале 60—80 °С и стандартную энтальпию реакции.

3-112. Константы скорости реакции разложения иодоводорода равны: при 356 °С $k = 3,02 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с), при 427 °С $k = 1,16 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · с). Вычислите константу скорости при 400 °С.

3-113. Константы скорости синтеза иодоводорода из простых веществ равны: при 302 °С $k = 0,475$ л/(моль · ч), при 374 °С $k = 18,8$ л/(моль · ч). При какой температуре константа скорости равна 1 л/(моль · ч)?

3-114. Оцените, во сколько раз возрастает скорость реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе при 298 К, если энергия акти-



вации реакции в отсутствие катализатора равна 97 кДж/моль, а в присутствии анилина снижается на 40 %. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-115. Энергия активации разложения диэтилового эфира в газовой фазе при 80 °С равна 224 кДж/моль. Оцените, во сколько раз возрастает скорость реакции при введении иода в качестве катализатора, если известно, что энергия активации при этом снижается в 1,56 раза. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-116. Во сколько раз уменьшится период полупревращения реакции первого порядка при введении в реакционную смесь катализатора, если он снижает энергию активации на 45 кДж/моль ($T = 298 \text{ K}$)? Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-117. Энергия активации разложения пероксида водорода составляет 75 кДж/моль. В присутствии коллоидной платины она уменьшается до 49 кДж/моль, а в присутствии каталазы — до 23 кДж/моль. Во сколько раз изменяют скорость реакции обычный катализатор и фермент при 300 К? Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-118. Разложение ацетальдегида в газовой фазе до метана и оксида углерода(II) ускоряется в 100 раз в присутствии паров иода. При 800 К энергия активации реакции без катализатора равна 190 кДж/моль. Вычислите энергию активации реакции в присутствии катализатора. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-119. Константа скорости некоторой реакции при 310 К равна $0,543 \text{ с}^{-1}$, а константа скорости той же реакции в присутствии катализатора — $9,4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. На сколько уменьшится энергия активации при применении катализатора? Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-120. Константа скорости реакции первого порядка при 310 К равна $0,543 \text{ мин}^{-1}$. Константа скорости той же реакции в присутствии катализатора — $9,4 \text{ мин}^{-1}$. Вычислите, во сколько раз уменьшится энергия активации при введении катализатора. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-121. Константа скорости реакции первого порядка при 330 К равна $0,2 \text{ ч}^{-1}$. Период полупревращения той же реакции в присутствии катализатора составляет 55 с. Вычислите, на сколько уменьшится энергия активации при введении катализатора. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

3-122. Гидролиз сахарозы в кислом растворе характеризуется энергией активации 107 кДж/моль. В присутствии фермента фруктофуранозидазы энергия активации снижается до 40 кДж/моль. Во сколько раз уменьшится период полупревращения при 310 К для каталитической реакции? Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.



Глава 4

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Растворы играют чрезвычайно важную роль в функционировании живых систем. Растворами называют гомогенные системы переменного состава. Очень часто для качественного и количественного описания свойств растворов пользуются терминами «растворитель» и «растворенное вещество», хотя в некоторых случаях такое разделение является достаточно условным. Единственным биологическим растворителем является вода. В плазме, внутриклеточной и внеклеточной жидкостях в растворенном состоянии находятся электролиты и неэлектролиты.

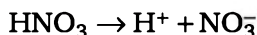
Из элементарного курса химии известно, что электролитами называют вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток. Неэлектролиты электрический ток не проводят. Электролиты делятся на две большие группы: сильные и слабые. Сильные электролиты в растворах ионизированы полностью



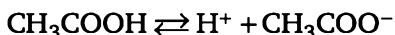
а слабые — частично



Например, азотная кислота — сильный электролит, ее молекулы в водном растворе полностью ионизированы, т. е. распадаются на ионы:



Уксусная кислота — пример слабого электролита, в ее водном растворе только небольшая часть молекул распадается на ионы:



Для количественной характеристики процесса ионизации слабого электролита используют понятие «степень ионизации» α :

$$\alpha = \frac{\text{Число продиссоциировавших молекул}}{\text{Общее число молекул}}.$$

Степень ионизации электролита уменьшается при увеличении его концентрации. Величиной, характеризующей положение равновесия



ионизации слабого электролита и не зависящей от концентрации, является константа ионизации:

$$K = \frac{\tilde{c}(M^+) \tilde{c}(A^-)}{\tilde{c}(MA)}.$$

Физико-химический смысл константа ионизации имеет только в отношении слабых электролитов. Связь между степенью ионизации и константой ионизации описывается уравнением Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (4.1)$$

Для очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) величиной α в знаменателе можно пренебречь, так как $1 - \alpha \approx 1$ и уравнение преобразуется в более простое $K = \alpha^2 c$, откуда

$$\alpha = \sqrt{K / c}. \quad (4.2)$$

В растворах электролитов существует взаимное влияние ионов: одноименные по заряду ионы отталкиваются, а разноименные — притягиваются. В результате электростатического притяжения часть ионов оказывается в связанном состоянии. Это приводит к изменению свойств раствора, эквивалентному уменьшению концентрации кинетически самостоятельных частиц, т. е. как бы к снижению ионизации электролита (величина «степень ионизации» сильного электролита называется «кажущаяся»). Взаимное влияние, мешающее ионам принимать участие в тех или иных процессах, усиливается по мере увеличения концентрации раствора.

Для количественного определения этого влияния используют величину ионной силы раствора I :

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (4.3)$$

где c_i — молярная концентрация иона в растворе, моль/л; z — заряд иона.

Ионная сила раствора является аддитивной величиной, это значит, что каждый электролит вносит свой вклад в величину I независимо от других.

Для каждого иона определенному значению ионной силы соответствует свой коэффициент активности, который показывает, какая часть ионов от их общего числа находится в активном, т. е. не связанном состоянии.

Состав растворов электролитов часто характеризуют не аналитической концентрацией, обусловленной методикой приготовления раствора, а эффективной концентрацией, называемой активностью. Активность a связана с концентрацией соотношением:

$$a = f c, \quad (4.4)$$

где f — коэффициент активности.



Считают, что активность — безразмерная величина, а $\dim f = \dim 1/c$.

При уменьшении концентрации $f \rightarrow 1$ и, следовательно, $a \rightarrow c$. В растворах слабых электролитов значение ионной силы низкое, поэтому для них, как и для разбавленных растворов сильных электролитов, можно условно принять, что $a \approx c$.

Существуют такие физико-химические свойства растворов, которые не зависят от химической природы растворенных частиц, а зависят только от их концентрации. Такие свойства называются коллигативными. Основным законом, определяющим коллигативные свойства, — закон Рауля. Он устанавливает, что давление пара растворителя $p(S)$ над раствором нелетучего неэлектролита прямо пропорционально молярной доле растворителя $x(S)$:

$$p(S) = p^0 x(S), \quad (4.5)$$

где p^0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем, Па.

Таким образом, давление пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита всегда меньше давления насыщенного пара растворителя при одной и той же температуре.

Закон Рауля строго соблюдается только для идеальных растворов. Для водных растворов всегда наблюдаются отклонения от этого закона, однако в разбавленных растворах неэлектролитов они настолько незначительны, что ими можно пренебречь. Следовательно, закон Рауля соблюдается только для разбавленных водных растворов нелетучих неэлектролитов.

Для раствора, содержащего только одно растворенное вещество X , справедливо

$$x(X) + x(S) = 1.$$

С учетом этого равенства уравнение (4.5) можно преобразовать следующим образом:

$$p(S) = p^0 [1 - x(X)], \text{ или } p(S) = p^0 - p^0 x(X).$$

Величина $p^0 - p(S)$ называется понижением давления насыщенного пара; относительным понижением давления насыщенного пара является величина

$$\frac{p^0 - p(S)}{p^0} = \frac{\Delta p}{p^0}.$$

Таким образом, относительное понижение давления насыщенного пара над разбавленным раствором нелетучего неэлектролита не зависит от природы растворенного вещества и равно его молярной доле в растворе:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = x(X).$$



Это еще одна из формулировок закона Рауля. Закон Рауля имеет ряд важных следствий.

1. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя. Количественное соотношение для растворов, образованных любыми растворителями, устанавливается формулой

$$\Delta T_{\text{зам}} = K(S)c_m(X), \quad (4.6)$$

где $c_m(X)$ — моляльность растворенного вещества в растворе; c_m равна отношению количества растворенного вещества к массе растворителя, $\dim c_m = \text{М}^{-1}\text{Н}$; единица измерения — моль на килограмм (моль/кг); $K(S)$ — криоскопический коэффициент растворителя, $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{растворитель}) - T_{\text{зам}}(\text{раствор}). \quad (4.7)$$

Анализ уравнения (4.6) показывает, что: а) водные растворы с одинаковой моляльностью разных нелетучих неэлектролитов замерзают при одинаковой температуре; б) понижение температуры замерзания растворов с одинаковой моляльностью одного и того же нелетучего неэлектролита в разных растворителях зависит только от химической природы этого растворителя.

2. Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E}(S)c_m(X), \quad (4.8)$$

где $\mathcal{E}(S)$ — эбулиоскопический коэффициент растворителя, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{раствор}) - T_{\text{кип}}(\text{растворитель}). \quad (4.9)$$

3. Осмос — направленный самопроизвольный переход молекул растворителя через мембрану, разделяющую растворы с разными значениями концентрации растворенного вещества. Мембрана должна отвечать определенным требованиям: поры ее должны пропускать молекулы растворителя, но не пропускать молекулы растворенного вещества. Такие мембраны называются полупроницаемыми. Свойствами полупроницаемых перегородок (точнее, избирательно проницаемых) обладают многие клеточные мембраны животного или растительного происхождения. Растворитель проникает через перегородку с определенным давлением, которое называют осмотическим давлением. Осмотическое давление численно равно силе, приходящейся на единицу поверхности полупроницаемой мембраны, которую нужно приложить, чтобы предотвратить проникновение молекул растворителя из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентрацией.



Закон Вант-Гоффа устанавливает зависимость осмотического давления $p_{\text{осм}}$ раствора от температуры и концентрации неэлектролита:

$$p_{\text{осм}} = cRT. \quad (4.10)$$

Изменение температуры замерзания или температуры кипения растворов электролитов, а также осмотическое давление растворов электролитов можно рассчитать по уравнениям (4.6), (4.8) и (4.10) только после введения коэффициента, учитывающего увеличение концентрации кинетически самостоятельных единиц, вызванное диссоциацией части молекул на ионы. Предложенный Вант-Гоффом эмпирический коэффициент i (изотонический коэффициент) показывает степень отклонения коллигативных свойств растворов электролитов от растворов нелетучих неэлектролитов (при условии равенства аналитических концентраций и температур). С учетом этого коэффициента уравнения (4.6), (4.8) и (4.10) приобретают следующий вид:

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK(S)c_m(X), \quad (4.11)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i\Delta(S)c_m(X), \quad (4.12)$$

$$p_{\text{осм}} = icRT. \quad (4.13)$$

Значение изотонического коэффициента для раствора данного электролита увеличивается по мере его разбавления, имея пределом целое число, равное числу ионов, возникающих при диссоциации структурной единицы электролита. Так, для раствора NaCl $i \rightarrow 2$; раствора CaCl_2 $i \rightarrow 3$; раствора AlCl_3 $i \rightarrow 4$. Из этого следует, что в растворах не все ионы принимают участие в коллигативных процессах, а только их часть, причем она будет тем меньше, чем больше концентрация раствора.

Наблюдаемое на практике значение осмотического давления при соприкосновении через мембрану двух растворов с разными значениями осмотического давления равно их разности. В этом случае раствор с большим осмотическим давлением называется гипертоническим, а с меньшим — гипотоническим. Деление растворов на гипо- и гипертонические является относительным; оно имеет смысл только при сравнении одного раствора с другим.

В растворах, в которых содержится смесь электролитов, а к таким растворам относятся все биологические жидкости, расчет числа кинетически самостоятельных частиц затруднен. В связи с этим в медицине применяются такие понятия, как «осмоляльность» и «осмолярность».

Под осмолярностью (и осмоляльностью) понимают активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембрану. Единицы измерения осмолярности совпадают с единицами измерения молярной концентрации, а осмоляльности — моляльной концентрации. Для разбавленных растворов можно принять,



что числовые значения осмоляльности и осмолярности совпадают. Фактически осмоляльность и осмолярность, определяемые математически как i_{c_m} и i_c соответственно, являются эмпирическими величинами, использование которых позволяет учесть разные по характеру отклонения от закона Рауля, возникающие в случае неидеальных растворов.

Перед решением задач рекомендуется уяснить следующие основные понятия:

- 1) активность, коэффициент активности;
- 2) ионная сила;
- 3) изотонический коэффициент;
- 4) осмолярность, осмоляльность;
- 5) осмос, осмотическое давление; гипо-, гипер- и изотонические

растворы.

Обратить внимание на то, что:

- 1) температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя

$$T_{\text{зам}}(\text{раствор}) = T_{\text{зам}}(\text{растворитель}) - \Delta T_{\text{зам}};$$

- 2) температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя

$$T_{\text{кип}}(\text{раствор}) = T_{\text{кип}}(\text{растворитель}) + \Delta T_{\text{кип}};$$

- 3) при решении задач с участием электролитов используется изотонический коэффициент;

- 4) в выражении для расчета осмотического давления раствора и ионной силы используют молярную концентрацию растворенного вещества, а для расчета $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ — моляльную концентрацию.

Учесть, что:

- 1) криоскопический ($K(S)$) и эбулиоскопический ($\mathcal{E}(S)$) коэффициенты, характеризующие свойства растворителя, приведены в прил. 8;

- 2) единицы измерения величины R : [Дж/(моль · К)];

- 3) изменение температуры по шкале Цельсия (Δt) и термодинамической шкале (ΔT) численно совпадают, т. е. $\Delta T_{\text{кип}} = \Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{зам}} = \Delta t_{\text{зам}}$.

Примеры решения типовых задач

Расчет температуры замерзания раствора неэлектролита с известным количественным составом

Пример 4.1. Вычислите температуру замерзания водного раствора рибозы с массовой долей 2 %.

Решение. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем зависит от концентрации кинетически самостоятельных единиц. Предварительно рассчитаем моляльную концентрацию рибозы в растворе по формуле, приведенной в прил. 1:



$$c_m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = \frac{1000\omega}{[1 - w(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)]} = \frac{1000 \cdot 0,02}{(1 - 0,02) \cdot 150,1} = 0,136 \text{ моль/кг}.$$

Для расчета понижения температуры замерзания раствора рибозы подставим в выражение (4.6) значения вычисленной моляльной концентрации рибозы и криометрического коэффициента воды ($K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$):

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,136 \text{ моль/кг} = 0,253 \text{ К}.$$

Для расчета температуры замерзания раствора $t_{\text{зам}}$ используем выражение (4.7):

$$t_{\text{зам}} = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 0,253 \text{ }^\circ\text{C} = -0,253 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: раствор замерзает при $-0,253 \text{ }^\circ\text{C}$.

Расчет осмотического давления раствора неэлектролита. Установление изотоничности другому раствору

Пример 4.2. Вычислите осмотическое давление раствора глицерина с массовой долей 1 % (плотность 1,0006 г/мл) при 25 °C. Будет ли он изотоничен раствору с осмотическим давлением 500 кПа?

Решение. Предварительно найдем молярную концентрацию глицерина, воспользовавшись прил. 1:

$$c = \frac{1000\omega\rho}{M}.$$

Подставив это выражение в уравнение (4.10), получим:

$$p_{\text{осм}} = \frac{1000\omega\rho RT}{M} = 1000 \text{ мл/л} \cdot 0,01 \cdot 1,0006 \text{ г/мл} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \times \\ \times \frac{298 \text{ К}}{92,1 \text{ г/моль}} = 268 \text{ кПа}.$$

Ответ: 268 кПа; поскольку осмотическое давление раствора глицерина меньше 500 кПа, он будет гипотоничен по отношению ко второму раствору.

Расчет молярной массы неэлектролита по криометрическим и эбулиометрическим данным

Пример 4.3. Вычислите массу рибозы, которую следует растворить в 180 г воды, чтобы получить раствор, кипящий при 100,1 °C.

Решение. Выразим количество вещества рибозы через молярную концентрацию, а затем вычислим ее массу:

$$\nu(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = c_m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)m(\text{H}_2\text{O}) = \Delta T_{\text{кип}}m(\text{H}_2\text{O}) / \Delta(\text{H}_2\text{O}), \\ m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = \frac{\Delta T_{\text{кип}}m(\text{H}_2\text{O})M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)}{\Delta(\text{H}_2\text{O})}.$$



Подставим известные величины в выражение массы растворенного вещества, предварительно выразив $\Delta T_{\text{кип}}$ (4.9) и найдя в справочнике значение эбулиоскопического коэффициента воды:

$$m(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = \frac{(100,1 - 100) \text{ К} \cdot 0,180 \text{ кг} \cdot 150,13 \text{ г/моль}}{0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}} = 5,19 \text{ г}.$$

Ответ: нужно растворить 5,19 г рибозы.

Расчет ионной силы. Расчет активности ионов

Пример 4.4. В качестве плазмозамещающего раствора применяется раствор Рингера — Локка, имеющий пропись:

Натрия хлорид 0,9 г

Калия хлорид 0,02 г

Кальция хлорид 0,02 г

Натрия гидрокарбонат 0,02 г

Глюкоза 0,1 г

Вода для инъекций до 100 мл.

Вычислите ионную силу этого раствора и активность иона натрия.

Решение. Рассчитаем молярные концентрации электролитов по формуле

$$c(X) = m(X)/M(X)V:$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,9 \text{ г}/(58,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}) = 0,154 \text{ моль/л},$$

$$c(\text{KCl}) = 0,02 \text{ г}/(74,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}) = 0,00268 \text{ моль/л},$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,02 \text{ г}/(111 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}) = 0,00180 \text{ моль/л},$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = 0,02 \text{ г}/(84 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}) = 0,00238 \text{ моль/л}.$$

Глюкоза не является электролитом, поэтому не оказывает влияния на ионную силу раствора. Концентрации ионов калия, кальция и гидрокарбонат-ионов численно совпадают с концентрациями электролитов, в состав которых они входят. Суммарную молярную концентрацию хлорид-ионов найдем по выражению:

$$c_{\text{сумм}}(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl}) + c(\text{KCl}) + 2c(\text{CaCl}_2) =$$

$$= 0,154 + 0,00268 + 2 \cdot 0,00180 = 0,160 \text{ моль/л}.$$

Суммарная концентрация ионов натрия равна

$$c_{\text{сумм}}(\text{Na}^+) = c(\text{NaCl}) + c(\text{NaHCO}_3) = 0,154 + 0,00238 = 0,157 \text{ моль/л}.$$

Ионную силу раствора рассчитаем по формуле (4.3) применительно к данной задаче:

$$I = 0,5[c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) + c(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2^2 + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-)] = \\ = 0,5(0,157 + 0,00268 + 0,00180 \cdot 4 + 0,160 + 0,00238) = 0,165 \text{ моль/л}.$$



По значению ионной силы найдем значение коэффициента активности в прил. 9: $[f(\text{Na}^+) = 0,74]$, а затем вычислим активность иона натрия по формуле (4.4):

$$a(\text{Na}^+) = f(\text{Na}^+)c(\text{Na}^+) = 0,74 \cdot 0,156 = 0,115.$$

Ответ: ионная сила равна 0,165 моль/л; активность иона натрия равна 0,115.

Расчет изотонического коэффициента по данным криоскопических и эбулископических исследований

Пример 4.5. Раствор, приготовленный растворением 10,11 г нитрата калия в дистиллированной воде массой 246 г, кипит при 100,4 °С. Вычислите изотонический коэффициент нитрата калия в этом растворе.

Решение. Моляльная концентрация исследуемого раствора равна:

$$c_m = \nu(\text{KNO}_3)/m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{KNO}_3)/M(\text{KNO}_3).$$

Выразив значение i из уравнения (4.12), вычислим

$$i = \Delta T_{\text{кип}}/c\Delta(\text{H}_2\text{O}).$$

Конечное выражение имеет вид

$$\begin{aligned} i &= \frac{[t_{\text{кип}}(\text{раствор}) - t_{\text{кип}}(\text{растворитель})][M(\text{KNO}_3)m(\text{H}_2\text{O})]}{m(\text{KNO}_3)\Delta(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{(100,4 - 100) \text{ К} \cdot 101 \text{ г/моль} \cdot 0,246 \text{ кг}}{10,11 \text{ г} \cdot 0,52 (\text{К} \cdot \text{кг})/\text{моль}} = 1,90. \end{aligned}$$

Ответ: 1,90.

Расчет изотонического коэффициента по известному осмотическому давлению раствора электролита

Пример 4.6. Водный раствор хлорида магния с концентрацией 0,1 моль/л имеет при 298 К осмотическое давление 691 кПа. Вычислите изотонический коэффициент хлорида магния в этом растворе.

Решение. Преобразуем выражение (4.13) к виду $i = p_{\text{осм}}/cRT$.

Подставив известные по условию задачи величины, получим:

$$i = \frac{691 \text{ кПа}}{0,1 \text{ моль/л} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}} = 2,79.$$

Ответ: 2,79.

Расчет осмолярности (осмоляльности) раствора

Пример 4.7. Рассчитайте верхнюю и нижнюю границы осмолярности растительных тканей степных растений. Осмотическое давление в них принимает значения от 810 до 4052 кПа. Температуру принять равной 25 °С.



Решение. Преобразуем выражение $p_{\text{осм}} = icRT$ к виду $c_{\text{осм}} = ic = p_{\text{осм}} / RT$. Подставив в полученное выражение известные по условию задачи величины, получим

$$c_{\text{осм}} = \frac{810 \text{ кПа}}{8,31 (\text{л} \cdot \text{кПа}) / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} = 0,327 \text{ осмоль/л.}$$

Подстановка в аналогичное выражение $p_{\text{осм}} = 4052 \text{ кПа}$ дает результат $c_{\text{осм}} = 1,64 \text{ осмоль/л.}$

Ответ: осмолярность тканей степных растений находится в диапазоне от 0,327 до 1,64 осмоль/л.

Вопросы, упражнения и задачи

4-1. Укажите, какие из перечисленных веществ являются неэлектролитами, слабыми электролитами, сильными электролитами: уксусная кислота, этанол, ацетат натрия, аммиак, хлорид аммония, хлороводород, глицин, глицерин, глюкоза, хлорид серебра, хлорид бария, гидроксид бария, гидроксид магния, азотная кислота.

4-2. Приведите математическое выражение закона разведения Оствальда.

4-3. Объясните, почему растворы слабых электролитов характеризуют величиной степени диссоциации, а растворы сильных электролитов — величиной «кажущейся» степени диссоциации.

4-4. Объясните, почему кажущаяся степень ионизации хлороводорода уменьшается с увеличением концентрации.

4-5. В водный раствор уксусной кислоты добавлена некоторая масса ацетата калия. Изменяются ли при этом (и если изменяются, то как) следующие параметры: а) степень ионизации уксусной кислоты; б) константа ионизации уксусной кислоты; в) концентрация ионов OH^- в растворе?

4-6. В водный раствор аммиака добавлено некоторое количество кристаллического хлорида аммония. Изменяются ли при этом (и если изменяются, то как): а) степень диссоциации аммиака; б) константа диссоциации аммиака; в) концентрация ионов водорода в растворе? Дайте пояснения.

4-7. Что понимают под ионной силой раствора?

4-8. Что называют активностью иона и коэффициентом активности?

4-9. Приведите пример электролита, для которого ионная сила раствора равна молярной концентрации.

4-10. Как связаны между собой молярная концентрация и ионная сила раствора для электролита типа A_2B ?

4-11. Различаются ли между собой коэффициенты активности анионов в растворах электролитов типа A_2B и AB_2 ? Дайте краткие пояснения.

4-12. Различаются ли между собой коэффициенты активности катионов в растворах электролитов типа A_3B и AB_3 ? Дайте краткие пояснения.

4-13. Имеются три раствора с одинаковой молярной концентрацией растворенного вещества: хлорид натрия, иодид алюминия и еще одна соль. Известно, что ионная сила раствора этой соли находится в промежутке значений ионных сил двух других растворов. Приведите два примера солей, удовлетворяющих условию задания.

4-14. Как изменяются значения изотонического коэффициента хлорида натрия и коэффициента активности иона натрия при разбавлении водного раствора, содержащего хлорид натрия?



4-15. Значения изотонического коэффициента некоторых электролитов при разбавлении водного раствора стремится к: а) 2; б) 3; в) 4. Приведите по два примера каждого типа электролитов.

4-16. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: хлорид калия и сульфат магния. Какой из этих растворов имеет большее значение ионной силы? Дайте краткие пояснения.

4-17. Смешали равные объемы растворов NaCl и Na_2SO_4 с равными ионными силами. Какой будет ионная сила нового раствора?

4-18. Смешали равные объемы растворов KCl и K_2SO_4 с равными активностями ионов калия $a(\text{K}^+)$. Какой, по сравнению с исходной, будет активность иона калия в полученном растворе?

4-19. Смешали равные объемы растворов NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с равными концентрациями солей. Какие значения будут иметь в новом растворе активность ионов аммония и ионная сила по сравнению с исходными?

4-20. Сформулируйте закон Рауля и следствия из него.

4-21. В каком из двух растворов глюкозы отклонения от закона Рауля будут больше: с концентрацией 0,1 или 0,2 моль/л? Дайте пояснения.

4-22. В каком случае отклонения от закона Рауля будут больше: в растворе уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/кг или в соляной кислоте с такой же молярной концентрацией хлороводорода? Дайте пояснения.

4-23. Объясните, почему водный раствор мочевины кипит при температуре выше 100°C , а водный раствор этанола — при температуре ниже 100°C .

4-24. Какая вода замерзает при более высокой температуре: только что кипевшая или некипяченая? Дайте пояснения.

4-25. Разбавленные растворы мочевины и глюкозы имеют равные массовые доли растворенного вещества. Какой из двух растворов имеет меньшую величину понижения температуры замерзания? Дайте краткие пояснения.

4-26. Молярная концентрация мочевины в ее бензольном растворе равна молярной концентрации мочевины в ее водном растворе. Какой раствор — водный или бензольный — имеет большее значение величины понижения температуры замерзания? Дайте краткие пояснения.

4-27. Разбавленные растворы сахарозы и глюкозы имеют равные массовые доли воды. Какой из двух растворов кипит при более высокой температуре? Дайте краткие пояснения.

4-28. Как изменится температура кипения раствора глюкозы, если в него добавить: а) воду; б) хлорид натрия? Дайте краткие пояснения.

4-29. Как изменится температура замерзания раствора сахарозы, если в него добавить: а) воду; б) мочевины? Дайте краткие пояснения.

4-30. Разбавленный раствор бромида аммония и разбавленный раствор серной кислоты замерзают при одинаковой температуре. Массовая доля какого вещества — соли или кислоты — больше в растворе? Дайте краткие пояснения.

4-31. Что называют осмосом? Какие существуют методы измерения осмотического давления?

4-32. Какие растворы называют изотоническими, гипертоническими, гипотоническими?

4-33. Как будет меняться во времени осмотическое давление раствора, в котором происходит самопроизвольная полимеризация акриловой кислоты? Дайте краткие пояснения.

4-34. Как будет меняться во времени осмотическое давление раствора, в котором происходит ферментативный гидролиз дипептида? Дайте краткие пояснения.



4-35. Водные растворы мочевины и сахарозы разделены полупроницаемой мембраной. Направленного переноса растворителя через мембрану не происходит. Какой из растворов имеет большее значение массовой доли растворенного вещества?

4-36. Как нужно изменить температуру раствора неэлектролита, чтобы увеличение концентрации этого неэлектролита не вызвало увеличения осмотического давления?

4-37. Через разбавленный раствор уксусной кислоты пропускают хлороводород. Как будут в ходе этого процесса изменяться: а) коэффициент активности ионов водорода; б) осмотическое давление раствора? Дайте краткие пояснения.

4-38. Разбавленный раствор сахарозы и разбавленный раствор сульфата алюминия имеют при одинаковой температуре одинаковое осмотическое давление. Массовая концентрация (в г/л) какого вещества — соли или углевода — больше в растворе? Дайте краткие пояснения.

4-39. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: мочевины и хлорида кальция. Какой из этих растворов имеет большее осмотическое давление (при одинаковой температуре)? Дайте краткие пояснения.

4-40. Что такое плазмолиз и цитолиз? Приведите по одному примеру.

4-41. Что понимают под осмоляльностью и осмолярностью?

4-42. Вычислите степень ионизации гликолевой кислоты с молярной концентрацией, равной 0,1 моль/л.

4-43. Вычислите степень ионизации аммиака в растворе, в котором его массовая доля равна 10 % (плотность раствора 0,96 г/мл).

4-44. Вычислите степень ионизации глюконовой кислоты в растворе, в котором ее массовая доля равна 3 % (плотность раствора 1,01 г/мл).

4-45. Вычислите степень ионизации метиламина в растворе с молярной концентрацией, равной 0,2 моль/л.

4-46. Вычислите степень ионизации уксусной кислоты в растворе, в котором ее массовая доля равна 40 % (плотность 1,05 г/мл).

4-47. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Трисоль», который готовят по прописи:

Натрия хлорид	0,5 г
Калия хлорид	0,1 г
Натрия гидрокарбонат	0,4 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-48. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Ацесоль», который готовят по прописи:

Натрия ацетат	0,2 г
Натрия хлорид	0,5 г
Калия хлорид	0,1 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-49. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Хлосоль», который готовят по прописи:

Натрия ацетат	0,36 г
Натрия хлорид	0,475 г
Калия хлорид	0,15 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-50. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Квартасоль», который готовят по прописи:

Натрия хлорид	0,475 г
Калия хлорид	0,15 г
Натрия ацетат	0,26 г
Натрия гидрокарбонат	0,1 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-51. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Лактасоль», который готовят по прописи:

Натрия хлорид	0,62 г
Калия хлорид	0,03 г
Кальция хлорид безводный	0,016 г
Магния хлорид безводный	0,01 г
Натрия лактат	0,336 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-52. Рассчитайте активность хлорид-ионов в кровезаменителе «Гемодез» следующего состава:

Поливинилпирролидон низкомолекулярный	6,0 г
Натрия хлорид	0,55 г
Калия хлорид	0,042 г
Кальция хлорид	0,05 г
Магния хлорид	0,0005 г
Натрия гидрокарбонат	0,023 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-53. Рассчитайте активность иона калия в плазмозамещающем растворе следующего состава:

Глюкоза безводная	10,0 г
Натрия хлорид	0,5 г
Калия хлорид	0,3 г
Магния сульфат	0,05 г
Кислота глутаминовая	0,1 г
Вода для инъекций	до 100 мл

4-54. Водные растворы сульфата цинка с массовой долей 0,1; 0,25 и 0,5 % применяются в качестве глазных капель как антисептическое и вяжущее. Рассчитайте активность иона цинка в таких растворах. Плотность каждого раствора условно принять равной 1 г/мл.

4-55. Водный раствор сульфата меди с массовой долей 1 % назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе (плотность раствора 1,009 г/мл).

4-56. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2%-ный водный раствор нитрата натрия с плотностью 1,011 г/мл. Вычислите активности ионов в этом растворе.

4-57. К 150 мл раствора гидроксида калия $c(\text{KOH}) = 0,01$ моль/л добавили 200 мл соляной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,15$ моль/л. Вычислите активность ионов гидроксония в получившемся растворе.



4-58. При лечении маниакальных состояний препаратами лития концентрация иона лития в плазме должна быть не ниже 0,6 и не выше 1,6 ммоль/л. Вычислите диапазон активностей иона лития в плазме.

4-59. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора сахарозы с массовой долей, равной 2 %.

4-60. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора глицерина с массовой долей, равной 3 %.

4-61. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора мочевины с массовой долей, равной 5 %.

4-62. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора фруктозы с массовой долей, равной 4 %.

4-63. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора ксилита с массовой долей, равной 4 %.

4-64. Глицерин массой 2,76 г растворили в воде массой 200 г. При какой температуре замерзает этот раствор?

4-65. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что понижение температуры замерзания раствора, содержащего 5 г этого вещества в 500 г воды, равно 0,102 K.

4-66. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что температура замерзания раствора, содержащего 10 г этого вещества в 150 г бензола, равна 2,04 °C.

4-67. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что температура кипения раствора, содержащего 1 г этого вещества в 20 г диоксана, равна 101,9 °C.

4-68. Определите, из какого числа атомов состоит молекула серы, если температура кипения раствора, содержащего серу массой 4,45 г в бензоле массой 50 г, равна 81,091 K.

4-69. Выведите молекулярную формулу эритрозы, имеющей состав $C_n(H_2O)_n$, если известно, что водный раствор, содержащий 10 г эритрозы в 1 кг воды, замерзает при -0,155 °C.

4-70. Выведите молекулярную формулу ксилозы, имеющей состав $C_n(H_2O)_n$, если известно, что водный раствор с массовой долей ксилозы, равной 1,96 %, замерзает при -0,248 °C.

4-71. Выведите молекулярную формулу альтрозы, имеющей состав $C_n(H_2O)_n$, если известно, что понижение температуры замерзания раствора, содержащего 24 г альтрозы в 0,9 кг воды, равно 0,276 K.

4-72. Какую массу сахарозы следует растворить в 250 г воды, чтобы получить раствор, кипящий при 100,2 °C? При какой температуре замерзает этот раствор?

4-73. В какой массе воды нужно растворить 5 г сорбита, чтобы получить раствор, замерзающий при 0,2 °C?

4-74. Вычислите массовую долю водного раствора этиленгликоля, замерзающего при -1 °C.

4-75. Рассчитайте массу мочевины, которую следует растворить в воде в колбе вместимостью 200 мл для того, чтобы получить раствор, изотоничный раствору, содержащему сахарозу массой 4,28 г в растворе объемом 100 мл.

4-76. Вычислите молярную концентрацию раствора глюкозы, изотоничного сыворотке крови.

4-77. Рассчитайте осмотическое давление при 310 K 10%-ного водного раствора маннита с плотностью 1,04 г/мл, применяющийся для понижения внутричерепного давления. Каким является этот раствор (гипо-, гипер-, или изотоническим) по отношению к растворам, имеющим следующие значения осмотического давления: а) 780 кПа (кровь, верхняя граница); б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); в) 258 кПа; г) 3091 кПа; д) 1472 кПа?

4-78. Рассчитайте осмотическое давление при 37 °С 20%-ного водного раствора глюкозы (плотность 1,08 г/мл) для внутривенного введения при отеке легкого. Каким является этот раствор (гипо-, гипер-, или изотоническим) по отношению к растворам, имеющим следующие значения осмотического давления: а) 780 кПа (кровь, верхняя граница); б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); в) 258 кПа; г) 3091 кПа; д) 1472 кПа?

4-79. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 5%-ного водного раствора глюкозы (плотность 1,02 г/мл) для внутривенного введения при кровопотере. Каким является этот раствор (гипо-, гипер-, или изотоническим) по отношению к растворам, имеющим следующие значения осмотического давления: а) 780 кПа (кровь, верхняя граница); б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); в) 258 кПа; г) 3091 кПа; д) 1472 кПа?

4-80. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К раствора фруктозы с молярной концентрацией 0,303 моль/л. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам, имеющим следующие значения осмотического давления: а) 780 кПа (кровь, верхняя граница); б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); в) 258 кПа; г) 3091 кПа; д) 1472 кПа?

4-81. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К водного раствора, содержащего в 0,1 л раствора дезоксирибозы массой 1,34 г. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам, имеющим следующие значения осмотического давления: а) 780 кПа (кровь, верхняя граница); б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); в) 258 кПа; г) 3091 кПа; д) 1472 кПа?

4-82. Опишите поведение эритроцитов при 310 К в растворе сахарозы с массовой долей, равной 8 % (плотность раствора 1,03 г/мл).

4-83. Опишите поведение эритроцитов при 310 К в растворе глюкозы с массовой долей, равной 2 % (плотность раствора 1,006 г/мл).

4-84. Опишите поведение эритроцитов при 310 К в растворе мочевины с молярной концентрацией, равной 0,3 моль/л.

4-85. Водный раствор хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л замерзает при температуре –3,35 °С. Вычислите изотонический коэффициент хлорида натрия в этом растворе. Плотность раствора равна 1,04 г/мл.

4-86. Хлорид цинка массой 1,7 г растворили в 0,25 кг воды, полученный раствор замерзает при –0,24 °С. Вычислите изотонический коэффициент хлорида цинка в этом растворе.

4-87. Температура кипения раствора хлорида калия с молярной концентрацией, равной 1 моль/кг, равна 100,94 °С. Вычислите изотонический коэффициент хлорида калия в этом растворе.

4-88. Гидроксид натрия массой 90 г растворили в 750 мл воды. Приготовленный раствор кипит при 102,65 °С. Вычислите изотонический коэффициент гидроксида натрия в этом растворе.

4-89. Раствор, содержащий уксусную кислоту массой 0,571 г в воде массой 100 г, замерзает при температуре –0,181 °С. Рассчитайте изотонический коэффициент уксусной кислоты в этом растворе.

4-90. Вычислите температуры кипения и замерзания раствора серной кислоты с молярной концентрацией, равной 1,134 моль/кг. Изотонический коэффициент серной кислоты в этом растворе равен 2,61.

4-91. Вычислите температуры кипения и замерзания раствора карбоната натрия с молярной концентрацией 0,025 моль/кг и изотоническим коэффициентом, равным 2,80.

4-92. Опишите поведение эритроцитов в растворе нитрата натрия с массовой долей 1 % (плотность раствора 1,005 г/мл). Изотонический коэффициент равен 1,81. Опыт проводится при 35 °С.



4-93. Водный раствор нитрата калия с концентрацией 0,2 моль/л имеет при 37 °С осмотическое давление 917 кПа. Вычислите изотонический коэффициент нитрата калия в этом растворе.

4-94. В 250 мл раствора содержится хлорид калия массой 1,86 г. При 10 °С осмотическое давление такого раствора равно 437 кПа. Вычислите изотонический коэффициент хлорида калия в этом растворе.

4-95. Плазме крови изотоничен раствор хлорида натрия с массовой долей 0,9 %. Плотность этого раствора равна 1,005 г/мл. Вычислите изотонический коэффициент хлорида натрия в таком растворе.

4-96. Установите, каким является при 37 °С раствор хлорида калия (изо-, гипо- или гипертоническим) с молярной концентрацией, равной 0,01 моль/л (изотонический коэффициент 1,96), по отношению к плазме крови.

4-97. Установите, каким является при 37 °С раствор нитрата кальция (изо-, гипо- или гипертоническим) с молярной концентрацией, равной 0,025 моль/л (изотонический коэффициент 2,60), по отношению к плазме крови.

4-98. Установите, каким является при 37 °С раствор карбоната калия (изо-, гипо- или гипертоническим) с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/л (изотонический коэффициент 2,40), по отношению к плазме крови.

4-99. Осмотическое давление сока сахарной свеклы, полученного методом обратного осмоса с ацетилцеллюлозной мембраной, при 25 °С равно 3500 кПа. Вычислите осмолярность такого раствора.

4-100. Осмотическое давление концентрата кофе при 10 °С равно 2,37 МПа. Вычислите осмолярность раствора.

4-101. Осмотическое давление крови равно в норме 740—780 кПа. Вычислите осмолярность крови.

4-102. Осмотическое давление тканевых жидкостей наземных органов болотных растений находится в пределах 203—1620 кПа при 25 °С. Вычислите осмолярность тканевых жидкостей.

4-103. У человека осмолярность интерстициальной жидкости повышается с 0,3 осмоль/л в корковом веществе до 1,2 осмоль/л в сосочке нефрона. Вычислите, как изменяется при этом осмотическое давление.

4-104. При увеличении дефицита воды в зоне обитания животных имеется тенденция к уменьшению объема выделяемой мочи и увеличению ее концентрации. Осмолярность мочи бобра равна 0,6 осмоль/л, а тушканчика — 9 осмоль/л. Вычислите соответствующие значения осмотического давления. Температуру условно принять равной 25 °С.

4-105. При несахарном диабете выделяются очень большие количества разбавленной мочи, осмолярность которой может снижаться до 0,06 осмоль/л. Вычислите осмотическое давление такой мочи.

4-106. Осмолярность апельсинового сока равна 0,6 осмоль/л. Вычислите его осмотическое давление при 5 °С.

4-107. Морская вода, содержащая 2,5 % солей по массе, замерзает при 1,332 °С. Вычислите осмолярность такой морской воды.

4-108. Понижение температуры замерзания жидкостей пластиножаберных рыб составляет –1,8 °С. Являются ли эти жидкости изотоничными морской воде, имеющей осмолярность 0,914 осмоль/кг?



Глава 5

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

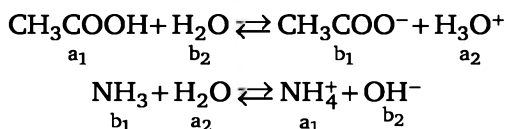
Понятия «кислота» и «основание» чрезвычайно широко используются как в теоретической химии, так и в прикладных областях. Кислотно-основные реакции играют большую роль в жизнедеятельности. Существует несколько теорий, с помощью которых описывают кислотно-основные реакции. Наиболее полно количественно характеризует кислотно-основные реакции протолитическая теория. В соответствии с этой теорией кислотно-основные реакции сопровождаются переносом протона.

Для описания реакций, сопровождающихся изменением кислотно-основных свойств реагирующих веществ, пользуются преимущественно протолитической теорией. В соответствии с положениями протолитической теории кислота — молекула или ион — донор протонов (НВ); основание — молекула или ион — акцептор протонов (В). Молекула и ион (или два иона), отличающиеся по составу на один протон, называются сопряженной кислотно-основной парой. В водных растворах кислот и оснований всегда имеются две сопряженные пары, одну из которых образует растворитель. Равновесия, устанавливающиеся в растворах между кислотами и сопряженными основаниями, называют протолитическими. Понятия «кислота» и «основание» являются относительными, так как одни и те же объекты могут проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от партнера по равновесию.

В дальнейшем любую кислоту будем обозначать «а», а основание — «б». Обозначениям «а», «б» приписывают индекс «1» или «2», при этом у основания и кислоты одной протолитической пары индекс одинаковый. Если одну из протолитических пар образует вода, то ей присваивается индекс «2»; в остальных случаях нумерация произвольная.

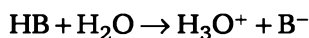
К протолитическим реакциям относятся:

1) процессы ионизации кислот и оснований, например ионизация слабой кислоты (CH_3COOH) и слабого основания (NH_3) в водном растворе



Сила кислот определяется их способностью отдавать протон, а оснований — принимать его. Мерой этой способности служат соответственно константа кислотности K_a и константа основности K_b .

В водном растворе для произвольной кислоты НВ функцию основания выполняет вода:



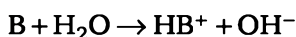
Константа равновесия в этом случае будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{c(\text{B}^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HB})}. \quad (5.1)$$

Величины констант кислотности приведены в прил. 13. Чем больше константа кислотности, тем сильнее кислота. Например, уксусная кислота сильнее, чем фенол, так как

$$\begin{aligned} K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 1,74 \cdot 10^{-5}; \\ K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) &= 1 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

Для произвольного основания В в водном растворе функцию кислоты выполняет вода:



Выражение для константы основности K_b :

$$K_b = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})}. \quad (5.2)$$

Константы кислотности и основности в сопряженной паре для водного раствора связаны между собой:

$$K_a K_b = K_w. \quad (5.3)$$

Следовательно, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот. Так, феноксид-ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ — более сильное основание, чем ацетат-ион CH_3COO^- .

Для удобства расчетов и записи часто пользуются не самими константами, а их показателями, т. е. десятичными логарифмами, взятыми со знаком «минус»: $\text{p}K_a = -\lg K_a$; $\text{p}K_b = -\lg K_b$. Величины $\text{p}K_a$ и $\text{p}K_b$ называют силовыми показателями констант ионизации слабой кислоты и слабого основания соответственно.

Например, $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,76$; $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10$.

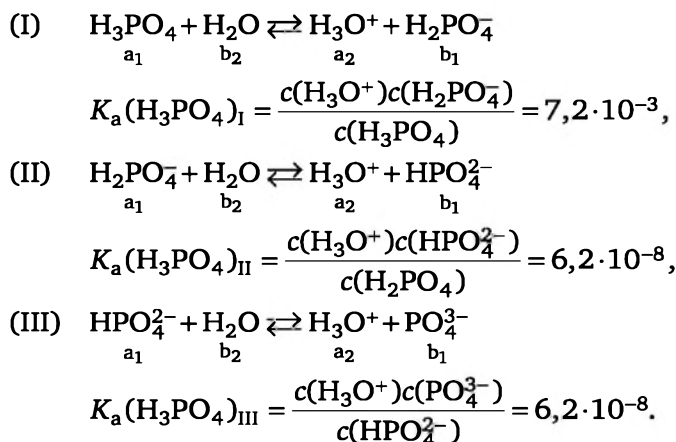
Чем больше величина $\text{p}K_a$, тем слабее кислота.

При 298 К в водном растворе сумма силовых показателей кислоты и основания равна 14:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14. \quad (5.4)$$



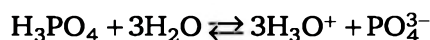
Для многоосновных кислот K_a определяется по каждой ступени ионизации, например, для фосфорной кислоты:



Заметим, что константа кислотности фосфорной кислоты по второй ступени может трактоваться как константа кислотности дигидрофосфат-иона, а константа кислотности по третьей ступени — как константа кислотности гидрофосфат-иона, т. е.

$$K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)_{II} = K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-); K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)_{III} = K_a(\text{HPO}_4^{2-}).$$

Общая константа процесса (I—III)



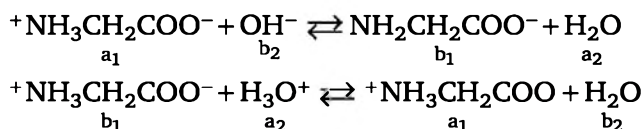
рассчитывается по уравнению (2.14):

$$\begin{aligned}
 K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)_{I-II} &= K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)_I K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)_{II} K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)_{III} = \\
 &= 7,2 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,6 \cdot 10^{-13} = 2,1 \cdot 10^{-22}.
 \end{aligned}$$

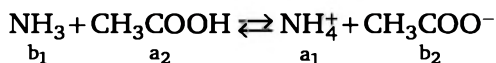
Обратим внимание, что дигидрофосфат-ион в реакции (I) выполняет функцию основания, а в реакции (II) — кислоты. Аналогично гидрофосфат-ион в реакции (II) — основание, а в реакции (III) — кислота.

Частицы, способные к взаимодействию как с кислотами, так и с основаниями, называются амфолитами.

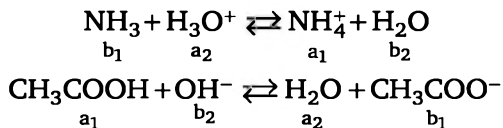
Типичным примером амфолитов являются аминокислоты. На примере глицина:



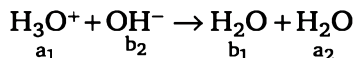
К протолитическим процессам относятся также реакции нейтрализации. Например, между двумя слабыми электролитами (CH_3COOH и NH_3):



сильными и слабыми электролитами



и сильными электролитами (HCl и NaOH)



Выведем выражение для константы равновесия реакции нейтрализации на примере реакции между аммиаком и уксусной кислотой. В соответствии с уравнением (2.12)

$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3)c(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Умножим и числитель, и знаменатель на одну и ту же величину — концентрацию ионов гидроксония:

$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NH}_3)c(\text{CH}_3\text{COOH})c(\text{H}_3\text{O}^+)}.$$

В полученном выражении можно выявить константы кислотности уксусной кислоты и константы кислотности иона аммония:

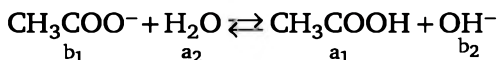
$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)c(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Таким образом, константу равновесия реакции нейтрализации можно выразить не только через равновесные концентрации веществ и ионов, но и через константы кислотности:

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{NH}_4^+)} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{5,75 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^4.$$

В общем случае выражение для константы реакции нейтрализации, как и для любого другого типа протолитического взаимодействия, можно получить, разделив константу кислотности вещества, стоящего в левой части уравнения, на константу кислотности вещества, стоящего в правой части уравнения.

К протолитическим реакциям относится также ионный гидролиз. Из элементарного курса химии известно, что соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, гидролизуются по аниону, в результате чего реакция раствора становится щелочной. Например, в водном растворе солей уксусной кислоты (калия, натрия, кальция, бария) протекает обратимый процесс:

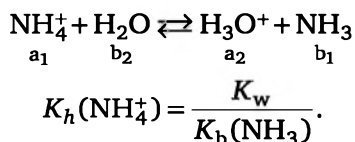


В соответствии с приведенным выше правилом для выражения константы равновесия протолитического процесса константу гидролиза K_h следует записать так:

$$K_h(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Из данного выражения очевидно, что чем слабее кислота, тем полнее протекает гидролиз и, следовательно, более щелочной будет реакция среды. Например, раствор ацетата калия имеет более щелочную реакцию среды, чем раствор формиата калия той же молярной концентрации.

Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, гидролизуются по катиону, в результате чего реакция раствора становится кислой. Например, в водном растворе солей аммония (хлорида, нитрата, сульфата) протекает обратимый процесс:



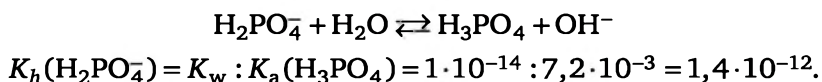
Чем слабее основание, тем полнее протекает гидролиз и, следовательно, более кислой будет реакция среды.

Ионы, образующиеся в результате частичной ионизации полипротонных кислот, могут реагировать с водой двояко. Рассмотрим это на примере дигидрофосфат-иона.

Как уже указывалось, дигидрофосфат-ион способен к кислотной ионизации:



С другой стороны, дигидрофосфат-ион может вступать с водой в реакцию гидролиза:



Сравнение полученных констант ($K_a > K_h$) показывает, что в растворе дигидрофосфата натрия должен преобладать процесс кислотной ионизации, т. е. раствор должен быть кислым, что подтверждается экспериментально.

Обратимся теперь к процессам, протекающим между гидрофосфат-ионом и водой.

Кислотная ионизация: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}; K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,6 \cdot 10^{-13}.$

Гидролиз: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$

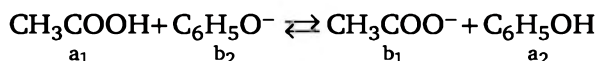
$$K_h(\text{HPO}_4^{2-}) = K_w : K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-14} : 6,2 \cdot 10^{-8} = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$



Поскольку $K_h > K_a$, очевидно, что преобладающим является процесс гидролиза, в результате чего раствор гидрофосфата натрия имеет щелочную реакцию среды.

Все приведенные примеры показывают, что протолитические равновесия смещены в сторону образования более слабых кислот и оснований. Таким образом, протолитическое равновесие можно рассматривать как конкуренцию различных по силе оснований за протон.

Так, более сильные кислоты вытесняют менее сильные электролиты из их солей, например вытеснение фенола из феноксида натрия действием уксусной кислоты:



В соответствии с общим правилом

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1,74 \cdot 10^5.$$

Если в растворе существует несколько кислот, то наиболее сильная кислота подавляет ионизацию слабых кислот. Например, соляная кислота, находящаяся в желудочном соке, подавляет ионизацию уксусной кислоты (поступающей с пищей) или ацетилсалициловой кислоты (лекарственное вещество). Это явление, характерное и для других видов равновесий с участием ионов, получило название эффекта общего иона.

Расчет pH водных растворов кислот, оснований и солей

Для сильных кислот можно считать, что степень их ионизации в разбавленных растворах равна единице, и тогда для одноосновных кислот $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HB})$;

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HB}). \quad (5.5)$$

Для сильных однокислотных оснований в разбавленных растворах $\text{pOH} = -\lg c(\text{B})$, следовательно:

$$\text{pH} = 14 + \lg c(\text{B}). \quad (5.6)$$

При расчете pH растворов слабых кислот и оснований необходимо учитывать степень их ионизации.

Для раствора слабой кислоты:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a c(\text{HB})}, \quad (5.7)$$

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a - \lg c(\text{HB})). \quad (5.8)$$

Для раствора слабого основания:

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c(\text{B})}, \quad (5.9)$$

$$\text{pOH} = 0,5(\text{p}K_b - \lg c(\text{B})) \quad (5.10)$$



или

$$\text{pH} = 14 - 0,5(\text{p}K_b - \lg c(\text{B})). \quad (5.11)$$

Водные растворы солей, образованных только сильными электролитами, имеют pH 7. Водные растворы солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, имеют щелочную среду. Расчет pH раствора соли, гидролизующейся по аниону, проводят по формуле

$$\text{pH} = 7 + 0,5\text{p}K_a + 0,5\lg c(\text{B}^-), \quad (5.12)$$

где $c(\text{B}^-)$ — концентрация аниона, численно равная или кратная концентрации соли.

Водные растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, имеют кислую среду. Расчет pH раствора соли, гидролизующейся по катиону, проводят по формуле

$$\text{pH} = 7 - 0,5\text{p}K_b - 0,5\lg c(\text{HB}^+), \quad (5.13)$$

где $c(\text{HB}^+)$ — концентрация катиона, в том числе и гидратированного иона металла.

Большинство реакций в организме протекает при строго контролируемых значениях pH. Поддержание на заданном уровне кислотно-основного равновесия обеспечивается на молекулярном уровне действием буферных систем.

Буферная система — это равновесная система, способная поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях. Протолитические буферные системы поддерживают постоянство pH при добавлении небольших количеств кислот и оснований. Протолитические буферные системы состоят из слабой кислоты и сопряженного с ней основания (1-й тип, например ацетатная буферная система, состоящая из уксусной кислоты и ацетата щелочного металла) или слабого основания и сопряженной с ним кислоты (2-й тип, например аммиачная буферная система, состоящая из аммиака и соли аммония с сильной кислотой).

Раствор, содержащий одну или несколько буферных систем, называется буферным раствором. Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

1) частичной нейтрализацией слабого электролита сильным: CH_3COOH (избыток) + NaOH ; NH_3 (избыток) + HCl ;

2) смешиванием растворов слабых электролитов с их солями (или двух солей): CH_3COOH и NaCH_3COO ; NH_3 и NH_4Cl ; NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

Буферные растворы имеют две главные количественные характеристики — pH и буферную емкость β . При выборе буферного раствора для проведения анализа или эксперимента руководствуются необходимой величиной pH среды и способностью ее сохранять это значение при внесении кислот или оснований. Если раствор содержит только



одну буферную систему, то для расчета рН и β следует использовать отношение a и сумму с концентраций компонентов буферной системы НВ/В (знаки зарядов частиц НВ и В для разных типов систем разные):

$$a = \frac{c(B)}{c(HB)}; c = c(B) + c(HB).$$

Тогда рН раствора, содержащего буферную систему, определяется уравнением

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(B)}{c(HB)} \quad (5.14)$$

или

$$pH = pK_a + \lg a. \quad (5.15)$$

Для ацетатного буфера $c(B) = c(NaCH_3COO)$; $c(HB) = c(CH_3COOH)$; для аммиачного буфера $c(B) = c(NH_3)$; $c(HB) = c(NH_4Cl)$. Для фосфатного буфера, состоящего из кислых солей фосфорной кислоты, $c(B) = c(HPO_4^{2-})$; $c(HB) = c(H_2PO_4^-)$.

Буферная емкость определяется как производная количества вещества сильной кислоты или щелочи, добавленных к 1 л буферного раствора, по изменению рН:

$$\beta = \pm \frac{dn}{dpH}. \quad (5.16)$$

Понятно, что чем больше количество кислоты или щелочи, вызывающих одно и то же изменение рН, тем больше буферная емкость. Буферная емкость зависит не только от отношения концентраций компонентов буферной системы, но и от их общей концентрации:

$$\beta = 2,303c \frac{a}{(a+1)^2}. \quad (5.17)$$

Буферная емкость максимальна при $a = 1$. При малых значениях a буферная емкость одинакова как при добавлении кислоты, так и щелочи. Практически к тем или иным растворам могут добавляться значительные количества кислоты или щелочи. Тогда буферную емкость следует осмыслить как количество вещества кислоты (емкость по кислоте β_a) или щелочи (емкость по основанию β_b), вызывающее понижение/повышение рН на единицу. Буферные емкости β_a и β_b — не равные друг другу величины, определяемые уравнениями

$$\beta_a = c \frac{9a}{a^2 + 11a + 10}, \quad (5.18)$$

$$\beta_b = c \frac{9a}{10a^2 + 11a + 1}. \quad (5.19)$$

Если a превышает единицу, то β_a еще продолжает возрастать до $a = 3,16$. Если a меньше единицы, то β_b продолжает возрастать до $a = 0,316$. Если величина a меньше 0,1 или больше 10, то величины β , β_a и β_b быстро уменьшаются, и раствор практически утрачивает буферное действие. Этим определяется зона буферного действия. Для растворов неизвестного состава буферные емкости β_a и β_b определяют титрованием, и проводят расчет по формуле

$$B = \frac{c(1/zT)V(T)}{V\Delta pH}, \quad (5.20)$$

где $c(1/zT)$ — молярная концентрация эквивалента титранта (HCl или KOH); $V(T)$ — объем титранта; ΔpH — изменение pH буферного раствора в процессе титрования; V — объем буферного раствора, взятого для анализа.

Буферная емкость будет тем больше, чем больше суммарная концентрация компонентов буферного раствора при постоянном соотношении их концентраций. При одинаковой суммарной концентрации буферная емкость больше у того раствора, у которого соотношение концентраций приближается к единице; максимальная буферная емкость будет при соотношении $c_b/c_a = 1$.

Главными буферными системами организма являются гидрокарбонатная ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$), гемоглобиновая (протонированные и депротонированные формы гемоглобина и оксигемоглобина), прочие белковые системы, действующие преимущественно в плазме, фосфатные системы ($\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-}$, а также включающие и органические фосфаты).

Перед решением задач рекомендуется уяснить следующие основные понятия темы:

- 1) протолитическая теория, гидролиз солей;
- 2) водородный показатель (pH среды);
- 3) степень ионизации, константы ионизации;
- 4) буферные системы и растворы;
- 5) буферная емкость.

Уметь рассчитывать:

- 1) pH водных растворов кислот, оснований, солей;
- 2) pH буферного раствора;
- 3) буферную емкость.

Обратить внимание на то, что:

- 1) при 25°C в кислой среде $\text{pH} < 7$, в щелочной среде $\text{pH} > 7$, в нейтральной среде $\text{pH} = 7$;
- 2) pH величина безразмерная;
- 3) в уравнении для расчета pH буферного раствора под знаком логарифма могут стоять отношения:

$$\frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}}, \frac{v_{\text{осн}}}{v_{\text{кисл}}}, \frac{c_{\text{осн.исх}} \cdot V_{\text{осн.исх}}}{c_{\text{кисл.исх}} \cdot V_{\text{кисл.исх}}}, \frac{m_{\text{осн}} \cdot M_{\text{кисл}}}{M_{\text{осн}} \cdot m_{\text{кисл}}},$$



4) буферную емкость по кислоте определяют по содержанию количества вещества основания буферного раствора, буферную емкость по основанию — по содержанию количества вещества кислоты буферного раствора.

Примеры решения типовых задач

Расчет pH растворов сильных кислот

Пример 5.1. Вычислите pH раствора азотной кислоты концентрации 0,001 моль/л.

Решение. Подставляя значение концентрации из условия задачи в уравнение (5.5), вычисляем:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HNO}_3) = -\lg 0,001 = 3.$$

Ответ: 3.

Расчет pH растворов сильных оснований

Пример 5.2. Вычислите pH раствора гидроксида калия, концентрация которого $c = 0,012$ моль/л.

Решение. Подставляя в уравнение (5.6) известное по условию задачи значение концентрации раствора KOH, находим:

$$\text{pH} = 14 + \lg 0,012 = 14,0 - 1,92 = 12,1.$$

Ответ: 12,1.

Расчет концентрации ионов водорода по значению pH

Пример 5.3. Рассчитайте концентрацию протонов в слезной жидкости, pH 7,4.

Решение. При решении задачи воспользуемся уравнением: $\text{pH} = -\lg c$, отсюда $c = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,4} = 3,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ответ: $3,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Расчет pH раствора с учетом ионной силы

Пример 5.4. Принимая во внимание ионную силу раствора, вычислите pH двух растворов, каждый из которых содержит в 0,5 л по 0,63 г азотной кислоты. Один из растворов содержит также 85 мг нитрата натрия.

Решение. Рассчитаем молярные концентрации электролитов по формуле $c(X) = m(X)/M(X)V$, подставляя известные по условию задачи величины:

$$c(\text{HNO}_3) = 0,63 \text{ г} / 63 \text{ (г/моль)} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaNO}_3) = 0,085 \text{ г} / 85 \text{ (г/моль)} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,002 \text{ моль/л}.$$

Ионную силу раствора рассчитаем по формуле

$$I = 0,5[c(\text{H}^+) \cdot 1^2 + c(\text{NO}_3^-) \cdot (-1)^2] = c = 0,02.$$



Вычислим суммарную концентрацию нитрат-иона:

$$c(\text{NO}_3) = c(\text{NaNO}_3) + c(\text{HNO}_3) = 0,002 + 0,02 = 0,022 \text{ моль/л},$$

$$I = 0,5[c(\text{H}^+) \cdot 1^2 + c(\text{NO}_3^-) \cdot (-1)^2 + c(\text{Na}^+) \cdot 1^2] = c = 0,022.$$

Для разбавленных растворов коэффициент активности рассчитаем по уравнению Дебая — Хюккеля

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I},$$

а активность ионов — по формуле $a = f \cdot c$.

Для раствора азотной кислоты:

$$\lg f = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,02} = -0,07071.$$

Для раствора кислоты и ее соли:

$$\lg f = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,022} = -0,0742.$$

Вычислим значение f и a , учитывая, что рН раствора кислоты и соли определяет только концентрация кислоты.

Для раствора кислоты $f = 10^{-0,07071} = 0,85$; $a = 0,85 \cdot 0,02 = 0,017$.

Для раствора кислоты и соли $f = 10^{-0,0742} = 0,843$; $a = 0,843 \cdot 0,02 = 0,01686$.

Рассчитаем рН раствора сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg a = 2,62.$$

Рассчитаем рН раствора кислоты и соли:

$$\text{pH} = -\lg a = 2,45.$$

Ответ: 2,62; 2,45.

Расчет рН растворов слабых кислот

Пример 5.5. Вычислите рН раствора уксусной кислоты, концентрация которой равна 0,04 моль/л.

Решение. Подставляя в уравнение (5.8) известное по условию задачи значение концентрации CH_3COOH и $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ (см. прил. 13), вычисляем

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (4,76 - \lg 0,04) = 3,08.$$

Ответ: рН = 3,08.

Расчет рН растворов слабых оснований

Пример 5.6. Вычислите рН раствора аммиака $c = 0,0025$ моль/л.

Решение. Величины pK_a и pK_b для протолитической пары связаны соотношением (5.4). Предварительно определив $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 14 -$



– $pK_a(\text{NH}_4^+) = 14 - 9,24 = 4,76$, подставим значение концентрации раствора аммиака в уравнение (5.9) и вычислим pH:

$$\text{pH} = 14 - 0,5(4,76 - \lg 0,0025) = 10,3.$$

Ответ: $\text{pH} = 10,3$.

Расчет pH растворов протолитов, полученных смешением растворов одного и того же вещества

Пример 5.7. Смешали два раствора HCl: 50 мл с концентрацией 0,2 моль/л и 300 мл с концентрацией 0,02 моль/л. Вычислите pH полученного раствора.

Решение. Определим концентрацию полученного раствора:

$$c = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} + 0,02 \text{ моль/л} \cdot 0,3 \text{ л}}{0,35 \text{ л}} = 0,046 \text{ моль/л}.$$

Для расчета pH воспользуемся уравнением (5.5):

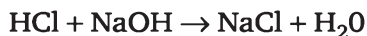
$$\text{pH} = -\lg 0,046 = 1,3.$$

Ответ: $\text{pH} = 1,3$.

Расчет pH растворов протолитов, полученных смешением растворов разных веществ

Пример 5.8. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов растворов $c(\text{HCl}) = 0,015$ моль/л и $c(\text{NaOH}) = 0,03$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение реакции:



По условию задачи раствор кислоты прореагировал полностью. Следовательно, после протекания реакции нейтрализации среда полученного раствора будет щелочной. Определим концентрацию NaOH после завершения реакции. Для определения pH растворов сильных оснований воспользуемся уравнением (5.6).

Концентрация NaOH после реакции равна

$$v/V = \frac{0,03V - 0,015V}{2V} = \frac{0,015V}{2V} = 0,0075 \text{ моль/л}.$$

По уравнению (5.6) определим

$$\text{pH} = 14 + \lg c = 14 + \lg 0,0075 = 11,9.$$

Ответ: $11,9 > 7$.

Расчет pH растворов гидролизующихся солей

Пример 5.9. Вычислите pH раствора NH_4NO_3 с концентрацией 0,1 моль/л.



Решение. NH_4NO_3 — соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

Соли такого типа гидролизуются по катиону:



При решении задачи воспользуемся уравнением:

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b + \lg c(\text{HB}^+)).$$

Предварительно, определив $\text{p}K_b$ (см. прил. 13):

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 9,24 = 4,76,$$

вычислим pH:

$$\text{pH} = 7 - 0,5 \cdot (4,76 + \lg 0,1) = 5,12.$$

Ответ: $\text{pH} = 5,12$.

Расчет степени ионизации

Пример 5.10. Вычислите степень ионизации фенолфталеина в растворе с pH 9,2.

Решение. Степень ионизации индикатора рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

где α — степень ионизации индикатора; $\text{p}K_a$ — показатель константы ионизации индикатора.

Подставляя в уравнение значение pH раствора и $\text{p}K_a$ (фенолфталеина) = 9,37 (см. прил. 12), вычислим α :

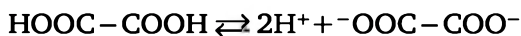
$$9,2 = 9,37 + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

откуда $\alpha = 0,4034$.

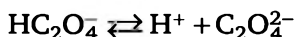
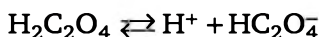
Ответ: 0,4034.

Расчет константы протолитического равновесия.

Пример 5.11. Силовые показатели щавелевой кислоты по первой и второй ступеням равны 1,25 и 4,27 соответственно. Вычислите константу равновесия процесса:



Решение. Запишем процесс диссоциации кислоты по ступеням:



Запишем выражение для константы суммарного процесса:

$$K = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = K_{a1}K_{a2}.$$

Учитывая, что $K_a = 10^{-pK_a}$, вычислим константу равновесия процесса:

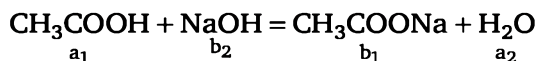
$$K = K_{a1}K_{a2} = 10^{-1,25} \cdot 10^{-4,27} = 3,019 \cdot 10^{-6}.$$

Ответ: $3,019 \cdot 10^{-6}$.

Расчет pH буферных растворов

Пример 5.12. При определении альбумина по реакции с бромкрезоловым зеленым применяют ацетатный буфер. Уксусную кислоту объемом 50 мл смешивают с 13,2 мл раствора гидроксида натрия (концентрация каждого раствора равна 1 моль/л) и объем доводят дистиллированной водой до 1 л. Вычислите pH используемого раствора.

Решение. При смешении двух растворов протекает реакция:



в результате которой образуется ацетатный буферный раствор. Вычислим концентрации компонентов буферного раствора:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{после смеш.}} = \nu / V_{\text{буф. р-ра}} = (50 - 13,2) \text{ ммоль} / 1 \text{ л},$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa})_{\text{после смеш.}} = \nu / V_{\text{буф. р-ра}} = 13,2 \text{ ммоль} / 1 \text{ л} = 13,2 \text{ ммоль/л}.$$

Для расчета pH буферного раствора воспользуемся уравнением (5.13), подставив в него известные значения:

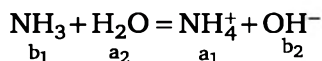
$$\text{pH} = 4,76 + \frac{13,2 \text{ ммоль/л}}{(50 - 13,2) \text{ ммоль/л}} = 4,32.$$

Ответ: pH = 4,32.

Расчет масс веществ для приготовления буферного раствора с заданными параметрами

Пример 5.13. Вычислите массу хлорида аммония, которую следует добавить к раствору аммиака с концентрацией 0,137 моль/л и объемом 2 л, чтобы получить буферный раствор с pH 10,34.

Решение. Запишем протолитическое равновесие:



При решении задачи воспользуемся модифицированным уравнением (5.13):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{NH}_3)M(\text{NH}_4\text{Cl})V}{m(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

($\text{p}K_a$ — см. прил. 13).



Концентрацию NH_4^+ выразим как:

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})V}.$$

Для аммиачного буфера, состоящего из аммиака и хлорида аммония $c_b = c(\text{NH}_3)$; $c_a = c(\text{NH}_4^+)$.

Преобразуем данное выражение:

$$\frac{c(\text{NH}_3)M(\text{NH}_4\text{Cl})V}{m(\text{NH}_4\text{Cl})} = 10^{1,1};$$

$$\frac{c(\text{NH}_3)M(\text{NH}_4\text{Cl})V}{m(\text{NH}_4\text{Cl})} = 12,59.$$

Подставив в полученное выражение известные величины, вычислим m :

$$m = \frac{0,137 \text{ моль/л} \cdot 53,5 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ л}}{12,59} = 1,16.$$

Ответ: $m = 1,16 \text{ г}$.

Расчет массы одного из компонентов буферного раствора с заданными параметрами

Пример 5.14. Имеется 100 мл раствора уксусной кислоты, в котором степень ее диссоциации равна 1,9 %. Вычислите массу ацетата калия, которую следует добавить в этот раствор для получения буферного раствора с pH 4,0.

Решение. Связь между степенью диссоциации и константой диссоциации слабых электролитов описывается уравнением Оствальда:

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

Расчет объемов веществ для приготовления буферного раствора с заданными параметрами $\alpha \ll 1$, величиной α в знаменателе можно пренебречь, так как $1 - \alpha \approx 1$, и уравнение примет более простой вид: $K = \alpha^2 c$. Откуда

$$c = \frac{K}{\alpha^2} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{(0,019)^2} = 0,0482 \text{ моль/л}.$$

Для ацетатного буфера $c_b = c(\text{CH}_3\text{COOK})$; $c_a = c(\text{CH}_3\text{COOH})$. Для расчета массы соли воспользуемся уравнением (5.13), подставив в него известные значения:

$$4,0 = 4,76 + \lg \frac{m(\text{CH}_3\text{COOK})}{0,0482 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 98 \text{ г/моль}},$$

где pK_a — табличная величина (см. прил. 13).



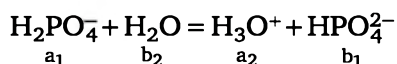
Откуда $m(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,0821 \text{ г.}$

Ответ: $m = 0,0821 \text{ г.}$

Расчет объемов веществ для приготовления буферного раствора с заданными параметрами

Пример 5.15. Вычислите объемы растворов гидрофосфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л и дигидрофосфата натрия с концентрацией 0,15 моль/л для приготовления буферного раствора объемом 1 л с pH 7,0.

Решение. Запишем протолитическое равновесие:



Найдем отношение концентраций солей в буферном растворе, который надо приготовить:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)},$$

где $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ (см. прил. 13). Обозначим объем раствора гидрофосфата натрия через x (л), тогда объем раствора дигидрофосфата натрия $(1 - x)$ (л). Количества веществ этих солей в приготовленном растворе будут равны соответственно $0,1x$ (моль) и $0,15(1 - x)$ (моль).

Поскольку эти количества веществ находятся в одном и том же объеме, отношение концентраций можно заменить отношением количеств веществ:

$$7,0 = 7,21 + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = -0,21;$$

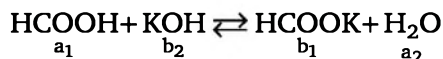
$$\frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 0,617; \frac{0,1x}{0,15(1-x)} = 0,617, \text{ откуда } x = 0,48 \text{ л,}$$

т. е. $V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,48 \text{ л; } V(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,52 \text{ л.}$

Ответ: 480 мл раствора гидрофосфата натрия и 520 мл дигидрофосфата натрия.

Пример 5.16. Какое максимальное и минимальное количество вещества муравьиной кислоты можно добавить к гидроксиду калия массой 5,6 г, чтобы после растворения смеси в воде получился буферный раствор?

Решение. При смешении двух растворов протекает реакция



в результате которой образуется формиатный буферный раствор: $c_b = c(\text{НСООК}); c_a = c(\text{НСООН})$.

Буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает другую не более чем в 10 раз:

$$0,1 < \frac{\nu(\text{НСООК})}{\nu(\text{НСООН})} < 10.$$



Подставим в это неравенство значения количеств веществ компонентов буферного раствора:

$$0,1 < \frac{0,1}{x - 0,1} < 10, \text{ откуда } 0,11 < x < 1,1.$$

Ответ: для получения буферного раствора необходимо минимальное количество муравьиной кислоты 0,11 моль, максимальное — 0,9 моль.

Выявление буферных свойств раствора на основании анализа количеств веществ его компонентов

Пример 5.17. Серия растворов приготовлена смешением двух растворов:

а) гидроксида натрия ($c = 0,1$ моль/л; $V = 10$ мл) и уксусной кислоты ($c = 0,05$ моль/л; $V = 5$ мл);

б) гидроксида натрия ($c = 0,05$ моль/л; $V = 5$ мл) и уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль/л; $V = 10$ мл);

в) ацетата натрия ($c = 0,1$ моль/л; $V = 10$ мл) и соляной кислоты ($c = 0,05$ моль/л; $V = 5$ мл);

г) ацетата натрия ($c = 0,1$ моль/л; $V = 10$ мл) и уксусной кислоты ($c = 0,01$ моль/л; $V = 5$ мл);

д) гидроксида натрия ($c = 0,1$ моль/л; $V = 10$ мл) и ацетата натрия ($c = 0,01$ моль/л; $V = 5$ мл).

Решение. Только компоненты раствора г) могут образовать буферную систему, т. е. протолитическую пару слабая кислота — сопряженное основание. В растворах а) — в) подобные пары могут образоваться в результате обменных реакций. Однако необходимо сделать расчет, так как в избытке может оказаться и слабый электролит (пара образуется), и сильный (пары не образуется). Раствор д) не содержит компоненты, отвечающие данным условиям, и они не могут образоваться в результате реакций. Раствор д) однозначно не обладает буферным действием.

Рассчитаем, какие компоненты останутся после протекания реакции в растворах а) — в). Для этого рассчитаем количества вступающих в реакции веществ:

а) $\nu(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 10 = 1$ ммоль и $\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,05 \cdot 5 = 0,25$ ммоль.

Поскольку кислота прореагирует полностью, то по окончании реакции в растворе останутся NaOH и CH_3COOH ; протолитическая пара не образуется.

б) $\nu(\text{NaOH}) = 0,05 \cdot 5 = 0,25$ ммоль и $\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \cdot 10 = 1$ ммоль.

Поскольку щелочь прореагирует полностью, по окончании реакции в растворе будут CH_3COOH ($1 - 0,25 = 0,75$ ммоль) и CH_3COONa (0,25 ммоль); протолитическая пара образуется.

в) $\nu(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \cdot 10 = 1$ ммоль и $\nu(\text{HCl}) = 0,05 \cdot 5 = 0,25$ ммоль.

Поскольку кислота прореагирует полностью, по окончании реакции в растворе будут CH_3COOH (0,25 ммоль) и CH_3COOH ($1 - 0,25 = 0,75$ ммоль); протолитическая пара образуется.



Для окончательного ответа на вопрос надо выяснить, отвечает ли соотношение компонентов в растворах б) — г) зоне буферного действия:

$$\frac{c_b}{c_a} = \frac{0,25}{0,75} = 0,33; \frac{0,75}{0,25} = 3; \frac{10 \cdot 0,1}{5 \cdot 0,01} = 20.$$

Соотношение компонентов отвечает зоне буферного действия только в растворах б) и в).

Ответ: буферным действием обладают растворы б) и в).

Сравнение буферной емкости растворов

Пример 5.18. Буферные растворы приготовлены смешением растворов.

	Аммиак		Хлорид аммония	
	V, мл	c, моль/л	V, мл	c, моль/л
а)	7,5	0,02	2,5	0,02
б)	15,0	0,01	2,5	0,02
в)	7,5	0,02	5,0	0,01
г)	15,0	0,01	5,0	0,01

Расположите растворы в порядке возрастания их буферной емкости. Ответ подтвердите расчетом.

Решение. Рассчитаем для каждого раствора количества вещества основания (NH_3) и кислоты (NH_4^+).

Раствор	а	б	в	г
$\nu(\text{NH}_3)$, ммоль	$7,5 \cdot 0,02 = 0,15$	$15,0 \cdot 0,01 = 0,15$	$7,5 \cdot 0,02 = 0,15$	$15,0 \cdot 0,01 = 0,15$
$\nu(\text{NH}_4^+)$, ммоль	$2,5 \cdot 0,02 = 0,05$	$2,5 \cdot 0,02 = 0,05$	$5,0 \cdot 0,01 = 0,05$	$5,0 \cdot 0,01 = 0,05$

Приведенные расчеты показывают, что отношения количеств веществ во всех растворах одинаково. Следовательно, этот фактор в данной задаче не может быть использован для ответа на вопрос. Поэтому необходимо рассмотреть влияние другого фактора: суммарной концентрации. Суммарное количество веществ для всех растворов также одинаково: $0,15 + 0,05 = 0,20$ ммоль. Однако это количество вещества находится в разных объемах:

а) $7,5 + 2,5 = 10,0$ мл; б) $15,0 + 2,5 = 17,5$ мл;

в) $7,5 + 5,0 = 12,5$ мл; г) $15,0 + 5,0 = 20,0$ мл.

Чем меньше объем приготовленного буферного раствора, тем больше суммарная концентрация его компонентов и больше буферная емкость.

Ответ: г, б, в, а.



Сравнение буферной емкости растворов

Пример 5.19. Буферные растворы приготовлены смешением раство-
ров.

	Муравьиная кислота		Формиат натрия	
	V, мл	c, моль/л	V, мл	c, моль/л
а)	5,0	0,05	5,0	0,04
б)	7,5	0,02	2,5	0,12
в)	2,5	0,09	7,5	0,03
г)	5,0	0,04	5,0	0,05

Расположите буферные растворы в порядке возрастания их буфер-
ной емкости по кислоте.

Решение. В формиатном буфере, приготовленном смешением рас-
творов муравьиной кислоты и формиата натрия, $c_b = c(\text{HCOONa})$;
 $c_a = c(\text{HCOOH})$. Чем больше количество HCOONa в буферном растворе,
тем больше буферная емкость по кислоте. Рассчитаем количество форми-
ата натрия в каждом буферном растворе:

а) $v(\text{HCOONa}) = cV = 5 \cdot 0,04 = 0,200$ ммоль;

б) $v(\text{HCOONa}) = 2,5 \cdot 0,12 = 0,300$ ммоль;

в) $v(\text{HCOONa}) = 7,5 \cdot 0,03 = 0,225$ ммоль;

г) $v(\text{HCOONa}) = 5,0 \cdot 0,05 = 0,250$ ммоль.

Ответ: а, в, г, б.

Расчет параметра титранта по величине буферной емкости

Пример 5.20. Буферная емкость раствора по кислоте равна
40 ммоль/л. Вычислите, какой объем раствора серной кислоты с моляр-
ной концентрацией 0,2 моль/л можно добавить к 150 мл этого раствора,
чтобы сместить рН не более чем на 0,5 единицы.

Решение. Буферную емкость по кислоте рассчитывают по формуле

$$B = \frac{c(1/z)V(T)}{V_{\text{буф.р-р}}\Delta\text{pH}}.$$

Фактор эквивалентности двухосновной кислоты равен 1/2. Подста-
вив известные величины в это уравнение, вычислим объем раствора
серной кислоты:

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль/л},$$

$$0,04 = \frac{0,4(\text{моль/л}) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{0,15 \text{ л} \cdot 0,5},$$

откуда $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0075 \text{ л} = 7,5 \text{ мл}$.

Ответ: 7,5 мл.



Вопросы, упражнения и задачи

5-1. Приведите определение кислот и оснований, принятых в теории Аррениуса и в протолитической теории. Чем они принципиально отличаются?

5-2. Приведите примеры молекул, катионов и анионов, которые являются в рамках протолитической теории: а) кислотами; б) основаниями.

5-3. Покажите на конкретном примере, почему в рамках протолитической теории деление частиц на кислоты и основания является относительным.

5-4. Приведите уравнение реакции ионизации в водном растворе: а) уксусной кислоты; б) сероводорода; в) фосфорной кислоты. Укажите в каждом случае сопряженные основания. Приведите выражения констант кислотности (для многоосновных кислот по ступеням и общую константу).

5-5. Приведите уравнение реакции ионизации в водном растворе: а) аммиака; б) однокислотного основания в общем виде. Укажите сопряженные кислоты. Приведите выражения констант основности.

5-6. Приведите уравнение реакции автопротолиза воды и константу равновесия этого процесса.

5-7. Как изменяется рН дистиллированной воды при нагревании? Дайте обоснованный ответ.

5-8. Каким будет примерное значение рН растворов с концентрацией: а) $c(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; б) $c(\text{KOH}) = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л? Дайте пояснения.

5-9. Приведите примеры уравнений реакции нейтрализации, протекающей между: а) сильным основанием и сильной кислотой; б) сильным основанием и слабой кислотой; в) слабым основанием и сильной кислотой; г) слабым основанием и слабой кислотой. Укажите в каждом случае протолитические сопряженные пары.

5-10. Приведите примеры уравнений реакций взаимодействия амфолитов с сильными кислотами и основаниями для следующих случаев: а) амфолит находится в молекулярной форме; б) амфолит является катионом; в) амфолит является анионом. Укажите в каждом случае протолитические сопряженные пары.

5-11. Как связаны между собой: а) силовые показатели сопряженных кислот и оснований; б) величины констант кислотности основности в протолитической паре?

5-12. Приведите общую схему и конкретный пример, иллюстрирующие два конкурирующих между собой протолитических процесса.

5-13. Объясните механизм действия одноцветного индикатора с позиций конкуренции протолитических процессов.

5-14. Какой из перечисленных ниже электролитов имеет максимальную, а какой — минимальную степень ионизации, при условии, что каждый из них находится в растворе с концентрацией 0,01 моль/л: а) синильная кислота; б) аммиак; в) уксусная кислота; г) гидрофосфат-ион?

5-15. Расположите приведенные ниже электролиты в порядке увеличения степени ионизации в растворах с равными молярными концентрациями: а) пропионовая кислота; б) фенол; в) метиламин; г) гидрокарбонат-ион.

5-16. В какой последовательности увеличиваются значения рН водных растворов приведенных ниже кислот с одинаковой молярной концентрацией: а) HF ; б) CH_3COOH ; в) HCN ; г) HCl ?

5-17. В какой последовательности уменьшаются значения рН водных растворов приведенных ниже веществ с одинаковой молярной концентрацией: а) аммиак; б) гидроксид натрия; в) хлорид натрия; г) метиламин; д) серная кислота; е) уксусная кислота?

5-18. В какой последовательности увеличивается концентрация ионов водорода в водных растворах приведенных ниже веществ с одинаковой молярной



концентрацией: а) метиламин; б) гидроксид калия; в) бромид натрия; г) азотная кислота; д) дистиллированная вода; е) муравьиная кислота?

5-19. Как влияет присутствие сильной кислоты на ионизацию слабой кислоты?

5-20. Добавление каких электролитов вызывает снижение степени ионизации уксусной кислоты в водном растворе? Приведите два примера (ионы, входящие в состав электролитов, не должны повторяться).

5-21. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: сульфат калия, сульфит калия, сульфид калия, сульфат аммония, сульфит аммония? На одном из примеров покажите подробно причину протекания процесса.

5-22. Водные растворы каких из перечисленных ниже солей имеют кислую реакцию среды в водном растворе: а) сульфид натрия; б) гидрокарбонат натрия; в) гидросульфит натрия; г) сульфат аммония; д) нитрат бария?

5-23. Водные растворы каких из перечисленных ниже солей имеют щелочную реакцию среды в водном растворе: а) гидросульфит натрия; б) сульфит натрия; в) гидрофосфат натрия; г) дигидрофосфат натрия; д) сульфат натрия?

5-24. Какая из трех солей будет подвергаться гидролизу в большей степени (при прочих равных условиях): сульфит натрия, сульфид натрия, карбонат натрия? Ответ поясните.

5-25. Какая из солей будет подвергаться гидролизу в большей степени (при прочих равных условиях): а) цианид калия или ацетат калия; б) хлорид аммония или хлорид алюминия? Ответ поясните.

5-26. В какой последовательности уменьшаются значения рН водных растворов приведенных ниже солей с одинаковой молярной концентрацией: а) нитрит калия; б) нитрат калия; в) нитрат метиламмония; г) ацетат калия?

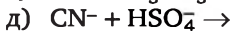
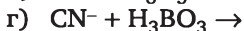
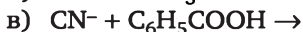
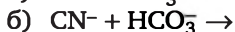
5-27. Укажите, какую реакцию (кислую, нейтральную, щелочную) имеют водные растворы следующих солей: а) цианид аммония; б) ацетат аммония; в) фторид аммония.

5-28. Как, изменяя температуру или концентрацию раствора и вводя те или иные вещества, можно увеличить степень гидролиза хлорида алюминия?

5-29. Как, изменяя температуру или концентрацию раствора и вводя те или иные вещества, можно уменьшить степень гидролиза ацетата натрия?

5-30. Расположите приведенные ниже системы в порядке увеличения в них концентрации ионов гидроксония: а) сыворотка крови; б) желудочный сок; в) раствор хлороводорода с концентрацией 10^{-8} моль/л; г) раствор гидроксида калия с концентрацией 10^{-8} моль/л.

5-31. Какой из перечисленных ниже протолитических процессов характеризуется наибольшим значением константы равновесия:



5-32. Расположите приведенные ниже протолитические реакции в порядке уменьшения величин констант химического равновесия:

а) цианид калия + аскорбиновая кислота;

б) цианид натрия + пропионовая кислота;

в) цианид калия + фенол;

г) цианид калия + муравьиная кислота.

5-33. Дайте определение понятия «буферная система».

5-34. В чем заключается буферное действие? Разберите на примере фосфатного буфера механизм его действия при добавлении небольших количеств HCl и KOH .



5-35. Какие существуют способы приготовления буферных растворов? Приведите три варианта приготовления фосфатного буфера, содержащего дигидрофосфат и гидрофосфат-ионы.

5-36. Какие из перечисленных веществ и в каких сочетаниях можно взять для приготовления буферных растворов: аммиак, уксусная кислота, соляная кислота, гидроксид калия, дигидрофосфат натрия, хлорид натрия, сульфат калия, гидрофосфат калия?

5-37. Приведите примеры буферных систем, имеющих $pH > 7$ и $pH < 7$. Укажите сопряженные протолитические пары.

5-38. Перечислите факторы, от которых зависит pH буферного раствора.

5-39. Расположите приведенные ниже буферные системы с эквимольным соотношением компонентов в порядке увеличения в них концентрации гидроксид-ионов: а) гидрокарбонатная; б) ацетатная; в) аммиачная; г) фосфатная ($H_2PO_4^- / H_2PO_4^{2-}$).

5-40. Величину pH раствора необходимо поддерживать приблизительно 6,5. Какую буферную систему следует для этого выбрать: а) ацетатную; б) фосфатную ($H_2PO_4^- / H_2PO_4^{2-}$); в) аммиачную?

5-41. Укажите диапазон значений pH , который способны поддерживать следующие буферные системы: а) ацетатная; б) аммиачная; в) гидрокарбонатная; г) фосфатная ($H_2PO_4^- / H_2PO_4^{2-}$); д) фосфатная (HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}).

5-42. Укажите тип протолитической системы, существующей в растворе, в котором: а) $v(NH_3) = v(HCl)$; б) $v(NH_3) : v(HCl) = 2$; в) $v(NH_3) : v(HCl) = 0,5$.

5-43. Укажите тип протолитической системы, существующей в растворе, в котором: а) $v(CH_3COOH) : v(NaOH) = 20$; б) $v(CH_3COOH) : v(NaOH) = 2$; в) $v(CH_3COOH) : v(NaOH) = 1$.

5-44. Перечислите буферные системы, функционирующие в плазме крови. Приведите их состав.

5-45. Что называют буферной емкостью раствора? От каких факторов она зависит?

5-46. Как экспериментально определяют буферную емкость?

5-47. Охарактеризуйте буферную емкость систем, функционирующих в живых системах.

5-48. Объясните, почему большинство буферных систем организма имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию.

5-49. Константа автопротолиза воды при $38^\circ C$ равна $10^{-13,6}$. Чему равен pH дистиллированной воды при этой температуре?

5-50. Диапазон изменений концентрации протона $1 \cdot 10^{-7} \div 1,6 \times 10^{-8}$ моль/л отвечает совместимым с жизнью состояниям. Каковы пределы значений pH , отвечающие этому состоянию?

5-51. Среднее значение pH морской воды равно 8,0. Вычислите концентрацию ионов гидроксония, соответствующую этому значению pH .

5-52. Вычислите pH соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,004 моль/л.

5-53. Вычислите pH раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5 ммоль/л.

5-54. Вычислите pH раствора азотной кислоты с массовой долей 1,255 % ($\rho = 1,005$ г/мл).

5-55. Принимая во внимание ионную силу раствора, вычислите pH двух растворов, каждый из которых содержит в 0,25 л по 0,56 г гидроксида калия. Один из растворов содержит также 101 мг нитрата калия.

5-56. Вычислите pH водного раствора смеси хлороводорода и хлорида натрия, в котором концентрация каждого вещества равна 0,05 моль/л (с учетом коэффициента активности).

5-57. Вычислите pH раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,001 моль/л.

5-58. Сравните значения pH растворов муравьиной и пропионовой кислот, в которых молярная концентрация кислоты равна по 0,002 моль/л.

5-59. Чему равно значение pH раствора азотной кислоты с концентрацией 0,002 моль/л? Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, имеющего такое же значение pH?

5-60. Вычислите pH раствора аммиака с молярной концентрацией 0,15 моль/л.

5-61. Вычислите pH раствора гидроксида калия с массовой долей 0,05 % (плотность раствора принять равной 1 г/мл). Чему равна концентрация раствора метиламина, имеющего такое же значение pH?

5-62. В растворе муравьиной кислоты концентрация ионов водорода равна $9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите концентрацию муравьиной кислоты в этом растворе.

5-63. Чему равна концентрация аммиака в растворе, для которого соблюдается равенство $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+)$?

5-64. Какой индикатор серии Михаэлиса можно использовать для точного измерения pH раствора, в котором предполагаемая концентрация ионов гидроксония равна 0,01 моль/л?

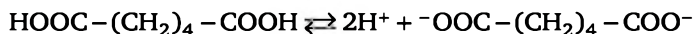
5-65. Можно ли использовать метиловый красный для точного определения pH раствора HNO_3 с приблизительной концентрацией 0,005 моль/л?

5-66. Фенолфталеин добавили в небольшом количестве к раствору, имеющему pH 9,1. Как изменится степень ионизации индикатора при: а) увеличении pH на 0,1 ед.; б) уменьшении pH на 0,1 ед.

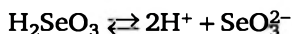
5-67. Вычислите степень ионизации α -динитрофенола и γ -динитрофенола в растворе с pH 4,5. Сравните значения и дайте необходимые пояснения.

5-68. Вычислите pH раствора, в котором степень диссоциации α -динитрофенола равна 60 %.

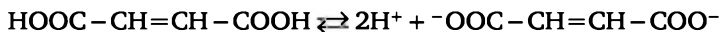
5-69. Константы ионизации адипиновой кислоты по первой и второй ступеням равны $3,9 \cdot 10^{-5}$ и $3,9 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Вычислите константу равновесия процесса



5-70. Силовые показатели селенистой кислоты по первой и второй ступеням равны 1,46 и 7,30 соответственно. Вычислите константу равновесия процесса

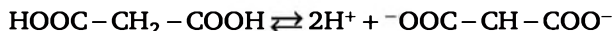


5-71. Константа равновесия процесса



равна $3,9 \cdot 10^{-8}$. Показатель константы ионизации гидрофумарат-иона равен 4,38. Вычислите константу ионизации фумаровой кислоты по первой ступени.

5-72. Константа равновесия процесса



равна $3,9 \cdot 10^{-8}$. Константа ионизации гидромалонат-иона равна $2,1 \cdot 10^{-6}$. Вычислите показатель константы ионизации малоновой кислоты по первой ступени.

5-73. Вычислите константы равновесия взаимодействия в водном растворе между следующими веществами: а) хлоридом аммония и метиламином; б) аммиаком и хлоридом фениламмония; в) аммиаком и хлоридом диэтиламмония; г) фениламином и хлоридом пиридиния. Какие из приведенных реакций являются: 1) обратимыми; 2) протекают в прямом направлении в стандартном состоянии?



5-74. Вычислите константы равновесия взаимодействия в водном растворе между следующими веществами: а) бензойной кислотой и формиатом натрия; б) ацетатом калия и фтороводородом; в) уксусной кислотой и лактатом калия; г) уксусной кислотой и фенолятом натрия. Какие из приведенных реакций не протекают в прямом направлении в стандартном состоянии? Направление каких реакций можно изменить, изменяя концентрации реагирующих веществ?

5-75. Сравните константы равновесия реакций нейтрализации аммиака бензойной и синильной кислотами.

5-76. Соляную кислоту с концентрацией 0,025 моль/л разбавили дистиллированной водой в два раза. Как изменится при этом pH раствора?

5-77. К раствору гидроксида калия объемом 150 мл и с концентрацией 0,25 моль/л добавили 400 мл дистиллированной воды. Вычислите pH получившегося раствора.

5-78. Какой объем воды следует добавить к 500 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л для получения раствора с pH 3,5?

5-79. Какой объем воды следует добавить к 100 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,02 моль/л для получения раствора с pH 10?

5-80. К соляной кислоте объемом 250 мл с концентрацией 0,1 моль/л добавили 40 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите pH получившегося раствора.

5-81. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением раствора KOH с концентрацией 0,02 моль/л и объемом 20 мл с раствором NaOH с концентрацией 0,05 моль/л и объемом 10 мл.

5-82. К соляной кислоте объемом 200 мл с концентрацией 0,15 моль/л добавили 100 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите pH получившегося раствора.

5-83. Раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,15 моль/л разбавили дистиллированной водой вдвое. Как изменится при этом pH раствора?

5-84. Смешали два раствора аммиака: массой 150 г с массовой долей 1,89 % ($\rho = 0,99$ г/мл) и объемом 45 мл с концентрацией 0,15 моль/л. Вычислите pH получившегося раствора.

5-85. Вычислите pH раствора гидросульфата калия с концентрацией 0,01 моль/л.

5-86. Вычислите pH раствора бромид аммония с концентрацией 0,01 моль/л.

5-87. Вычислите pH раствора хлорида метиламмония с концентрацией 0,01 моль/л.

5-88. Вычислите pH раствора ацетата натрия с концентрацией 0,05 моль/л.

5-89. Вычислите pH раствора формиата калия с концентрацией 0,5 моль/л.

5-90. Вычислите концентрацию раствора ацетата натрия, в котором степень гидролиза этой соли равна $1 \cdot 10^{-3}$ %.

5-91. Вычислите концентрацию формиата натрия в растворе с pH 8,0.

5-92. Степень гидролиза сульфита натрия в растворе равна 0,1 %. Вычислите степень ионизации в этом растворе фенолфталеина.

5-93. К раствору азотной кислоты объемом 150 мл с концентрацией 0,1 моль/л добавили раствор аммиака объемом 100 мл с концентрацией 0,15 моль/л. Вычислите pH образовавшегося раствора.

5-94. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов уксусной кислоты $c = 0,15$ моль/л и гидроксида натрия $c = 0,2$ моль/л.

5-95. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов растворов азотной кислоты $c = 0,25$ моль/л и аммиака $c = 0,2$ моль/л.

5-96. Вычислите pH раствора, полученного смешением 5 мл раствора дигидрофосфата натрия с концентрацией 0,2 моль/л и 10 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/л.



5-97. Вычислите pH раствора, полученного смешением 5 мл раствора гидрофосфата натрия с концентрацией 0,2 моль/л и 10 мл соляной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л.

5-98. К раствору, содержащему ацетат натрия, массой 16,4 г добавили 50 мл соляной кислоты с концентрацией хлороводорода 1 моль/л. Объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 1 л. Вычислите pH конечного раствора.

5-99. К раствору, содержащему хлорид аммония массой 5,35 г, добавили 40 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,5 моль/л. Объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 0,5 л. Вычислите pH конечного раствора.

5-100. В пяти колбах содержалось по 10 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. В каждую из этих колб был добавлен раствор гидроксида калия с концентрацией 0,05 моль/л в разных объемах: а) 1 мл; б) 10 мл; в) 15 мл; г) 20 мл; д) 25 мл. Какие из образовавшихся растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетами.

5-101. В пяти колбах содержалось по 20 мл раствора аммиака с концентрацией 0,05 моль/л. В каждую из этих колб добавлена соляная кислота с концентрацией 0,1 моль/л в разных объемах: а) 0,5 мл; б) 5 мл; в) 7,5 мл; г) 10 мл; д) 15 мл. Какие из образовавшихся растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетами.

5-102. Какие из перечисленных растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетом:

раствор NH_3	раствор NH_4Cl
а) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,05$ моль/л, $V = 20$ мл
б) $c = 0,01$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,1$ моль/л, $V = 20$ мл
раствор NH_3	раствор HCl
в) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,05$ моль/л, $V = 15$ мл
г) $c = 0,05$ моль/л, $V = 15$ мл	$c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл

5-103. Какие из перечисленных растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетом:

раствор NaHCOO	раствор HCl
а) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,05$ моль/л, $V = 5$ мл
	раствор HCOOH
б) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,01$ моль/л, $V = 5$ мл
раствор NaOH	
в) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,05$ моль/л, $V = 5$ мл
г) $c = 0,05$ моль/л, $V = 5$ мл	$c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл

5-104. Какие из перечисленных растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетом:

раствор NaOH	раствор CH_3COOH
а) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,05$ моль/л, $V = 20$ мл
раствор NaCH_3COO	раствор CH_3COOH
б) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл	$c = 0,05$ моль/л, $V = 5$ мл
раствор NaOH	раствор CH_3COOH
в) $c = 0,05$ моль/л, $V = 5$ мл	$c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл



раствор NaCH_3COO

г) $c = 0,1$ моль/л, $V = 10$ мл

раствор HCl

$c = 0,01$ моль/л, $V = 5$ мл

5-105. Можно ли приготовить ацетатный буфер с $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л? Дайте обоснованный ответ.

5-106. Концентрация аммиака в буферном растворе равна 0,2 моль/л, а сульфата аммония — 0,05 моль/л. Рассчитайте pH буферного раствора.

5-107. Рассчитайте молярное соотношение компонентов буферной системы, содержащей аммиак и хлорид аммония, имеющей pH 9,80.

5-108. Чему равно соотношение концентраций компонентов ацетатной буферной системы в растворе с концентрацией гидроксид-ионов, равной $1,5 \times 10^{-9}$ моль/л?

5-109. Степень ионизации *m*-нитрофенола в аммиачном буфере равна 86,3 %. Вычислите молярное соотношение компонентов буферного раствора.

5-110. В 500 мл раствора с pH 4,0 находится 5 ммоль одноосновной кислоты и 7 ммоль ее калиевой соли. Вычислите силовой показатель кислоты.

5-111. Во сколько раз масса гидрофосфата калия была больше массы дигидрофосфата натрия, если pH полученного буферного раствора на 0,5 больше силового показателя дигидрофосфат-иона?

5-112. Имеется 150 мл раствора муравьиной кислоты, в котором степень ее диссоциации равна 1 %. Вычислите массу формиата натрия, которую следует добавить в этот раствор для получения буферного раствора с pH 4,0.

5-113. Степень гидролиза формиата калия в растворе равна $2 \cdot 10^{-3}\%$. Какую массу муравьиной кислоты следует добавить к 100 мл этого раствора, чтобы получить буферный раствор, в котором концентрация ионов водорода равна $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

5-114. Раствор уксусной кислоты имеет pH 3, раствор ацетата натрия — pH 9. Вычислите pH раствора, который получится смешением равных объемов этих двух растворов.

5-115. Имеется 250 мл раствора аммиака с pH 11,0. Вычислите, какую массу нитрата аммония следует добавить в этот раствор для получения буферного раствора с pH 9,0.

5-116. Раствор аммиака имеет pH 11, раствор иодида аммония — pH 5. Вычислите pH раствора, который получится смешением равных объемов этих двух растворов.

5-117. Для исследования активности лейцинаминопептидазы в моче и сыворотке крови используют фосфатный буфер с pH 7. В каком соотношении нужно взять массы гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия для приготовления некоторого объема такого раствора?

5-118. При исследовании осмотической стойкости эритроцитов в клинических лабораториях применяют фосфатный буфер, который готовят следующим образом: безводный гидрофосфат натрия массой 27,31 г; дигидрат дигидрофосфата натрия массой 4,86 г и хлорид натрия массой 180 г растворяют в воде, после чего объем раствора доводят до 2 л. Вычислите pH такого буферного раствора.

5-119. При исследовании лактатдегидрогеназы в полиакриламидном геле используют фосфатный буфер с pH 7,4. В каком соотношении нужно смешать растворы гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия с концентрацией по 0,1 моль/л каждый, чтобы получить такой буферный раствор?

5-120. Вычислите объемы растворов формиата натрия с концентрацией 0,2 моль/л и муравьиной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л для приготовления буферного раствора объемом 250 мл с pH 4,25.

5-121. Вычислите объем раствора хлорида аммония с концентрацией 0,2 моль/л и объем раствора аммиака с концентрацией 0,3 моль/л для приготовления буферного раствора объемом 300 мл с pH 9,5.

5-122. Вычислите массу ацетата натрия, которую следует добавить в раствору уксусной кислоты $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,316$ моль и объемом 2 л, чтобы получить буферный раствор с pH 4,87 (изменением объема пренебречь).

5-123. Ацетат натрия массой 16,4 г растворили в дистиллированной воде, объем полученного раствора составил 0,2 л. Уксусную кислоту массой 12 г растворили в дистиллированной воде и объем полученного раствора довели до 0,5 л. В каком объемном соотношении смешали два эти раствора, если образовавшийся буферный раствор имеет pH 4,75?

5-124. Какой максимальный и минимальный объем (н. у.) аммиака можно пропустить через раствор, содержащий 0,71 г хлороводорода в достаточном количестве воды, чтобы в результате этого получился буферный раствор?

5-125. Какое максимальное и минимальное количество вещества гидроксида натрия можно прибавить к 12 г ледяной уксусной кислоты, чтобы после растворения смеси в 1 л воды получился буферный раствор?

5-126. Как изменится pH фосфатного буферного раствора, содержащего 100 мл раствора дигидрофосфата натрия и 300 мл раствора гидрофосфата натрия (концентрации исходных растворов равны по 0,1 моль/л), при добавлении к нему 20 мл раствора NaOH с концентрацией 0,1 моль/л?

5-127. В качестве консерванта пищевых продуктов часто применяется бензоат натрия. Вычислите отношение концентраций бензоат-иона и бензойной кислоты: а) в желудочном содержимом; б) в содержимом кишечника (pH биосред в норме).

5-128. Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

	Гидрофосфат натрия		Дигидрофосфат натрия	
	V, мл	c, моль/л	V, мл	c, моль/л
а)	6	0,1	4	0,1
б)	12	0,05	8	0,05
в)	12	0,05	4	0,1
г)	6	0,1	8	0,05

Расположите буферные растворы в порядке убывания их буферной емкости. Ответ подтвердите расчетом.

5-129. Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

	Гидрофосфат калия		Дигидрофосфат натрия	
	V, мл	c, моль/л	V, мл	c, моль/л
а)	5,0	0,05	5,0	0,04
б)	7,5	0,02	2,5	0,12
в)	2,5	0,09	7,5	0,03
г)	5,0	0,04	5,0	0,05

Расположите буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости по кислоте.



5-130. Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

	Уксусная кислота		Ацетат натрия	
	V, мл	c, моль/л	V, мл	c, моль/л
а)	6,0	0,10	4,0	0,05
б)	5,0	0,08	5,0	0,08
в)	2,0	0,20	8,0	0,05
г)	8,0	0,025	2,0	0,03

Расположите буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости по основанию.

5-131. К 100 мл крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

5-132. Концентрация аммиака в буферном растворе равна 0,2 моль/л, а сульфата аммония — 0,05 моль/л. Рассчитайте буферную емкость этого раствора по кислоте и по основанию. Сравните значения и дайте необходимые пояснения.

5-133. Суммарная концентрация аммиака и бромиды аммония в буферном растворе с рН 9,8 равна 0,2 моль/л. Вычислите буферную емкость раствора по кислоте и основанию. Сравните значения и дайте необходимые пояснения.

5-134. Буферная емкость раствора по основанию равна 45 ммоль/л. Вычислите, какой объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л можно добавить к 250 мл этого раствора, чтобы сместить рН не более чем на 0,3 ед.?

5-135. Буферная емкость раствора по кислоте равна 35 ммоль/л. Вычислите, какой объем раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/л можно добавить к 50 мл этого раствора, чтобы сместить рН не более чем на 0,2 ед.?

5-136. Чему равна буферная емкость раствора по основанию, если при добавлении 1,0 мл 10%-ного раствора NaOH (пл. 1,11 г/мл) к 250 мл этого раствора вызвало изменение рН на 0,4 ед.?

5-137. Чему равна буферная емкость раствора по кислоте, если при добавлении 1,5 мл 10%-ного раствора NaOH (пл. 1,11 г/мл) к 250 г/мл этого раствора вызвало изменение рН на 0,4 ед.?

5-138. Вычислите буферную емкость по кислоте и по основанию раствора, в котором молярная концентрация ацетата натрия равна 0,05 моль/л, а уксусной кислоты — 0,15 моль/л.

5-139. В мерную колбу вместимостью 500 мл поместили раствор аммиака массой 10 г с массовой долей 8,5 % и раствор бромиды аммония массой 30 г с массовой долей 4,9 %, после чего добавили дистиллированную воду до метки. Вычислите буферную емкость полученного раствора по кислоте и по основанию.

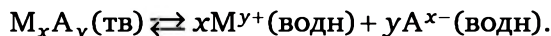


Глава 6

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

При контакте малорастворимого вещества ионного типа (M_xA_y) с водой часть ионов переходит в жидкую фазу и наступает состояние равновесия (кинетическое условие: скорость растворения равна скорости осаждения; термодинамическое условие: $\Delta G = 0$). Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, состоящей из M_xA_y , называют насыщенным относительно M_xA_y .

Процесс можно представить следующим образом:



Константа равновесия этого процесса, называемая константой растворимости K_s , имеет следующий вид:

$$K_s(M_xA_y) \rightleftharpoons a^x(M^{y+})a^y(A^{x-}).$$

(активности твердых веществ, по определению, равны единице). Для разбавленных растворов (а именно такими являются насыщенные растворы малорастворимых электролитов) можно считать, что ионная сила их настолько мала, что коэффициенты активности ионов равны единице и, следовательно, активности ионов равны их концентрациям, т. е. выражение для константы растворимости можно представить следующим образом:

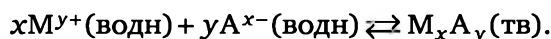
$$K_s(M_xA_y) \rightleftharpoons c^x(M^{y+})c^y(A^{x-}). \quad (6.1)$$

Константы растворимости — справочные величины, табулируются они обычно при 298 К. Пользуясь уравнением (6.1), можно рассчитать равновесную концентрацию ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, например бинарного электролита МА:

$$c(M^+) = c(A^-) = \sqrt{K_s}. \quad (6.2)$$

Равновесную массовую концентрацию вещества в насыщенном растворе называют растворимостью (s).

Константы растворимости используются также для определения условий образования и растворения осадков. Рассмотрим возможность образования осадка M_xA_y в ходе следующей реакции:



Обозначим, как это принято в термодинамике, произведение произвольно выбранных активностей веществ, входящих в выражение константы равновесия, как P_c :

$$P_c = a^x(M^{y+})a^y(A^{x-}).$$

Условием образования в системе осадка является неравенство $P_c > K_s$, т. е. осадок выпадает в том случае, если произведение концентраций ионов, образующих электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше константы растворимости. При $P_c < K_s$ осадок в системе не образуется, если же подобное выражение описывает состояние надосадочной жидкости, то произойдет частичное растворение осадка. При $P_c = K_s$, в системе имеется равновесие (раствор насыщенный). Если в равновесную систему, содержащую в растворе ионы M^{y+} , A^{x-} и твердую фазу M_xA_y , ввести электролит, имеющий в составе либо M^{y+} , либо A^{x-} , то это в соответствии с принципом Ле Шателье приведет к образованию дополнительного количества осадка. Следовательно, присутствие одноименного иона понижает растворимость малорастворимого электролита. Например, если к насыщенному раствору $BaSO_4$ добавить K_2SO_4 , то раствор становится пересыщенным (со временем некоторое количество сульфата бария перейдет в состав твердой фазы).

В реальных системах редко встречаются простые гетерогенные равновесия: присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. Например, в системе присутствуют анионы A^- и B^- , которые с катионом M^+ образуют малорастворимые электролиты. Если электролиты однотипны и имеют примерно одинаковые константы растворимости, то при равных концентрациях A^- и B^- преобладания какого-либо одного процесса (образование MA или MB) не наблюдается. Если соединения различаются константами растворимости, $K_s/(MA) > K_s/(MB)$, то при равных концентрациях A^- и B^- преимущественно будет образовываться менее растворимое соединение (MB). Таким образом, конкуренцию за общий катион выигрывает тот анион, который с этим катионом образует менее растворимое соединение. Аналогично протекают конкурирующие процессы за общий анион.

Пример конкуренции за общий катион. Если в растворе присутствуют в равных концентрациях сульфат- и карбонат-ионы, то при введении в него ионов кальция в осадок переходит в первую очередь карбонат кальция, так как $K_s(CaCO_3) < K_s(CaSO_4)$.

Пример конкуренции за общий анион. При введении фосфат-ионов в раствор, содержащий в равных концентрациях ионы стронция и кальция, в первую очередь образуется твердая фаза, состоящая из фосфата стронция, так как это соединение имеет меньшую константу растворимости.



Многие реакции, сопровождающиеся образованием осадка, используются в качественном анализе для разделения катионов и анионов на аналитические группы и идентификации отдельных ионов.

Перед решением задач рекомендуется выучить основные понятия и разобрать следующие вопросы:

1) растворимость и константа растворимости; их математическое выражение;

2) условия образования и растворения осадков;

3) влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.

Учесть, что в разбавленных растворах (а именно такими являются насыщенные растворы малорастворимых электролитов) ионная сила настолько мала ($I \rightarrow 0$), что значения коэффициентов активностей можно считать равными единице, и в выражении для расчета константы растворимости используют вместо активностей равновесные концентрации ионов.

Обратить внимание на то:

1) в каких объемных соотношениях смешиваются растворы;

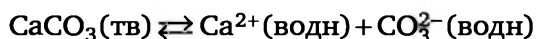
2) что значение константы растворимости определяется стехиометрическим составом малорастворимого электролита.

Примеры решения типовых задач

Расчет массы малорастворимого вещества, находящегося в насыщенном растворе определенного объема

Пример 6.1. Вычислите массу карбоната кальция, находящегося в его насыщенном растворе объемом 2,5 л.

Решение. Карбонат кальция является сильным, но малорастворимым электролитом; в насыщенном растворе устанавливается равновесие:



Обозначим концентрацию ионов кальция в растворе через x , тогда

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{CaCO}_3, \text{водн}) = x.$$

Примем, что ионная сила разбавленного раствора равна нулю; тогда $f(\text{Ca}^{2+}) = f(\text{CO}_3^{2-}) = 1$ и активности ионов можно приравнять концентрациям. Значение константы растворимости карбоната кальция выразим через x :

$$K_s(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) = x^2,$$

откуда

$$c(\text{CaCO}_3, \text{водн}) = c(\text{Ca}^{2+}) = x = \sqrt{K_s(\text{CaCO}_3)}.$$



Константа растворимости равна $3,8 \cdot 10^{-9}$ (см. прил. 14). Масса карбоната кальция, содержащегося в растворе, будет равна:

$$m(\text{CaCO}_3) = V(p-p)M(\text{CaCO}_3)c(\text{CaCO}_3).$$

Подставим в это выражение концентрацию CaCO_3 , выраженную через K_s :

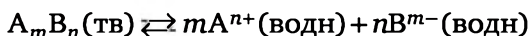
$$\begin{aligned} m(\text{CaCO}_3) &= V(p-p)M(\text{CaCO}_3)\sqrt{K_s(\text{CaCO}_3)} = \\ &= 2,5 \text{ л} \cdot 100 \text{ г/моль} \cdot \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 0,0154 \text{ г}. \end{aligned}$$

Ответ: 0,0154 г.

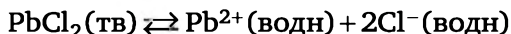
Расчет концентрации малорастворимого вещества, находящегося в насыщенном растворе известного объема

Пример 6.2. Вычислите массовую концентрацию ионов свинца (в граммах на литр) в насыщенном водном растворе хлорида свинца.

Решение. Равновесие между твердой фазой и насыщенным раствором малорастворимого вещества состава A_mB_n описывается уравнением



Для насыщенного раствора хлорида свинца:



Пусть x — концентрация ионов свинца в насыщенном растворе PbCl_2 , тогда $2x$ — концентрация ионов хлорид-ионов. Выразим значение константы растворимости хлорида свинца:

$$K_s(\text{PbCl}_2) = c(\text{Pb}^{2+})c^2(\text{Cl}^-) = x(2x^2) = 4x^3.$$

Значение константы растворимости см. прил. 14. Значение молярной концентрации ионов свинца равно

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{PbCl}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,0159 \text{ моль/л}.$$

Значение массовой концентрации ионов свинца составляет:

$$\gamma = c(\text{Pb}^{2+})M(\text{Pb}^{2+}) = 0,0159 \text{ моль/л} \cdot 207,2 \text{ г/моль} = 3,29 \text{ г/л}.$$

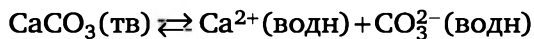
Ответ: 3,29 г/л.

Расчет массы малорастворимого вещества, находящегося в растворе известного объема в присутствии одноименного иона

Пример 6.3. В насыщенный раствор карбоната кальция ввели карбонат натрия до концентрации $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л. Вычислите массу карбоната кальция, находящегося в 2,5 л такого раствора.



Решение. Для насыщенного раствора карбоната кальция характерно равновесие:



Однако при введении сильного электролита, содержащего одноименный ион CO_3^{2-} , концентрация карбонат-иона увеличится по сравнению с равновесной для насыщенного раствора. В силу этого в системе возникнет процесс, направленный в сторону образования твердой фазы карбоната кальция и установятся новые равновесные концентрации:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = c_1(\text{CO}_3^{2-}) + c_2(\text{CO}_3^{2-}).$$

Индексом «1» обозначена концентрация введенного карбонат-иона, а индексом «2» — концентрация карбонат-иона, полученная в результате диссоциации карбоната кальция. Очевидно, что $c_1(\text{CO}_3^{2-}) \gg c_2(\text{CO}_3^{2-})$, поэтому для расчета равновесной концентрации, характерной для нового состояния системы, вторым слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$c(\text{CaCO}_3) = \frac{K_s(\text{CaCO}_3)}{c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}.$$

Рассчитаем массу малорастворимого вещества, подставив известные по условию задачи величины:

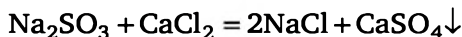
$$\begin{aligned} m(\text{CaCO}_3) &= \frac{K_s(\text{CaCO}_3)VM(\text{CaCO}_3)}{c(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \\ &= \frac{3,8 \cdot 10^{-9} \cdot 2,5 \text{ л} \cdot 100 \text{ г/моль}}{0,1 \text{ г/моль}} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ г}. \end{aligned}$$

Ответ: $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ г}$.

Расчет массы вещества, необходимого для выпадения осадка

Пример 6.4. Вычислите массу хлорида кальция, которую следует добавить к водному раствору сульфита натрия с концентрацией 0,001 моль/л объемом 100 мл для образования осадка.

Решение. Запишем уравнение реакции:



Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие: $\Pi_c > K_s$ или $c(\text{Ca}^{2+})c(\text{SO}_3^{2-}) > K_s(\text{CaSO}_4)$, откуда

$$c(\text{Ca}^{2+}) > \frac{K_s(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_3^{2-})}.$$

Значение $K_s(\text{CaSO}_4)$ равно $3,2 \cdot 10^{-7}$ (см. прил. 14). Подставляя известные по условию задачи величины и значение $K_s(\text{CaSO}_4)$, находим массу



хлорида кальция, которую надо добавить к водному раствору сульфата натрия:

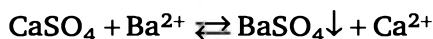
$$m = c(\text{CaCl}_2)V(\text{Na}_2\text{SO}_3)M(\text{CaCl}_2) = \frac{K_s(\text{CaSO}_3)V(\text{Na}_2\text{SO}_3)M(\text{CaCl}_2)}{c(\text{Na}_2\text{SO}_3)} = \\ = \frac{3,2 \cdot 10^{-7} \cdot 111 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}}{0,001 \text{ моль/л}} = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Ответ: $3,55 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$

Выяснение возможности выпадения осадка

Пример 6.5. Какой концентрации ионов бария следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора сульфата кальция выпал осадок сульфата бария?

Решение. Запишем уравнение реакции:



Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие: $\Pi_c > K_s$ или $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s(\text{BaSO}_4)$.

Свободные сульфат-ионы, которые при взаимодействии с ионами бария могут образовывать осадок, дает насыщенный раствор сульфата кальция. Следовательно, концентрацию свободных сульфат-ионов находим аналогично тому, как в примере 6.1: $c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}$.

Тогда термодинамическое условие выпадения осадка принимает вид: $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} > K_s(\text{BaSO}_4)$, откуда

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_s(\text{BaSO}_4)}{\sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}}.$$

Значения $K_s(\text{CaSO}_4)$ и $K_s(\text{BaSO}_4)$ равны $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,1 \cdot 10^{-10}$ соответственно (см. прил. 14). Подставляя значение этих величин в полученное выражение, вычислим концентрацию ионов бария:

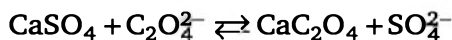
$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Ответ: $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$

Выяснение возможности выпадения осадка при сливании растворов известных концентраций

Пример 6.6. Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

Решение. Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок оксалата кальция:



Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие: $\Pi_c > K_s$ или $c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)$.

Концентрация оксалат-ионов известна по условию задачи. Свободные ионы кальция, которые при взаимодействии с оксалат-ионами могут образовывать осадок, дает насыщенный раствор сульфата кальция. Следовательно, концентрацию свободных ионов кальция находим аналогично тому, как в примере 6.1:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}.$$

Следует учесть объемные соотношения смешиваемых растворов, так как при смешении растворов концентрация ионов меняется. При смешении исходных растворов концентрация ионов кальция уменьшается в три раза, а концентрация оксалат-ионов — в 1,5 раза. Тогда выражение для Π_c принимает вид

$$\frac{\sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}}{3} \cdot \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{1,5}.$$

Вычислим Π_c , подставляя значение $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ (см. прил. 14) и концентрацию оксалат-ионов, численно равную концентрации оксалата натрия:

$$\frac{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}}}{3} \cdot \frac{0,1}{1,5} = 1,1 \cdot 10^{-4}.$$

Сравним полученное значение Π_c с табличным значением $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9} : 1,1 \cdot 10^{-4} > 2,3 \cdot 10^{-9}$, т. е. соблюдается условие $\Pi_c > K_s$, а это означает, что осадок должен образоваться.

Ответ: осадок образуется.

Расчет растворимости малорастворимого вещества, находящегося в насыщенном растворе известной концентрации

Пример 6.7. Вычислите растворимость (в г/л) оксалата кальция в растворе оксалата аммония с концентрацией 0,02 моль/л.

Решение. Выразим растворимость соли состава A_mB_n :

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^n n^m}}.$$

Для бинарного электролита CaC_2O_4 растворимость соли равна

$$s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \frac{\sqrt{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}}{1^2 \cdot 1^2} = \sqrt{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}.$$

Присутствие электролита $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащего одноименный ион ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), понижает растворимость соли:

$$s' = \frac{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{c(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$



$$\gamma = s'M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 128,1 \text{ г/моль} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$$

Ответ: $1,47 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$

Расчет константы совмещенного гетерогенного равновесия

Пример 6.8. Вычислите константу равновесия взаимодействия в водном растворе между сульфатом стронция и хлоридом бария.

Решение. Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок сульфата бария, в ионном виде:



Запишем выражение для константы равновесия этого процесса:

$$K = \frac{c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{Ba}^{2+})}.$$

Концентрации твердых веществ, как известно, в выражение константы гетерогенного процесса не входят, так как они приравниваются к единице. Умножим и числитель, и знаменатель на $c(\text{SO}_4^{2-})$:

$$K = \frac{c(\text{Sr}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})c(\text{Ba}^{2+})} = K \frac{K_s(\text{SrSO}_4)}{K_s(\text{BaSO}_4)}.$$

Таким образом, константа совмещенного гетерогенного процесса имеет такой же вид, как и константа совмещенного протолитического процесса. Константа совмещенного гетерогенного равновесия численно равна дроби, в числитель которой записывается константа растворимости вещества, стоящего в левой части уравнения, а в знаменатель — константа растворимости вещества, находящегося в правой части уравнения.

Теперь можно рассчитать значение константы совмещенного равновесия, подставив справочные значения констант растворимости:

$$K = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 2,91 \cdot 10^3.$$

Ответ: константа равновесия равна $2,91 \cdot 10^3$.

Вопросы, упражнения и задачи

6-1. Укажите термодинамические и кинетические условия равновесия в системе твердое вещество ионного типа — водный раствор этого вещества.

6-2. Приведите выражения констант растворимости для следующих малорастворимых солей: дигидрофосфат кальция, гидрофосфат кальция, фосфат кальция, гидроксидфосфат кальция.

6-3. Покажите, как можно рассчитать равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита типа M_xA_y .



6-4. Как влияет присутствие одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита?

6-5. Приведите общую схему и конкретный пример, иллюстрирующие два конкурирующих между собой гетерогенных процесса.

6-6. Добавление каких веществ в насыщенный водный раствор сульфата кальция вызовет образование осадка? Приведите примеры двух электролитов (все ионы разные) и одного неэлектролита.

6-7. К насыщенному водному раствору сульфата стронция добавили: а) раствор нитрата кальция; б) раствор нитрата бария. Опишите возможные изменения в обоих случаях.

6-8. К насыщенному водному раствору бромида серебра добавили: а) раствор хлорида натрия; б) раствор иодида калия. Опишите возможные изменения в обоих случаях.

6-9. К раствору, содержащему ионы кальция и стронция в равных концентрациях, прибавляют по каплям раствор сульфата натрия. Какой из осадков образуется в первую очередь?

6-10. К раствору, содержащему сульфат-, сульфит-, карбонат- и оксалат-ионы в равных концентрациях, добавляют по каплям раствор нитрата кальция. Какой из осадков образуется в первую, а какой — в последнюю очередь? Объясните, почему.

6-11. В растворе имеются фосфат- и хлорид-ионы. При введении какого катиона в системе будут наблюдаться: а) изолированное гетерогенное равновесие; б) совмещенное гетерогенное равновесие?

6-12. В растворе имеются ионы магния и кальция. При введении какого аниона в системе будет наблюдаться: а) изолированное гетерогенное равновесие; б) совмещенное гетерогенное равновесие? Какой из двух конкурирующих процессов будет преобладать (в случае б))?

6-13. Известно, что обменные реакции протекают практически мгновенно. Объясните, почему процесс осаждения в большинстве случаев протекает гораздо медленнее.

6-14. Раствор хлорида натрия в этаноле находится в равновесии с твердой фазой NaCl. Какие изменения будут происходить в системе: а) при добавлении воды; б) при добавлении ацетона; в) при нагревании; г) при охлаждении? Дайте пояснения.

6-15. В результате каких реакций образуется основное неорганическое вещество костной ткани — гидроксидфосфат кальция?

6-16. Объясните, как в живых системах функционирует кальциевый буфер.

6-17. Покажите на конкретном примере проявление изоморфизма в живых системах.

6-18. Приведите примеры гетерогенных процессов, протекающих в живых системах при патологии.

6-19. Объясните, почему радионуклид стронция-90 легко включается в состав костной ткани. Чем опасно замещение части ионов кальция на ионы стронция-90 для организма?

6-20. Концентрация ионов серебра в насыщенном растворе селенита серебра Ag_2SeO_3 равна $6,26 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

6-21. Молярная концентрация гексацианоферрат(II)-ионов в насыщенном растворе гексацианоферрата(II) бария равна 1,96 ммоль/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

6-22. В 1 л насыщенного раствора иодата серебра AgIO_3 содержится 0,173 ммоль ионов серебра. Такое же количество ионов серебра содержится



в насыщенном растворе хлората серебра AgClO_3 объемом 0,772 мл. Вычислите константы растворимости обеих солей.

6-23. Массовая концентрация молибдата в насыщенном растворе молибдата бария BaMoO_4 равна 19,2 мг/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

6-24. Иод массой 1 г находится в насыщенном растворе периодата натрия (NaIO_4) объемом 144 мл. Вычислите константу растворимости этой соли.

6-25. При 55 °С в воде массой 100 г растворяется сульфат кальция массой 0,201 г. Приняв, что насыщенный раствор сульфата кальция имеет плотность 1 г/мл, рассчитайте константу растворимости этой соли при 55 °С.

6-26. Растворимость оксалата никеля(II) равна 3 мг/л. Вычислите константу растворимости этого соединения.

6-27. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемом 500 мл.

6-28. Вычислите массу золота, находящегося в виде ионов в насыщенном водном растворе хлорида золота(I) объемом 150 мл.

6-29. Вычислите массовую концентрацию ионов таллия (в граммах на литр) в насыщенном водном растворе оксалата таллия(I).

6-30. Вычислите массу карбоната магния, находящуюся в 750 мл его насыщенного раствора.

6-31. Вычислите массу кальция, находящегося в виде ионов в насыщенном растворе оксалата кальция объемом 350 мл.

6-32. Вычислите массу сульфата стронция, которая находится в его насыщенном растворе объемом 700 мл.

6-33. Вычислите массу таллия, находящегося в виде ионов в насыщенном растворе бромиды таллия(I) объемом 650 мл.

6-34. Предельно допустимая концентрация ионов свинца в промышленных сточных водах равна 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли необходимая степень очистки сточных вод от свинца осаждением: а) сульфата; б) карбоната.

6-35. Токсичность ионов бария проявляется при концентрации выше 4 мг/л. Докажите, что сульфат бария можно использовать как рентгеноконтрастное средство при исследовании желудочно-кишечного тракта.

6-36. В каком объеме насыщенного раствора фосфата серебра находится ионное серебро массой 0,2 мг?

6-37. В каком объеме насыщенного раствора бромиды серебра находится ионное серебро массой 0,001 г?

6-38. В каком объеме насыщенного раствора иодида таллия(I) находятся ионы таллия массой 0,1 мг?

6-39. Молярная концентрация ионов Mn^{2+} в насыщенном растворе оксалата марганца в 112 раз больше концентрации ионов Ni^{2+} в насыщенном растворе оксалата никеля. Вычислите, во сколько раз константа растворимости оксалата никеля меньше константы растворимости оксалата марганца.

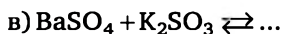
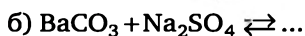
6-40. Константа растворимости периодата калия KIO_4 равна $8,3 \cdot 10^{-4}$. Молярная концентрация ионов калия в насыщенном растворе перхлората калия KClO_4 в 3,64 раза больше концентрации ионов калия в насыщенном растворе периодата калия. Вычислите константу растворимости перхлората калия.

6-41. Масса бромата серебра AgBrO_3 , содержащаяся в 1 л его насыщенного раствора, больше массы бромиды серебра, содержащегося в 1 л насыщенного раствора этой соли, в $1,28 \cdot 10^4$ раза. Вычислите константу растворимости бромата серебра.

6-42. Объемы насыщенных растворов хлората серебра AgClO_3 и хлорита серебра AgClO_2 , содержащие одинаковую массу ионов серебра, относятся как 15,9 : 1. Вычислите отношение констант растворимости этих солей.

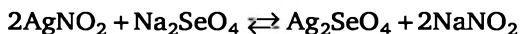


6-43. Вычислите константы равновесия взаимодействия в водном растворе между следующими веществами:



Какие из приведенных реакций являются обратимыми? Какие из них протекают в прямом направлении в стандартном состоянии?

6-44. Константа равновесия реакции



равна 0,457. Вычислите константу растворимости селената серебра, воспользовавшись справочной величиной константы растворимости нитрита серебра.

6-45. Оксалат стронция контактирует с раствором оксалата аммония с концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите массу оксалата стронция, находящегося в таком растворе объемом 0,3 л.

6-46. Твердый карбонат свинца контактирует с раствором карбоната натрия с концентрацией 0,001 моль/л. Вычислите массу свинца, находящегося в виде ионов в таком растворе объемом 250 мл.

6-47. Раствор сульфата натрия с концентрацией 0,01 моль/л находится в контакте с осадком сульфата кальция. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в жидкости над осадком. Вычислите массу кальция, находящегося в виде ионов в 0,5 л этой жидкости.

6-48. Раствор карбоната калия с концентрацией 0,001 моль/л находится в контакте с осадком карбоната кальция. Чему равна концентрация ионов кальция в жидкости над осадком? Вычислите массу кальция, находящегося в ионном виде в 1 л такой жидкости.

6-49. Вычислите, во сколько раз растворимость сульфата стронция в дистиллированной воде больше его растворимости в растворе сульфата калия с концентрацией 0,3 моль/л.

6-50. Вычислите массу свинца, находящегося в виде ионов в растворе, содержащем сульфат натрия в концентрации 1 моль/л и контактирующем с твердым сульфатом свинца.

6-51. Во сколько раз растворимость оксалата кальция в дистиллированной воде больше, чем в растворе хлорида кальция с концентрацией 0,001 моль/л?

6-52. В двух колбах находилось по 50 мл раствора карбоната натрия. В одну из колб добавили 100 мл раствора хлорида кальция, а в другую — 100 мл раствора хлорида бария. Концентрация всех растворов равнялась 0,1 ммоль/л. Объясните и подтвердите расчетами, почему в одном случае осадок образовался, а в другом — нет.

6-53. Смешали два раствора: хлорида кальция и карбоната натрия, концентрация каждого раствора была равна 0,001 моль/л. Объемы смешиваемых растворов были равны между собой. Образуется ли осадок?

6-54. Насыщенный раствор карбоната кальция смешали с равным объемом раствора сульфата аммония с концентрацией 0,01 моль/л. Образуется ли осадок?

6-55. Какую массу иодида натрия нужно добавить к 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра для того, чтобы начал выпадать осадок?

6-56. Смешали равные объемы двух растворов: ацетата свинца и оксалата натрия. Концентрации обоих растворов равнялись по 0,001 моль/л. Образуется ли осадок?

6-57. Раствор ацетата кальция приготовили смешением соли массой 1 г с водой объемом 350 мл. Этот раствор смешали с раствором сульфата натрия



с концентрацией 0,025 ммоль/л, причем объемы смешиваемых растворов были равны между собой. Образуется ли в этих условиях осадок?

6-58. Смешали равные объемы насыщенного раствора сульфата кальция и раствора оксалата аммония с концентрацией 0,2 моль/л. Образуется ли осадок?

6-59. Смешали 2%-ный раствор сульфида кальция (плотность раствора равна 1,02 г/мл) объемом 100 мл и 5%-ный раствор нитрата свинца(II) (плотность раствора равна 1,04 г/мл) объемом 150 мл. Выпадает ли осадок?

6-60. Какой концентрации ионов таллия следует достичь, чтобы из раствора хлорида натрия с концентрацией 0,005 моль/л выпал осадок хлорида таллия(I)?

6-61. Какой концентрации ионов таллия следует достичь, чтобы из раствора бромид калия с концентрацией 0,001 моль/л выпал осадок бромида таллия(I)?

6-62. В насыщенном растворе хлорида таллия(I) объемом 100 мл растворили бромид калия массой 1 мг. Образуется ли при этом осадок? Ответ подтвердите расчетом.

6-63. Концентрация хлорид-ионов в цереброспинальной жидкости человека равна 124 ммоль/л. Выпадает ли осадок хлорид серебра, если к образцу объемом 1,5 мл добавить раствор нитрата серебра объемом 0,15 мл с концентрацией 0,001 моль/л?

6-64. Раствор тиоцианата аммония приготовлен растворением 0,76 г в дистиллированной воде (объем раствора 500 мл). Образуется ли осадок при смешивании этого раствора с 1%-ным раствором нитрата серебра (пл. 1 г/мл) в равном соотношении по объему?

6-65. Какой концентрации карбонат-иона следует достичь для образования осадка из раствора нитрата кальция с концентрацией 0,5 моль/л?

6-66. Какой концентрации сульфат-иона следует достичь, чтобы из раствора нитрата стронция с концентрацией 0,2 моль/л выпал осадок?

6-67. Вычислите массу нитрата свинца, которую надо добавить к водному раствору карбоната натрия с концентрацией 0,01 моль/л объемом 200 мл для образования осадка.

6-68. Какой концентрации сульфат-иона следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора сульфита бария выпал осадок сульфата бария?

6-69. Какой концентрации иодид-ионов следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора хлорида серебра выпал осадок иодида серебра?

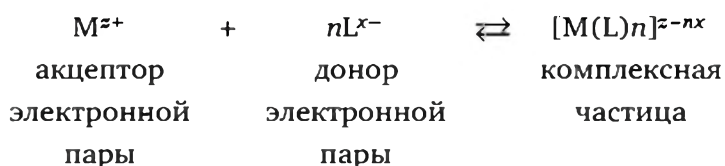
6-70. При приеме препаратов йода иодид-ионы выделяются слезными железами. Для лечения острого конъюнктивита используется 2%-ный раствор нитрата серебра (пл. 1 г/мл). Вычислите концентрацию иодид-ионов, при которой возникает опасность образования кристаллов иодида серебра (прижигающее действие).



Глава 7.

ЛИГАНДООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

В ходе реакций замещения лигандов (реакций комплексообразования) происходит перенос электронной пары, т. е. образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



Комплексные соединения состоят из сложных молекулярных частиц, образованных центральным атомом и лигандами — заряженными или незаряженными частицами, донорами неподеленных электронных пар. Лиганды могут быть как нейтральными частицами, т. е. для них $x = 0$ (молекулы воды, аммиака, аминов и др.), так и анионами ($x < 0$; гидроксид-, цианид-, галогенид-ионы и др.). Если в составе лиганда находится один донорный атом, т. е. атом, способный предоставить для образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму неподеленную пару электронов, то такой лиганд называется монодентатным. Все перечисленные выше лиганды являются монодентатными. Бидентатные лиганды имеют в своем составе два донорных атома, например этандиамин $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (два атома азота). Дентатность лиганда определяется числом донорных атомов, доступных для координации (некоторые донорные атомы в лиганде могут быть экранированы близко расположенными атомами и не принимать участия в комплексообразовании из-за пространственных препятствий). Координационное число (к. ч.) характеризует суммарное число связей центрального атома (иона) с донорными атомами лиганда (лигандов). Центральный атом и связанные с ним лиганды образуют внутреннюю координационную сферу (в формулах ее заключают в квадратные скобки). В том случае, если заряд внутренней координационной сферы $[M(L)_n]^{z-nx}$ больше нуля, т. е. $z - nx > 0$, комплексная частица представляет собой комплексный катион. Ионы, компенсирующие заряд внутренней координационной сферы, находятся во внешней координационной сфере. Например, в хлориде диамминсеребра(I) $[Ag(NH_3)_2]Cl$ имеется комплексный



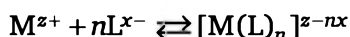
катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а внешняя координационная сфера представлена хлорид-ионом. В том случае, если заряд внутренней координационной сферы $[\text{M}(\text{L})_n]^{z-nx}$ меньше нуля, т. е. $z - nx < 0$, комплексная частица представляет собой анион. В составе гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имеется комплексный анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а внешняя координационная сфера представлена ионами калия. Комплексные соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются комплексными электролитами. Диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью, например:



У комплексных неэлектролитов ($z - nx = 0$) внешняя координационная сфера отсутствует. Пример комплексного неэлектролита — дихлордиамминплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Диссоциация комплексной частицы по внутренней координационной сфере протекает всегда частично; чем в меньшей степени это происходит, тем прочнее комплекс. Количественно прочность (устойчивость) комплекса характеризуется константой устойчивости.

Для представленной выше в общем виде реакции комплексообразования



константа устойчивости β принимает следующий вид:

$$\beta = \frac{\tilde{c}([\text{ML}_n]^{z-nx})}{\tilde{c}(\text{M}^{z+})\tilde{c}^n(\text{L}^{x-})}. \quad (7.1)$$

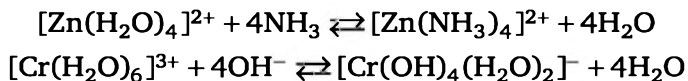
Комплексные частицы, имеющие в составе несколько лигандов, диссоциируют ступенчато, подобно многоосновным кислотам. Выше приведено выражение общей константы устойчивости. Чем больше значение константы устойчивости, тем прочнее комплекс.

С практическими целями часто пользуются величиной, обратной константе устойчивости, — константой нестойкости K_n :

$$K_n = \frac{1}{\beta} = \frac{\tilde{c}(\text{M}^{z+})\tilde{c}^n(\text{L}^{x-})}{\tilde{c}([\text{ML}_n]^{z-nx})}. \quad (7.2)$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс. Константы нестойкости позволяют прогнозировать направление процессов комплексообразования. В водном растворе в отсутствие других лигандов ион металла существует в виде аквакомплекса, т. е. комплекса, в котором вокруг центрального иона координированы молекулы воды: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ — тетрааквамедь(II); $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — гексаакважелезо(III). Образование в водном растворе комплекса между

ионом металла и каким-либо лигандом можно рассматривать как реакцию замещения молекул воды во внутренней координационной сфере этим лигандом, например:



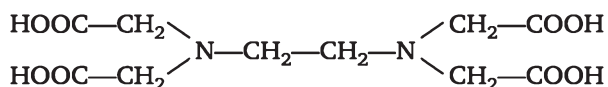
Прочность и состав образующихся комплексных соединений зависит от многих факторов. Помимо природы реагирующих веществ влияние оказывают и условия проведения реакции. В большинстве случаев в малополярных растворителях прочность комплексных соединений выше, чем в полярных, так как в них взаимодействие между ионами-комплексобразователями и молекулами растворителя ослаблено. На устойчивость комплексных ионов может также влиять рН среды.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом.

Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать, кроме аквакомплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и цианидный комплекс $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трех комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнивать непосредственно по константам. Более прочным является цианидный комплекс, процесс образования которого и будет преобладать в данной системе (при одинаковой молярной концентрации лигандов).

Существуют и такие совмещенные лигандообменные равновесия, в которых объектом конкуренции является лиганд, а конкурирующими частицами — ионы металлов.

Пример конкуренции за лиганд. В настоящее время для различных целей, в том числе и в медицине, используется этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) или ее динатриевая соль — $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$:



Для написания формулы ЭДТА и ее анионов часто используют обозначения H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} и т. д. $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ можно записать как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. ЭДТА и ее соли образуют прочные комплексы почти со всеми металлами (кроме щелочных); молярное отношение металл/ЭДТА практиче-



ски всегда равно 1 : 1. Допустим, в растворе имеются ионы металлов: магния, меди(II), железа(III), хрома(III), марганца(II). При введении в такой раствор ЭДТА в небольшом количестве происходит связывание того иона, который образует наиболее прочный комплекс: Fe^{3+} . По мере добавления новых порций ЭДТА будет происходить связывание и других ионов в следующей последовательности: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} .

Комплексы металлов с ЭДТА относятся к хелатным соединениям. В состав хелатных комплексных соединений входят полидентатные лиганды, образующие не менее двух связей с центральным атомом. Отличительной особенностью хелатных соединений является наличие циклических группировок атомов, включающих атом металла.

Название комплексного соединения составляют в следующем порядке: число лигандов (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.); название лиганда (если их несколько, то сначала анионные, затем — нейтральные; перечисляют в алфавитном порядке); центральный атом. Комплексные катионы и нейтральные комплексы (молекулы) не имеют отличительных суффиксов, комплексные анионы имеют суффикс *-ат*, который добавляют к латинскому названию атома-комплексообразователя. После названия комплексообразователя указывают в скобках степень его окисления. Названия анионных лигандов оканчиваются на букву *о*: сульфато-, тиосульфато-, фосфато-, нитрато-. Для следующих лигандов используются видоизмененные названия: фторо- (F^-), хлоро- (Cl^-), бром- (Br^-), меркапто- (HS^-). В некоторых случаях в названии лиганда отражается способ его присоединения к центральному атому. При координации через атом серы лиганд SCN^- имеет название тиоцианато-, при координации через атом азота (NCS^-) — изотиоцианато-. Аналогично лиганд NO_2 называют нитро- (координация через азот), а лиганд ONO (координация через кислород) — нитрито-. Для нейтральных лигандов используются немодифицированные названия (например, мочевины, пиридин, этилендиамин и др.). Исключения составляют: вода — аква- и аммиак — аммин-. Группы NO и CO , если они связаны непосредственно с ионом металла, называются нитрозил- и карбонил-.

Для указания комплексообразователя в нейтральных комплексах и комплексных катионах используют русские названия соответствующих элементов, в комплексных анионах (приведены в скобках) — названия, произведенные от латинской основы с добавлением суффикса *-ат*: железо (феррат), медь (купрат), серебро (аргентат), золото (аурат), свинец (плюмбат), никель (никколат), олово (станнат), марганец (манганат), ртуть (гидраргират).

Примеры. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ — хлорид хлоротриамминплатины(II); $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ — дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина (степень окисления платины не указывают, так как она определяется алгебраически в силу электронейтральности комплекса).



Перед решением задач рекомендуется уяснить следующие основные понятия:

- 1) комплексное соединение; номенклатура комплексных соединений;
- 2) центральный атом (комплексообразователь), лиганд;
- 3) координационное число, дентатность;
- 4) константа образования и константа нестойкости комплексных соединений; их математическое выражение.

Обратить внимание на то, что:

1) индекс приведенных в справочнике значений K_n указывает, по какому числу ступеней идет диссоциация; совпадает с координационным числом (к.ч.) центрального атома. Например, K_{1-2} — означает, что диссоциация протекает по двум ступеням, координационное число центрального атома равно двум;

2) комплексы металлов с цитрат-ионом и этилендиаминтетраацетат-ионом в большинстве случаев имеют состав 1 : 1;

3) d -элементы с биолигандами образуют комплексные соединения как состава 1 : 1 (в прил. 16 отмечены (*)), так и состава 1 : 2. Следовательно, для первых приведены значения K_1 для вторых — значения K_{1-2} .

Примеры решения типовых задач

Расчет концентрации комплексообразователя в растворе комплексного соединения, содержащем избыток лиганда

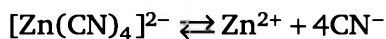
Пример 7.1. Вычислите концентрацию иона цинка в растворе тетрацианоцинката натрия с концентрацией 0,3 моль/л при избытке цианид-ионов, равном 0,01 моль/л.

Решение. Ионы цинка в свободном виде в растворе могут находиться только при полной диссоциации комплекса.

Диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью:



Диссоциация комплексной частицы по внутренней координационной сфере:



Запишем для этого процесса выражение константы химического равновесия, оно равно константе нестойкости $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$:

$$K_n = \frac{\tilde{c}(\text{Zn}^{2+})\tilde{c}^4(\text{CN}^-)}{\tilde{c}(\text{компл. иона})}.$$



Преобразуем это выражение относительно $\tilde{c}(\text{Zn}^{2+})$:

$$\tilde{c}(\text{Zn}^{2+}) = \frac{K_n \tilde{c}(\text{компл. иона})}{\tilde{c}^4(\text{CN}^-)},$$

где $K_n = 2,4 \cdot 10^{-20}$ (см. прил. 15).

Поскольку концентрация цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, значительно меньше концентрации введенного избытка, можно считать, что $c(\text{CN}^-) = 0,01$ моль/л, т. е. концентрацией цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, пренебрегаем. Подставив известные по условию задачи значения, получим:

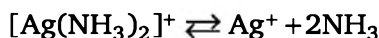
$$\tilde{c}(\text{Zn}^{2+}) = \frac{2,40 \cdot 10^{-20} \cdot 0,3}{(0,01)^4} = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $7,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

**Расчет массы комплексообразователя
в растворе комплексного соединения известного объема,
содержащем избыток лиганда**

Пример 7.2. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диаминсеребра(I) с концентрацией 0,03 моль/л объемом 750 мл. Раствор содержит аммиак, концентрация которого равна 0,1 моль/л.

Решение. Ионы серебра в свободном виде в растворе могут находиться при полной диссоциации комплекса:



Запишем для этого процесса константу химического равновесия, она будет равна константе нестойкости диаминсеребра:

$$K_n = \frac{c(\text{Ag}^{2+})c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{компл. иона})}.$$

В данном выражении используют значение $c(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л, так как концентрация аммиака, образующегося при диссоциации комплексного иона, значительно меньше этой величины и, следовательно, ею можно пренебречь. Отсюда

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_n c(\text{компл. иона})}{c^2(\text{NH}_3)} = \frac{5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,3}{0,1^2} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Ag}^+) &= M(\text{Ag})Vc(\text{Ag}^+) = 108 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = \\ &= 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ г.} \end{aligned}$$

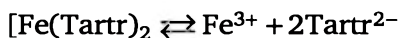
Ответ: $1,43 \cdot 10^{-4}$ г.



Расчет концентрации иона металла в растворе после введения избытка лиганда

Пример 7.3. Во сколько раз изменится концентрация иона железа(III) при введении в раствор хлорида железа(III) с концентрацией 0,5 моль/л тартрат-ионов до концентрации 0,05 моль/л?

Решение. Концентрация ионов Fe^{3+} в исходном растворе равна молярной концентрации (0,5 моль/л). После введения тартрат-ионов ионы железа связываются в комплекс. Молярная концентрация образовавшегося комплексного иона будет равна молярной концентрации исходного раствора хлорида железа, так как тартрат-ион был введен в избытке, а стехиометрическое соотношение между ионом железа(III) и его комплексом равно 1 : 1. Обозначим двухзарядный анион винной кислоты Tartr^{2-} . Концентрация ионов железа(III) будет определяться теперь нестойкостью образовавшегося дитартратного комплекса:



Аналогично решению предыдущей задачи:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{\text{н}} c(\text{компл. иона})}{c^2(\text{Tartr}^{2-})} = \frac{1,38 \cdot 10^{-12} \cdot 0,5}{(0,05)^2} = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Ответ: отношение концентраций $\frac{0,5}{2,76 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^9$ т. е. концентрация ионов железа уменьшится в 1,8 млрд раз.

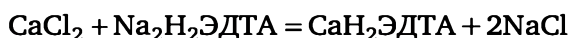
Расчет концентрации и массы иона металла в растворе после введения избытка лиганда

Пример 7.4. К хлориду кальция массой 1,11 г добавили аммиачный буферный раствор и раствор этилендиаминтетраацетата натрия объемом 1 л с концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите массу кальция, содержащегося в виде ионов в таком растворе. Определите, какая часть ионов кальция находится в свободном состоянии, а какая — в связанном виде.

Решение. Вычислим количество веществ хлорида кальция и этилендиаминтетраацетата натрия:

$$v(\text{CaCl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,11 \text{ г}}{111 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль};$$

$$v(\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}) = cV = 0,05 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль},$$



Хлорид кальция вступает в реакцию полностью, поэтому

$$v(\text{CaH}_2\text{ЭДТА}) = v(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ моль},$$

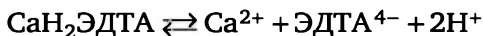
$$v(\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА})_{\text{ост}} = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль},$$



соответственно

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}) = 0,04 \text{ моль/л.}$$

Ионы кальция в свободном виде в растворе могут находиться только при полной диссоциации комплекса:



Применяемый аммиачный буфер нейтрализует образовавшиеся в результате реакции ионы водорода.

Концентрация ионов кальция (свободная часть ионов кальция) определяется из выражения константы нестойкости (7.2):

$$\bar{c}(\text{Ca}^{2+})_{\text{своб}} = \frac{K_{\text{н}} \bar{c}(\text{компл. иона})}{\bar{c}(\text{ЭДТА}^{4-})}.$$

Подставив в это выражение значения $K_{\text{н}}(\text{CaЭДТА}^{2-})$ (см. прил. 15), концентрации комплексного иона и лиганда, вычислим концентрацию свободных ионов кальция:

$$\bar{c}(\text{Ca}^{2+})_{\text{своб}} = \frac{2,57 \cdot 10^{-11}}{0,04} = 6,43 \cdot 10^{-12} \text{ моль / л,}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = cMV = 6,43 \cdot 10^{-12} \text{ моль / л} \cdot 40 \text{ г} \cdot 1 \text{ л} = 2,57 \cdot 10^{-10} \text{ г.}$$

Концентрация ионов кальция в связанном виде определяется разностью концентраций комплексного иона и свободных ионов кальция:

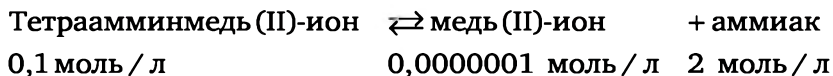
$$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{связ}} = 0,01 - 6,43 \cdot 10^{-11} \approx 0,01 \text{ моль / л,}$$

$$\frac{c(\text{Ca}^{2+})_{\text{связ}}}{c(\text{Ca}^{2+})_{\text{своб}}} = \frac{0,01 \text{ моль / л}}{6,43 \cdot 10^{-12} \text{ моль / л}} = 1,56 \cdot 10^9.$$

Ответ: масса ионов кальция равна $2,57 \cdot 10^{-10}$ г; на одну часть свободных ионов приходится $1,56 \cdot 10^9$ частей связанных.

Определение направления смещения лигандообменных процессов

Пример 7.5. В каком направлении сместится равновесие реакции, если смешать реагенты в указанных концентрациях:



Решение. Для ответа на вопрос задачи воспользуемся уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{п}} + RT \ln \Pi_{\text{с}}.$$

Вычисленное $\Pi_{\text{с}}$ сравним его с табличным значением константы. Поскольку записанный процесс представляет собой полную диссоциа-



цию комплексного иона, Π_c надо сравнить с константой нестойкости $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В случае $\Pi_c < K_{\text{н}}$ пойдет прямой процесс, т. е. положение равновесия сместится вправо; в случае $\Pi_c > K_{\text{н}}$ — влево.

$$\Pi_c = \frac{c(\text{Cu}^{2+})c^4(\text{NH}_3)}{c(\text{компл. иона})} = \frac{0,0000001 \cdot 2^4}{0,1} = 1,60 \cdot 10^{-5}.$$

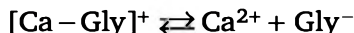
Табличное значение константы нестойкости иона равно $9,33 \cdot 10^{-13}$ (см. прил. 15).

Ответ: поскольку $\Pi_c > K_{\text{н}}$, положение равновесия сместится влево.

Сравнение концентраций катионов металлов в растворах комплексных соединений в отсутствие избытка лиганда

Пример 7.6. Во сколько раз концентрация ионов кальция будет больше концентрации ионов марганца в растворах их комплексов с глицином при одинаковых концентрациях?

Решение. Ионы кальция в свободном виде в растворе могут находиться при полной диссоциации комплекса:



где Gly — глицин.

Запишем для этого процесса константу химического равновесия, она будет равна константе нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{\tilde{c}(\text{Ca}^{2+})\tilde{c}(\text{Gly}^-)}{\tilde{c}(\text{Ca} - \text{Gly})^+}.$$

Обозначим через x концентрацию ионов кальция в растворе, тогда

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \tilde{c}(\text{Gly}^-) = x;$$

$$K_{\text{н}} = \frac{x^2}{\tilde{c}(\text{Ca} - \text{Gly})^+},$$

откуда

$$x = \tilde{c}(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{н}}c(\text{Ca} - \text{Gly})^+}.$$

Аналогично рассуждая, выразим концентрацию ионов марганца:

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{н}}c(\text{Mn} - \text{Gly})^+}.$$

Учитывая, что концентрации комплексов одинаковы, выразим и вычислим отношение концентраций ионов кальция и марганца:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{c}(\text{Ca}^{2+})}{\tilde{c}(\text{Mn}^{2+})} &= \frac{\sqrt{K_{\text{н}}\tilde{c}(\text{Ca} - \text{Gly})^+}}{\sqrt{K_{\text{н}}\tilde{c}(\text{Mn} - \text{Gly})^+}} = \frac{\sqrt{K_{\text{н}}(\text{Ca} - \text{Gly})^+ \tilde{c}(\text{Ca} - \text{Gly})^+}}{\sqrt{K_{\text{н}}(\text{Mn} - \text{Gly})^+ \tilde{c}(\text{Mn} - \text{Gly})^+}} = \\ &= \frac{\sqrt{K_{\text{н}}(\text{Ca} - \text{Gly})^+}}{\sqrt{K_{\text{н}}(\text{Mn} - \text{Gly})^+}} = \sqrt{\frac{4,17 \cdot 10^{-2}}{3,63 \cdot 10^{-4}}} = 10,72. \end{aligned}$$

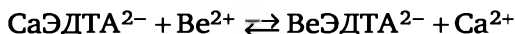


Ответ: концентрация ионов кальция в 11 раз больше концентрации ионов марганца в растворах их комплексов с глицином.

**Расчет константы нестойкости
с использованием стандартного изменения энергии Гиббса
совмещенного лигандообменного процесса**

Пример 7.7. Реакция замещения Ca^{2+} на Be^{2+} в составе комплекса с ЭДТА^{4-} характеризуется $\Delta G^0 = 11,8$ кДж/моль. Вычислите константу нестойкости комплекса BeЭДТА^{2-} .

Решение. Запишем уравнение замещения Ca^{2+} на Be^{2+} в составе комплекса с ЭДТА^{4-} :



Константа совмещенного лигандообменного процесса равна отношению константы нестойкости комплексного соединения, стоящего в левой части уравнения, к константе нестойкости комплексного соединения вещества, стоящего в правой части уравнения. Таким образом:

$$K = \frac{K_{\text{н}}(\text{CaЭДТА}^{2-})}{K_{\text{н}}(\text{BeЭДТА}^{2-})}.$$

Величины ΔG^0 и K связаны между собой соотношением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Вычислим константу равновесия:

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-11\,800/8,31 \cdot 298} = 8,52 \cdot 10^{-3}.$$

Вычислим $K_{\text{н}}(\text{BeЭДТА}^{2-})$:

$$K_{\text{н}}(\text{BeЭДТА}^{2-}) = \frac{K_{\text{н}}(\text{CaЭДТА}^{2-})}{K} = \frac{2,57 \cdot 10^{-11}}{8,52 \cdot 10^{-3}} = 3,02 \cdot 10^{-9}.$$

Ответ: $3,02 \cdot 10^{-9}$.

Вопросы, упражнения и задачи

7-1. Дайте определение комплексным соединениям.

7-2. Приведите примеры комплексных соединений, являющихся неэлектролитами; солями, в состав которых входит комплексный анион, комплексный катион.

7-3. Приведите примеры макроциклических комплексных соединений, образованных ионами щелочных металлов; ионами d -элементов.

7-4. По какому признаку комплексное соединение относят к хелатным? Приведите примеры хелатных и нехелатных комплексных соединений.

7-5. Приведите схематично структурный фрагмент какого-либо полиядерного комплекса.

7-6. В чем заключается отличие криптанов от коронанов? Какую роль макроциклические комплексы щелочных металлов играют в живых системах?



7-7. Приведите примеры комплексных соединений, относящихся к классу металлоценов.

7-8. Как реакционная способность комплексных соединений характеризуется с термодинамических и кинетических позиций?

7-9. Назовите перечисленные ниже соединения, укажите центральный атом, лиганды, внутреннюю координационную сферу, внешнюю сферу:

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| а) $K_3[Cu(CN)_4]$; | о) $[Au(NH_3)_2]Cl$; |
| б) $Na_2[Pb(OH)_4]$; | п) $K_3[FeF_6]$; |
| в) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$; | р) $(NH_4)_2[Pb(CH_3COO)_4]$; |
| г) $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$; | с) $Na_2[Fe(SCN)_5H_2O]$; |
| д) $Na_3[AlF_6]$; | т) $NH_4[Fe(H_2O)_2(SCN)_4]$; |
| е) $(NH_4)_3[Co(CN)_6]$; | у) $Na_2[Cd(CN)_3Cl]$; |
| ж) $(Ni(NH_3)_6)(NO_3)_2$; | ф) $Na_3[FeF_4Cl_2]$; |
| з) $K_3[BiI_6]$; | х) $K_3[Ag(CN)_4]$; |
| и) $[Hg(NH_3)_6]Br_2$; | ц) $K_2[Co(SCN)_4]$; |
| к) $Na_2[Zn(CN)_4]$; | ч) $K_6[Pb(S_2O_3)_4]$; |
| л) $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$; | ш) $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$; |
| м) $Na_2[Sn(OH)_4]$; | э) $K_2[HgI_4]$; |
| н) $[Cr(H_2O)_5OH]Cl_2$; | ю) $K_2[Pt(OH)_5Cl]$. |

Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водном растворе. Для диссоциации по внутренней сфере приведите выражение для константы нестойкости.

7-10. По приведенным ниже названиям комплексных соединений составьте их формулы, укажите центральный атом, лиганды, внутреннюю координационную сферу, внешнюю сферу:

а) дитиоцианатодитиоцианокупрат(II) бария; б) тринитротриамминкобальт; в) нитрат тиоцианатопентаамминкобальта(III); г) гексацианоферрат(III) калия; д) бромопентанитроплатинат(IV) калия; е) гексацианокобальтат(III) гексаамминкобальта(III); ж) тетрахлоороплатинат(II) дигидроксотетраамминплатины(IV); з) хлорид дихлоороакватриамминкобальта(III); и) гексацианохромат(III) натрия; к) фосфатотетраамминхром; л) тетрахлоордиамминплатина; м) октацианомолибдат(IV) калия; н) тетрагидроксоплюмбат(II) натрия; о) тетрафтороаргентат(III) калия; п) тетрацианоаурат(III) калия.

Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водном растворе. Для диссоциации по внутренней сфере приведите выражение константы нестойкости.

7-11. Какие аммиачные комплексы более прочные, чем тетраамминмедь(II)-ион, а какие — менее прочные?

7-12. Приведите общую схему и конкретный пример, иллюстрирующий два конкурирующих между собой лигандообменных процесса.

7-13. Приведите для трисульфитоаргентат(I)-иона по одному примеру реакций замещения: лигандов; центрального атома.

7-14. Имеется водный раствор этилендиаминтетраацетата железа(II). Какие из перечисленных ниже ионов могут заменить в стандартном состоянии центральный ион в этом комплексном соединении: алюминия, кальция, хрома(III), висмута(III), марганца(II), бария? Ответ подтвердите справочными данными.

7-15. Приведите пример реакции, в ходе которой ионы железа(III): а) переходят в состав комплексного иона; б) замещаются в составе комплексного соединения на ионы других металлов.

7-16. Приведите по одному примеру совмещенных однотипных равновесий, в которых за ионы металлов IIA-группы конкурируют следующие частицы: а) анионы; б) лиганды.

7-17. Приведите по одному примеру биоконкомплексных соединений, содержащих магний, кобальт, марганец и молибден.



7-18. Объясните с позиции теории мягких и жестких кислот и оснований токсичность ионов тяжелых металлов.

7-19. Приведите примеры двух препаратов, применяемых в хелатотерапии.

7-20. Приведите не менее двух примеров токсического действия, основанного на реакциях комплексообразования.

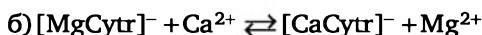
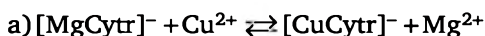
7-21. Сформулируйте термодинамические принципы хелатотерапии.

7-22. Почему тиолсодержащие ферменты необратимо отравляются ионами серебра и меди?

7-23. Приведите не менее двух примеров использования реакций комплексообразования для детоксикации.

7-24. В чем могут заключаться причины нарушения металлолигандного гомеостаза?

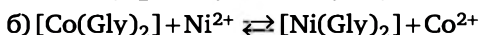
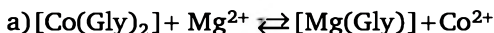
7-25. Вычислите константы равновесия следующих процессов:



Cyt^{3-} — цитрат (анион лимонной кислоты).

Являются ли эти реакции обратимыми? В каком направлении они протекают при равных молярных концентрациях реагентов?

7-26. Вычислите константы равновесия следующих процессов:



Являются ли эти реакции обратимыми? В каком направлении они протекают при равных концентрациях реагентов?

7-27. Рассчитайте константу равновесия реакции замещения аммиака в гексаамминкобальте(III) цианид-ионами.

7-28. Константа равновесия замещения Cd^{2+} на Ni^{2+} в составе комплекса с ЭДТА равна 146. Вычислите константу нестойкости комплекса Ni^{2+} с ЭДТА, используя справочное значение константы нестойкости комплекса Cd^{2+} с ЭДТА.

7-29. Константа равновесия замещения Co^{2+} на Sn^{2+} в составе комплекса с ЭДТА равна 98. Вычислите константу нестойкости комплекса Sn^{2+} с ЭДТА, используя справочное значение константы нестойкости комплекса Co^{2+} с ЭДТА.

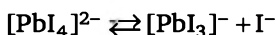
7-30. Реакция замещения Np^{3+} на Fe^{3+} в составе комплекса с ЭДТА характеризуется $\Delta G^0 = 0,92$ кДж/моль. Вычислите константу нестойкости комплекса Np^{3+} с ЭДТА, используя справочное значение константы нестойкости комплекса Fe^{3+} с ЭДТА.

7-31. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции замещения Fe^{3+} в составе гексатиоцианоферрата(III) калия на Bi^{3+} .

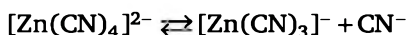
7-32. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции замещения Si^{2+} в составе хлорида тетраамминмеди(II) на Ni^{2+} .

7-33. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции замещения Fe^{2+} в составе комплекса с глицином на Co^{2+} .

7-34. Константа нестойкости комплексного иона $[PbI_3]^-$ равна $3,8 \cdot 10^{-4}$. Используя справочное значение константы нестойкости комплексного иона $[PbI_4]^{2-}$, рассчитайте константу равновесия процесса:



7-35. Константа нестойкости K_{1-3} комплексного иона $[Zn(CN)_3]^-$ равна $8,9 \cdot 10^{-17}$. Используя справочное значение константы нестойкости комплексного иона $[Zn(CN)_4]^{2-}$, рассчитайте при 298 К стандартное изменение энергии Гиббса процесса:



7-36. При 298 К стандартное изменение энергии Гиббса процесса:



равно 4,5 кДж/моль. Вычислите константу K_{1-3} нестойкости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, используя справочное значение константы нестойкости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

7-37. Во сколько раз концентрация ионов калия будет меньше концентрации ионов таллия в метанольных растворах их комплексных соединений с валиномином (1 : 1) равных концентраций?

7-38. Во сколько раз концентрация ионов марганца будет больше в растворе комплекса Мп-глицилглицилглицин, чем в растворе комплекса Мп-глицилглицин (концентрации растворов равны между собой)?

7-39. Во сколько раз концентрация ионов магния больше концентрации ионов марганца(II) в растворах их комплексов с ЭДТА одинаковых концентраций?

7-40. Во сколько раз концентрация ионов марганца(II) больше концентрации ионов меди(II) в растворах их комплексов с гистидином одинаковых концентраций?

7-41. Концентрация каких ионов: марганца(II) или железа(II) будет больше в растворах комплексных соединений этих металлов с лизином (концентрации растворов равны между собой)?

7-42. Какой из двух ионов: магния или кальция полнее связывается ЭДТА (при одинаковых условиях)? Во сколько раз концентрация одного из ионов будет больше?

7-43. Оцените, во сколько раз концентрация одного иона превышает концентрацию другого в растворах, содержащих комплексные соединения калия и натрия: а) с криптандом [2.2.1]; б) с криптандом [2.2.2.]. Молярные концентрации криптандов равны между собой.

7-44. Вычислите концентрацию ионов ртути(II) в растворе, содержащем этилендиаминтетраацетат ртути(II) с концентрацией 0,1 моль/л.

7-45. Вычислите массу алюминия, содержащегося в виде ионов в 400 мл раствора этилендиаминтетраацетата алюминия с концентрацией 10 ммоль/л.

7-46. Вычислите массу хрома, содержащегося в виде ионов в 750 мл раствора этилендиаминтетраацетата хрома(III) с концентрацией 0,3 моль/л.

7-47. Вычислите массу меди, содержащейся в виде ионов в 250 мл раствора этилендиаминтетраацетата меди(II) с концентрацией 0,25 моль/л.

7-48. Рассчитайте концентрацию ионов серебра, находящихся в растворе дитиоцианатоаргентата(I) калия с концентрацией 0,25 моль/л при избытке тиоцианата натрия, равном 0,15 моль/л.

7-49. Вычислите концентрацию иона ртути(II) в растворе тетраамминртути(II) с концентрацией 0,5 моль/л при избытке NH_3 , равном 0,1 моль/л.

7-50. Вычислите концентрацию иона висмута(III) в растворе гексаиодовисмутата(III) калия с концентрацией 0,4 моль/л при избытке иодид-ионов, равном 0,01 моль/л.

7-51. Вычислите концентрацию иона меди(I) в растворе тритиосульфатокупрата(I) калия с концентрацией 0,1 моль/л при избытке тиосульфата натрия, равном 0,02 моль/л.

7-52. Вычислите концентрацию иона железа(III) в растворе гексафтороферрата(III) аммония с концентрацией 0,5 моль/л при избытке фторид-ионов, равном 0,1 моль/л.

7-53. Вычислите концентрацию ионов кадмия в растворе тетрацианокадмиата натрия с концентрацией 0,001 моль/л объемом 0,8 л, содержащем, кроме того, цианид калия массой 5,2 г.



7-54. Вычислите концентрацию ионов железа(III) в растворе гексатиоцианато-феррата(III) калия с концентрацией 0,05 моль/л объемом 250 мл, содержащем, кроме того, тиоцианат калия массой 9,7 г.

7-55. Рассчитайте массу меди, находящейся в виде ионов в 1,5 л раствора глицината меди(II) с концентрацией 0,008 моль/л при избытке глицина, равном 0,05 моль/л, в щелочном растворе.

7-56. Рассчитайте массу серебра, находящегося в виде ионов в растворе тетратиоцианатоаргентата(I) натрия объемом 200 мл с концентрацией 0,2 моль/л при избытке тиоцианата калия, равном 0,1 моль/л.

7-57. Рассчитайте массу золота, находящегося в виде ионов в растворе дицианоаурата(I) калия объемом 150 мл с концентрацией 0,05 моль/л при избытке цианида калия, равном 0,1 моль/л.

7-58. Рассчитайте массу марганца, находящегося в виде ионов в растворе триоксалатоманганата(III) натрия объемом 100 мл с концентрацией 0,4 моль/л при избытке оксалат-ионов, равном 0,1 моль/л.

7-59. Рассчитайте массу железа, находящегося в виде ионов в растворе трисалицилатоферрата(III) натрия объемом 250 мл с концентрацией 0,1 моль/л при избытке салицилат-ионов, равном 0,1 моль/л.

7-60. К раствору нитрата никеля(II) с концентрацией 0,15 моль/л добавили избыток аммиака, концентрация которого после завершения реакции установилась равной 0,5 моль/л. Вычислите, какая часть ионов никеля находится в свободном, а какая — в связанном виде (условно считать, что в растворе образовался только комплекс с к. ч. = 4).

7-61. Вычислите массовую концентрацию (в г/мл) ионов платины(II) в растворе, содержащем 0,15 моль тетрабромоплатината(II) натрия и 0,3 моль бромида натрия в растворе объемом 0,4 л.

7-62. К нитрату бария массой 2,61 г добавили раствор ЭДТА натрия с концентрацией 0,025 моль/л объемом 2 л. Вычислите массу бария, содержащегося в виде ионов в таком растворе.

7-63. К нитрату серебра массой 17 г добавили раствор аммиака с концентрацией 10 моль/л объемом 0,5 л. Полученный раствор разбавили дистиллированной водой до объема 1 л. Вычислите концентрацию ионов серебра в образовавшемся растворе.

7-64. К бромиду алюминия массой 2,67 г добавили раствор ЭДТА натрия с концентрацией 0,025 моль/л объемом 1 л и буферный раствор. Конечный объем раствора составил 1,1 л. Вычислите массу алюминия, содержащегося в этом растворе в виде ионов.

7-65. К раствору сульфата никеля(II) объемом 500 мл с концентрацией 0,2 моль/л добавили избыток аммиака, концентрация которого после образования комплекса с к. ч. = 4 установилась равной 1 моль/л. Вычислите массу никеля, находящегося в виде ионов в этом растворе.

7-66. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов железа(III) в растворе, содержащем 0,1 моль/л хлорида железа(III), при добавлении цианида калия (концентрация цианид-ионов в растворе после комплексобразования будет равна 0,5 моль/л)?

7-67. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов кадмия в растворе нитрата кадмия с концентрацией 0,15 моль/л после введения избытка аммиака? Известно, что концентрация аммиака после завершения реакции составила 0,1 моль/л.

7-68. Приготовлен раствор объемом 1,5 л смешением воды с 0,25 моль нитрата ртути(II) и 1,5 моль аммиака. Вычислите массовую концентрацию (в г/л) ионов ртути в образовавшемся растворе.

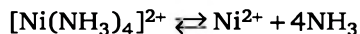


7-69. Приготовлен раствор объемом 1 л смешением воды с 0,2 моль нитрата серебра и 0,5 моль аммиака. Вычислите концентрацию ионов серебра в этом растворе.

7-70. Через раствор хлорида цинка с концентрацией 0,15 моль/л и объемом 500 мл пропустили аммиак объемом 11,2 л (условия нормальные). Вычислите, какая часть ионов цинка перешла в состав комплексного соединения. Изменением объема раствора в результате поглощения аммиака пренебречь.

7-71. Имеется водный раствор смеси хлоридов железа(II) и железа(III), концентрация каждой соли равна 0,1 моль/л. В раствор ввели избыток цианид-ионов, после завершения реакции их концентрация в растворе стала равной 0,1 моль/л. Вычислите соотношение свободных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в образовавшемся растворе.

7-72. В каком направлении сместится равновесие реакции



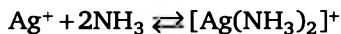
при следующих концентрациях:

а) $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л;

б) $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,01$ моль/л; $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л?

Ответ подтвердите расчетом.

7-73. В каком направлении сместится равновесие реакции



при следующих концентрациях:

а) $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Ag}^+) = 1$ ммоль/л; $c(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л;

б) $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Ag}^+) = 0,001$ ммоль/л; $c(\text{NH}_3) = 0,01$ моль/л?

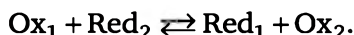
Ответ подтвердите расчетом.



Глава 8

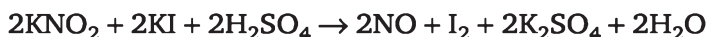
РЕДОКС-РАВНОВЕСИЯ И РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ

Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц — восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением

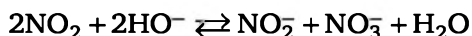


В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель (Ox_1) превращается в сопряженный восстановитель (Red_1), а восстановитель (Red_2) — в сопряженный окислитель (Ox_2).

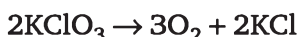
Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления: степень окисления одного из атомов, входящих в состав окислителя, уменьшается, а одного из атомов, входящих в состав восстановителя, увеличивается. Например, в реакции, протекающей по уравнению



окислителем является нитрит калия ($\text{N}^{3+} + e^- \rightarrow \text{N}^{2+}$), а восстановителем — иодид калия ($\text{I}^- \rightarrow \text{I} + e^-$). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы: NO_2^-/NO и I_2/I^- . Приведенное уравнение — пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



и внутримолекулярного окисления — восстановления:



В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) — в роли восстановителя. В реакциях внутримолеку-



лярного окисления — восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной — только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т. е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

Одной из самых простых редокс-систем является сочетание металла и водного раствора соли, образованной катионом этого металла, например FeCl_3/Fe или CuSO_4/Cu . При записи редокс-системы химическая природа системы указывается в виде дроби, причем окислитель обязательно записывается в числитель, а восстановитель — в знаменатель.

Потенциал, возникающий на границе раздела металл — раствор соли этого металла, называют электродным. Его величина φ определяется уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_i, \quad (8.1)$$

где φ^0 — стандартный потенциал электродной реакции (при $T = 298 \text{ K}$ и активности иона металла $a_i = 1$); z — число электронов, теряемых атомом металла при образовании катиона; R — универсальная газовая постоянная; F — постоянная Фарадея ($96\,500 \text{ Кл/моль}$). Величина потенциала в единицах СИ измеряется в вольтах (В).

Стандартные электродные потенциалы — табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем меньше стандартный электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла. Пример: $\varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$; $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$. Ион серебра является достаточно сильным окислителем (вспомните его применение для обнаружения альдегидов), а цинк — сильный восстановитель.

Количественной характеристикой редокс-систем, в которых и окислитель, и восстановитель находятся в растворенном состоянии, является редокс-потенциал. Для его вычисления используется следующая форма уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (8.2)$$

где $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ — активности окисленной и восстановленной форм соответственно; n — число электронов, принимающих участие в эле-



ментарном редокс-процессе; φ^0 — стандартный редокс-потенциал (т. е. потенциал, измеренный при условии $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1$ и данной температуре).

Очевидно, что уравнение (8.1) является упрощенным видом уравнения (8.2): поскольку активность твердых веществ в термодинамике принимается равной единице, для редокс-систем ион металла — металл значение $a(\text{Red})$ всегда равно единице. Стандартные редокс-потенциалы являются справочными величинами, чаще всего они объединяются со стандартными электродными потенциалами в одну таблицу.

Чем больше величина редокс-потенциала, тем сильнее окислитель и слабее сопряженный ему восстановитель. Сильный окислитель вступает в реакции с большим числом восстановителей, чем слабый, и (или) вызывает более глубокое окисление восстановителей.

Сравним окислительные свойства хлора и иода. Оба вещества окисляют сульфит- и тиосульфат-ионы, металлическое железо. Однако хлор как более сильный окислитель реагирует с большим числом восстановителей: например, окисляет бромид-ионы. Иод бромид-ионы не окисляет. Хлор окисляет железо до степени окисления +3, в то время как иод — только до степени окисления +2.

Раствор, содержащий электролит или редокс-систему, в комбинации с материалом, обладающим электронной проводимостью (металл) или ионной проводимостью (мембрана), в электрохимии принято называть электродом. В случае редокс-потенциала скачок потенциала возникает на границе раздела фаз платина (или другой инертный металл) — водный раствор, содержащий редокс-систему. Таким образом, электродами являются, например, серебряная пластинка, опущенная в водный раствор нитрата серебра (ионно-металлический электрод), или платиновая пластинка, опущенная в раствор, содержащий смесь хлорида железа(III) и хлорида железа(II) (редокс-электрод).

Измерить скачок потенциала на отдельно взятом электроде невозможно. Поэтому в электрохимии, как и в термодинамике, выбирают систему отсчета и практически измеряют не потенциалы, а разность потенциалов. В качестве точки отсчета используется редокс-система $2\text{H}^+/\text{H}_2$, значение стандартного потенциала которой принимается равным 0 В.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, составляются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму.

В этом случае электродвижущая сила E гальванического элемента рассчитывается как разница потенциалов электродов:

$$E = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}},$$



где φ_I — потенциал катода, т. е. электрода, на котором происходит восстановление; φ_{II} — потенциал анода, т. е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

1. Справа записывается катод, слева — анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.

2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую. При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных — парциальное давление. Например:

платина, насыщенная водородом при 101 кПа, — Pt, $H_2 p = 101$ кПа;

серебро, покрытое слоем хлорида серебра, — Ag, AgCl;

электролит, содержащий хлорид калия, — KCl, $c(KCl) = 0,1$ моль/л.

3. Границы раздела проводник I рода — проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная единице):



Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия, записывается так:



4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой ||.

Гальванический элемент, в котором протекает реакция



имеет условную запись: $Fe \mid Fe^{2+} \parallel Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$.

При работе гальванического элемента электроны перемещаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемещаются и катионы; анионы через солевой мостик перемещаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

В гальваническом элементе за счет протекания химической реакции совершается электрическая работа. Для обратимого процесса максимальная полезная работа пропорциональна стандартной электродвижущей силе E^0 :

$$W_{эл} = nFE^0. \quad (8.3)$$



Как известно из термодинамики, максимальная полезная работа в изобарно-изотермических условиях равна убыли энергии Гиббса:

$$W_{\text{эл}} = -\Delta G^0, \text{ т.е. } \Delta G^0 = -nFE^0. \quad (8.4)$$

Таким образом, можно получить выражение для константы равновесия редокс-процесса, включающее значение стандартной ЭДС:

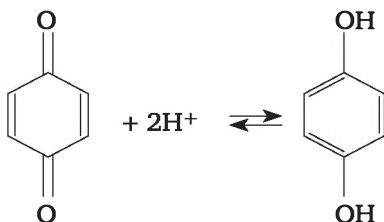
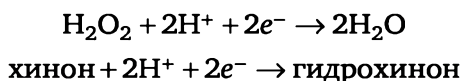
$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT}. \quad (8.5)$$

Окислительно-восстановительная реакция, или редокс-процесс — это всегда взаимодействие двух или больше редокс-систем. Вопрос о возможности самопроизвольного протекания редокс-процесса можно решить, рассчитывая ΔG по стандартным термодинамическим функциям, пользуясь уравнением (2.8). Существует и более простой способ решения этого вопроса: вместо расчета величины ΔG следует сравнить редокс-потенциалы редокс-систем, принимающих участие в процессе, т. е. рассчитывать электродвижущую силу (ЭДС) мысленно составяемого гальванического элемента.

Сущность способа заключается в следующем. Поскольку в любом редокс-процессе должны принимать участие, как минимум, две редокс-системы, сначала делается предположение о том, какая из них является окислителем, а какая — восстановителем. Затем мысленно обособляют процессы окисления и восстановления, т. е. составляют гальванический элемент. Если элемент составлен правильно (т. е. верно выбраны окислитель и восстановитель), то для него разница потенциалов будет положительна $\varphi_1^0 - \varphi_2^0 > 0$ (редокс-система с предполагаемой функцией окислителя обозначена индексом 1, с функцией восстановителя — индексом 2).

Если предположение об окислителе и восстановителе было сделано неверно, разница потенциалов будет отрицательной (более подробно см. пример 8.1).

Параллельно с окислительно-восстановительным процессом могут протекать и другие: протолитический, комплексообразование, образование осадка. Совмещенное редокс-протолитическое равновесие наблюдается в так называемых редокс-системах второго типа, в которых перенос электронов сопровождается переносом протонов. Примеры таких систем:



Для расчета редокс-потенциала таких систем используется следующая форма уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} a^m(\text{H}^+), \quad (8.6)$$

где $a(\text{H}^+)$ — активность ионов гидроксония; m — стехиометрический коэффициент перед ионом водорода в полуреакции.

Сильнокислая среда не характерна для биологических сред (за исключением желудочного содержимого), поэтому для характеристики процессов, протекающих в живых системах, чаще используют формальный потенциал (или «мидпойнт» потенциал) φ^0 , т. е. потенциал, определяемый при условии $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, pH 7,4 и 310 K (физиологический уровень).

Принимая, что $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, а $T = 298$ K, уравнение (8.6) можно преобразовать следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} (\text{pH}). \quad (8.7)$$

Уравнение (8.7) в явной форме показывает зависимость редокс-потенциала от pH.

Пример. Стандартный редокс-потенциал системы хинон/гидрохинон равен +0,7 В. Для этой системы $m = n = 2$, поэтому уравнение (8.7) принимает вид

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{pH}.$$

При pH 7,4 редокс-потенциал системы хинон/гидрохинон равен

$$\varphi = 0,7 - 0,059 \cdot 7,4 = 0,26 \text{ В}.$$

Таким образом, при увеличении pH редокс-потенциал уменьшается.

Комплексообразование также в ряде случаев оказывает значительное влияние на величину редокс-потенциала. Особенно это выражено в системах, образованных разнозарядными катионами металлов, например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$; $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$; $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ и др.

Влияние лигандного окружения на величину редокс-потенциала объясняется тем, что лиганд связывает окисленную и восстановленную формы по-разному: образующиеся комплексные соединения различаются константами нестойкости.

Пример. Стандартный редокс-потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен 0,77 В.

Биолиганды связывают более полно ионы Fe^{3+} , в результате чего в уравнении (8.2) отношение $a(\text{Ox}) : a(\text{Red})$ становится меньше единицы, что приводит к уменьшению редокс-потенциала. В присутствии глобина (система метгемоглобин/гемоглобин) редокс-потенциал уменьшается



до 0,17 В. Дипиридил и фенантролин, наоборот, более полно связывают ионы Fe^{2+} . Это приводит к увеличению отношения $a(\text{Ox}) : a(\text{Red})$, и, как следствие, к увеличению редокс-потенциала. В присутствии 1,10-фенантролина редокс-потенциал увеличивается до 1,06 В, а в присутствии 2,2'-дипиридила — до 1,33 В.

Измерение электродвижущих сил особым образом составленных гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа — потенциометрии. Потенциометрия — незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма.

Гальванические элементы, используемые в потенциометрии, состоят из измерительного электрода и электрода сравнения. Измерительный электрод должен правильно и воспроизводимо отражать свойства раствора (в частности, активность ионов, концентрации веществ).

Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как измерительный электрод. Пример — серебряный электрод



В силу многих причин (взаимодействие с водой, образование оксидных пленок и др.) не все металлы могут быть использованы для изготовления электродов, измеряющих активность их катионов. В этом случае часто используют мембранные электроды, способные давать потенциалы, зависящие от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях — только одного типа ионов. Такие электроды называют ионоселективными. Примером ионоселективного электрода является стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов H_3O^+ . Электроды, приготовленные из специальных сортов стекла, могут быть селективны по отношению к ионам натрия, кальция, серебра и др.

Электроды сравнения должны иметь практически постоянный потенциал. Наиболее употребительными электродами сравнения являются каломельный и хлорсеребряный. Потенциалы этих электродов при разных значениях концентрации внутреннего электролита (0,1 моль/л, 1 моль/л, насыщенный раствор) и при разных температурах приводятся в справочниках (см. прил. 20).

Хлорсеребряный электрод представляет собой покрытую слоем хлорида серебра серебряную проволоку, помещенную в раствор хлорида калия.

Если в собранном гальваническом элементе измерительный электрод — катод, то хлорсеребряный электрод функционирует как анод:



В нем протекает полуреакция окисления, в ходе которой образующиеся ионы серебра связываются в малорастворимое соединение:

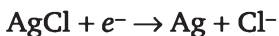


Этим предотвращается накопление ионов серебра сверх количества, определяемого растворимостью хлорида серебра в присутствии одноименного иона (постоянство концентрации ионов серебра очень важно, так как от нее зависит потенциал серебряной проволоки, т. е. электрода).

Если же измерительный электрод — анод, то хлорсеребряный электрод функционирует как катод:



В нем протекает полуреакция восстановления



Очевидно, что постоянство потенциала хлорсеребряного электрода поддерживает совмещенное редокс-гетерогенное равновесие, а сам электрод можно рассматривать как редокс-гетерогенную буферную систему.

Перед решением задач рекомендуется выучить следующие основные понятия:

- 1) электродный потенциал;
- 2) редокс-системы первого и второго типа;
- 3) стандартный и формальный редокс-потенциалы;
- 4) ЭДС гальванического элемента;
- 5) константа редокс-процесса.

Знать:

- 1) механизм возникновения электродного и редокс-потенциала;
- 2) устройство гальванических элементов, их условную запись;
- 3) устройство водородного, каломельного, хлорсеребряного и стеклянного электродов;
- 4) уравнение Нернста.

Уметь:

- 1) составлять электронно-ионное уравнение процессов окисления и восстановления;
- 2) записывать схемы гальванических цепей;
- 3) определять направление редокс-процесса;
- 4) рассчитывать константу редокс-процесса.

Обратить внимание на то, что:

- 1) в уравнении Нернста под знаком логарифма может стоять отношение:

$$\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}, \frac{\nu(\text{Ox})}{\nu(\text{Red})}, \frac{c_{\text{исх}}(\text{Ox})V_{\text{исх}}(\text{Ox})}{c_{\text{исх}}(\text{Red})V_{\text{исх}}(\text{Red})}, \frac{m(\text{Ox})M(\text{Ox})}{M(\text{Red})m(\text{Red})}$$



2) для расчета константы редокс-процесса необходимо помнить, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равняется числу электронов, присоединяемых окислителем;

3) изменение редокс-потенциала определяется соотношением активностей окисленной и восстановленной форм. Если соотношение активностей окисленной и восстановленной форм больше единицы, то значение редокс-потенциала системы увеличивается по сравнению со стандартным потенциалом; если соотношение активностей окисленной и восстановленной форм меньше единицы, то значение редокс-потенциала системы уменьшается по сравнению со стандартным потенциалом.

Примеры решения типовых задач

Расчет стандартного электродного потенциала по известным значениям ЭДС и электродного потенциала другого электрода

Пример 8.1. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, анодом которого является цинк, опущенный в раствор сульфата цинка, равна 0,47 В. Вычислите стандартный электродный потенциал другого электрода. Как изменяется масса цинковой пластинки в ходе работы гальванического элемента?

Решение. По определению стандартная ЭДС равна разности стандартных редокс-потенциалов:

$$E^0 = \varphi_r^0(\text{Ox}) - \varphi_r^0(\text{Red}).$$

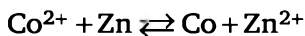
Значение $\varphi_r^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ (см. прил. 18).

Вычислим электродный потенциал катода:

$$0,47 = \varphi_r^0(\text{Ox}) - (-0,76).$$

Отсюда $\varphi_r^0(\text{Ox}) = -0,29 \text{ В}$. Это значение стандартного потенциала редокс-пары Co^{2+}/Co .

Поскольку в гальваническом элементе протекает реакция



масса цинковой пластинки уменьшается.

Определение направления редокс-процесса в стандартном состоянии

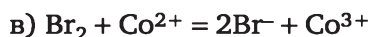
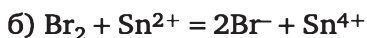
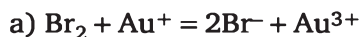
Пример 8.2. Бромная вода — часто используемый в лабораторной практике реактив. Какие из перечисленных ионов можно окислить бромной водой: а) золота(I); б) олова(II); в) кобальта(II)?

Решение. В стандартном состоянии редокс-процесс может протекать самопроизвольно, если значение разности потенциалов предполага-



емого окислителя и предполагаемого восстановителя положительно:
 $\Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^0(\text{Ох}) - \Delta\varphi_r^0(\text{Red}) > 0$.

По условию задачи бромная вода является окислителем, следовательно, золото(I), олово(II), кобальт(II) — восстановителями. Решим вопрос, будут ли самопроизвольно протекать следующие реакции:



Стандартные редокс-потенциалы равны (см. прил. 18):

$$\varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}; \quad \varphi_r^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В};$$

$$\varphi_r^0(\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+) = 1,41 \text{ В}; \quad \varphi_r^0(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = 1,95 \text{ В}.$$

Рассчитаем величину $\Delta\varphi_r$ каждой редокс-пары:

$$\text{а) } \Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) - \Delta\varphi_r^0(\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+) = 1,09 - 1,41 = -0,32 \text{ В};$$

$$\text{б) } \Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) - \Delta\varphi_r^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 1,09 - 0,15 = 0,94 \text{ В};$$

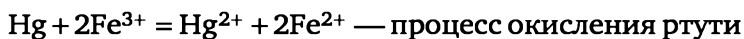
$$\text{в) } \Delta\varphi_r = \Delta\varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) - \Delta\varphi_r^0(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = 1,09 - 1,95 = -0,86 \text{ В}.$$

Ответ: реакции а) и в) самопроизвольно протекать не будут, так как $\Delta\varphi_r < 0$. Реакция б) протекает самопроизвольно, так как $\Delta\varphi_r > 0$.

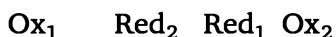
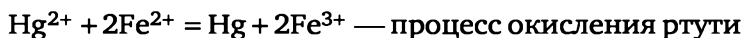
**Определение направления редокс-процесса
в состоянии, отличающемся от стандартного,
с участием редокс-систем первого типа**

Пример 8.3. В водном растворе концентрации ионов ртути(II) и железа(III) равны 0,01 моль/л, а концентрация ионов железа(II) равна 0,001 моль/л. В каком направлении будет протекать процесс в системе, содержащей ионы в указанных концентрациях и избыток металлической ртути? $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Запишем уравнения реакций в ионном виде, направление которых надо определить:



или



$n = 2$ — для редокс-системы Hg^{2+}/Hg ; $n = 1$ — для редокс-системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Для второй редокс-системы активность восстановленной формы (ртути) принимается равной единице.



Стандартные редокс-потенциалы систем равны (см. прил. 18):

$$\varphi_r^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}; \quad \varphi_r^0(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) = 0,85 \text{ В}.$$

Зависимость редокс-потенциала от соотношения концентраций описывает уравнение (8.2). Преобразуем уравнение (8.2), введя коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,303). При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29).

$$\varphi_r(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = \varphi_r^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})};$$

$$\varphi_r(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) = \varphi_r^0(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Hg}^{2+})}{a(\text{Hg}^+)};$$

Рассчитаем редокс-потенциалы данных систем, подставляя известные значения концентраций и стандартных редокс-потенциалов:

$$\varphi_r(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,0591 \cdot \lg \frac{0,01}{0,001} = 0,830 \text{ В};$$

$$\varphi_r(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) = 0,850 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg 0,01 = 0,791 \text{ В}.$$

Определим значение $\Delta\varphi_r$ для каждого случая:

$$\Delta\varphi_r = \varphi_r(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \varphi_r(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) = 0,830 - 0,791 = 0,0390 > 0;$$

$$\Delta\varphi_r = \varphi_r(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) - \varphi_r(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,791 - 0,830 = -0,0390 < 0.$$

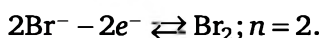
Ответ: окислителем является редокс-система $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и будет происходить процесс окисления ртути: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Hg} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$. (Попутно заметим, что данная реакция используется для обезвреживания пролившейся ртути: она заливается раствором хлорида железа(III).)

Определение направления редокс-процесса в состоянии, отличающемся от стандартного, с участием редокс-систем второго типа

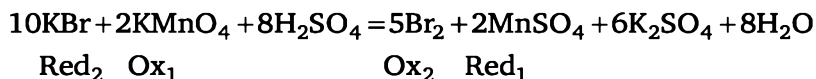
Пример 8.4. Определите, возможна ли реакция между перманганатом калия и бромидом калия в растворе при pH 2, если концентрации равны: перманганата калия 0,01 моль/л; иона марганца(II) 0,0001 моль/л; бромид-иона и брома по 0,01 моль/л. $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Запишем уравнение реакции, направление которой надо определить. В кислой среде перманганат-ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} , а бромид-ион Br^- окисляется до брома.

Определим число электронов, принимающих участие в полуреакциях:



Суммарное уравнение:



Вычислим редокс-потенциалы обеих редокс-систем, содержащихся в растворе, по уравнению (8.6) с учетом коэффициента 2,303:

$$\varphi_r(\text{Ox}) = \varphi_r^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-)a^m(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})};$$

$$\varphi_r(\text{Red}) = \varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Br}_2)}{a(\text{Br}^-)}.$$

Стандартные редокс-потенциалы систем равны

$$\varphi_r^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,51 \text{ В};$$

$$\varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$$

(см. прил. 18).

При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29).

Вычислим редокс-потенциалы обеих редокс-систем, подставляя в уравнение (8.6) известные значения концентраций и стандартных редокс-потенциалов:

$$\begin{aligned} \varphi_r^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= 1,51 + \frac{0,0591}{5} \lg \frac{0,01 \cdot (10^{-2})^8}{0,0001} = 1,35 \text{ В}; \\ \varphi_r^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) &= 1,09 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{0,01}{0,001} = 1,09 \text{ В}. \end{aligned}$$

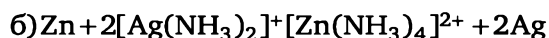
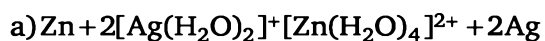
Реакция между перманганатом калия и бромидом калия может протекать, так как $\Delta\varphi_r = \varphi_r(\text{Ox}) - \varphi_r(\text{Red}) = 1,35 - 1,09 = 0,26 \text{ В} > 0$.

Ответ: реакция между перманганатом калия и бромидом калия может протекать самопроизвольно, так как разность редокс-потенциалов положительна.

Определение глубины протекания редокс-процесса для стандартного состояния

Пример 8.5. Сопоставьте глубину протекания процесса восстановления ионов серебра металлическим цинком: а) если серебро находится в составе аквакомплекса; б) если серебро находится в составе аммиокомплекса.

Решение. Убыль энергии Гиббса, показывающая глубину протекания процесса, связана с разностью потенциалов ($\Delta\varphi_r$) уравнением (8.4). При условии, что множитель nF для сравниваемых реакций имеет одинаковое значение, о глубине протекания процесса можно судить по значению величины $\Delta\varphi_r$:



Для обеих реакций $n = 2$.



Стандартные редокс-потенциалы этих редокс-пар найдем в прил. 18:

$$\varphi_r^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ В}; \varphi_r^0([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag} + 2\text{NH}_3) = 0,373 \text{ В};$$

$$\varphi_r^0([\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / \text{Zn} + 4\text{NH}_3) = -1,04 \text{ В}; \varphi_r^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ В}.$$

Определим, будут ли самопроизвольно протекать реакции, рассчитывая значения $\Delta\varphi_r$ для каждого редокс-процесса:

$$\text{а) } \Delta\varphi_r = \varphi_r^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - \varphi_r^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ В};$$

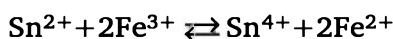
$$\text{б) } \Delta\varphi_r = \varphi_r^0([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag} + 2\text{NH}_3) - \varphi_r^0([\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / \text{Zn} + 4\text{NH}_3) = 0,373 - (-1,04) = 1,41 \text{ В}.$$

Ответ: глубина протекания процесса восстановления ионов серебра, находящихся в растворе аквакомплекса, цинком больше глубины протекания процесса восстановления ионов серебра, находящихся в составе аммиачного комплекса, металлическим цинком, так как $1,56 \text{ В} > 1,41 \text{ В}$.

Расчет константы равновесия редокс-процесса

Пример 8.6. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления ионов олова(II) до олова(IV) в водной среде ионами железа(III) при $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Для равновесия



$n = 2$ — для редокс-системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $n = 1$ — для редокс-системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Число электронов, принимающих участие в этом редокс-процессе, равно двум, так как число принятых электронов равно числу отданных.

Воспользовавшись значением стандартных редокс-потенциалов систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ (см. прил. 18), вычислим значение стандартной ЭДС гальванического элемента:

$$\begin{aligned} E^0 &= \varphi_r^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \varphi_r^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = \\ &= 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}. \end{aligned}$$

Константу равновесия редокс-процесса рассчитаем, используя уравнение (8.5) с учетом коэффициента 2,303:

$$\lg K = \frac{nE^0F}{2,303RT}.$$

При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29). Подставляя известные величины в это уравнение, вычислим:

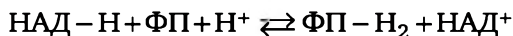
$$\lg K = \frac{2 \cdot 0,62 \text{ В}}{0,0591 \text{ В}} = 9,58 \cdot 10^{20}.$$

Ответ: $9,58 \cdot 10^{20}$.



Расчет константы редокс-процесса

Пример 8.7. Известно, что в ходе биологического окисления протекает реакция



(НАД — никотинамидадениндинуклеотид; НАД⁺ — окисленная форма кофермента; НАД-Н — восстановленная форма кофермента; ФП — флавопротеид-1, фермент, «отнимающий» водород у НАД-Н). Вычислите константу равновесия при 37 °С.

Решение. Формальные потенциалы биологических редокс-систем ФП/ФП-Н₂ и НАД⁺/НАД-Н найдем в прил. 19. Они равны -0,32 В и -0,06 В соответственно. Для записанной выше формы уравнения окислителем является ФП, а восстановителем — НАД-Н. Вычислим значение стандартной ЭДС гальванического элемента:

$$\begin{aligned} E^0 &= \varphi_r^0(\text{ФП}/\text{ФП-Н}_2) - \varphi_r^0(\text{НАД}^+/\text{НАД-Н}) = \\ &= -0,06 - (-0,32) = 0,26 \text{ В.} \end{aligned}$$

Число электронов, принимающих участие в этом редокс-процессе, равно двум. Константу равновесия редокс-процесса рассчитаем, используя уравнение (8.5) с учетом коэффициента 2,303. При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29).

Подставляя известные величины в уравнение (8.5), вычисляем:

$$\lg K = \frac{2 \cdot 0,62 \text{ В}}{0,0591 \text{ В}} = 10^{8,8} = 6,29 \cdot 10^8.$$

Ответ: $6,29 \cdot 10^8$.

Расчет редокс-потенциала для редокс-системы с заданным соотношением активностей окисленной и восстановленной форм

Пример 8.8. Вычислите теоретическое значение редокс-потенциала для системы, содержащей по 10 мл растворов гексацианоферрата(III) калия и гексацианоферрата(II) калия с концентрациями 0,01 и 0,5 моль/л; температура равна 298 К.

Решение. Зависимость редокс-потенциала от соотношения активностей описывает уравнение (8.2):

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}.$$

Перейдем от натурального логарифма к десятичному:

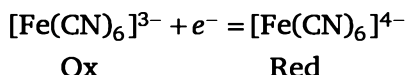
$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где φ_r^0 — стандартный редокс-потенциал, табличная величина при 298 К.



Последней формулой пользоваться удобнее, так как значение стоящего перед логарифмом множителя при разных температурах приведено в прил. 29.

Для разбавленных растворов можно считать, что ионная сила равна нулю ($I \rightarrow 0$), тогда коэффициенты активности ($f(\text{Ox})$ и $f(\text{Red})$) можно считать равными единице, а активности окисленной и восстановленной форм можно приравнять концентрациям. Число электронов, принимающих участие в элементарном редокс-процессе, определяется полуреакцией:



$n = 1$.

Стандартный редокс-потенциал данной редокс-системы равен 0,36 В (см. прил. 18). При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29).

При сливании растворов равных объемов концентрация каждого компонента уменьшается вдвое. Вычислим концентрации окисленной и восстановленной форм после смешения:

$$c(\text{Ox}) = 0,01 : 2 = 0,005 \text{ моль/л}; c(\text{Red}) = 0,5 : 2 = 0,25 \text{ моль/л}.$$

Подставляя в модифицированное уравнение (8.2) вычисленные значения концентраций и справочную величину стандартного редокс-потенциала, найдем

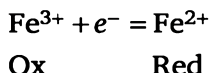
$$\varphi_r = 0,36 + 0,0591 \lg \frac{0,005}{0,25} = 0,259 \text{ В}.$$

Ответ: 0,259 В.

Расчет отношения активностей окисленной и восстановленной форм редокс-системы по известному значению редокс-потенциала

Пример 8.9. Редокс-потенциал системы, состоящей из платины, опущенной в раствор, содержащий смесь хлорида железа(II) и хлорида железа(III), при 298 К равен 0,783 В. Вычислите отношение концентраций ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Решение. Число электронов, принимающих участие в редокс-процессе, определяется полуреакцией:



$n = 1$.

В соответствии с уравнением (8.2):

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + 0,0591 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}.$$



При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29). Преобразуем данное выражение:

$$\lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{\varphi_r - \varphi_r^0}{0,0591},$$

где $\varphi_r^0 = 0,77 \text{ В}$ — значение стандартного потенциала редокс-системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (см. прил. 18). Вычислим соотношение концентраций ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} :

$$\lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,783 - 0,770}{0,0591} = 0,220;$$

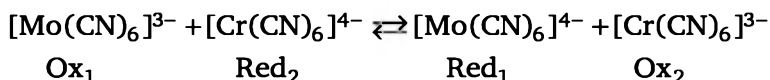
$$\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 10^{0,220} = 1,66.$$

Ответ: отношение концентраций ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} равно 1,66.

Расчет отношения активностей окисленной и восстановленной форм редокс-системы по известному изменению энергии Гиббса реакции

Пример 8.10. Изменение энергии Гиббса (298 К) реакции между двумя редокс-парами: $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ равно -200 кДж/моль . Вычислите отношение активностей $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ для исходного состояния, если отношение активностей $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ в исходном состоянии было равно пяти.

Решение. Запишем уравнение реакции между данными редокс-парами:



$n = 1$.

В уравнение изотермы Вант-Гоффа (2.11)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(\text{Ох}_2)a(\text{Red}_1)}{a(\text{Red}_2)a(\text{Ох}_1)}$$

подставим $\Delta G^0 = -nE^0F$ и получим:

$$\Delta G = -nE^0F + RT \ln \frac{a([\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-})a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-})}{a([\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-})a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-})}.$$

По определению стандартная ЭДС равна разности стандартных редокс-потенциалов: $E^0 = \varphi_r^0(\text{Ох}) - \varphi_r^0(\text{Red})$ или

$$\begin{aligned} E^0 &= \varphi_r^0([\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}) - \varphi_r^0([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}) = \\ &= 0,73 - (-1,28) = 2,01 \text{ В}, \end{aligned}$$



где 0,73 В — значение стандартного потенциала редокс-системы $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$; -1,28 В — значение стандартного потенциала редокс-системы $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ (см. прил. 18).

Рассчитаем отношение активностей $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$:

$$-200\,000 \text{ Дж/моль} = -1 \cdot 2,01 \text{ В} \cdot 96\,480 \text{ Кл/моль} +$$

$$+ 2478 \ln \frac{5a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-})}{a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-})};$$

$$-2,45 = \ln \frac{5a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-})}{a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-})};$$

$$\frac{a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-})}{a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-})} = 0,0172.$$

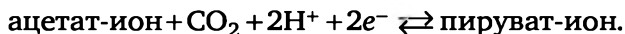
Тогда отношение активностей $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-} = 1/0,0172 = 58,1$.

Ответ: 58,1.

Расчет редокс-потенциала системы второго типа

Пример 8.11. Концентрации ацетат- и пируват-ионов в системе равны между собой; чему станет равным редокс-потенциал этой биологической редокс-системы при pH 6? $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Полуреакция, связывающая ацетат-ион (окисленная форма) и пируват-ион (восстановленная форма), имеет следующий вид:



Для этой редокс-системы $n = m = 2$. При 298 К значение множителя $2,303 RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29), поэтому уравнение (8.6) применительно к этой задаче имеет вид

$$\varphi = \varphi^0 - 0,0591 \text{pH}.$$

Преобразуем это уравнение относительно φ^0 :

$$\varphi^0 = \varphi + 0,0591 \text{pH}.$$

Если pH 7,4, то потенциал φ становится мидпойнт-потенциалом (φ^{0*}). Мид-пойнт-потенциал системы ацетат/пируват равен -0,70 В (см. прил. 19):

$$\varphi^0 = \varphi^{0*} + 0,0591(7,4);$$

$$\varphi = -0,70 + 0,0591(7,4) = -0,263 \text{ В}.$$

Таким образом, редокс-потенциал при pH 6 будет равен

$$\varphi = -0,70 + 0,0591 \cdot 7,4 - 0,0591 \cdot 6 = -0,17 + 0,0591(7,4 - 6) = -0,09 \text{ В}.$$

Ответ: при pH 6 редокс-потенциал системы станет равным -0,09 В.



Расчет изменения редокс-потенциала при введении в редокс-систему окислителя или восстановителя

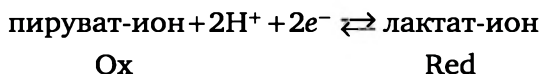
Пример 8.12. Концентрации лактат- и пируват-ионов в буферном растворе равны между собой; рН 7. Как изменится потенциал при окислении 1/10 части лактат-ионов до пируват-ионов?

Решение. Воспользуемся модифицированным уравнением (8.6) для редокс-систем второго типа:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Ox})a^m(\text{H}^+)}{a(\text{Red})}.$$

При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29).

Определим число электронов, принимающих участие в полуреакции:



$$n = 2; m = 2.$$

Формальный редокс-потенциал этой редокс-системы равен –0,19 В (см. прил. 19).

Преобразуем последнее выражение аналогичному примеру 8.11:

$$\begin{aligned} \varphi_r &= \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{nT} \left[\lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} - (-m \lg a(\text{H}^+)) \right] = \\ &= \varphi_r^0 + \frac{0,0591}{2} 2\text{pH} = \varphi_r^0 - 0,0591\text{pH}. \end{aligned}$$

Подставляя известные значения формального редокс-потенциала и рН, вычислим редокс-потенциал этой системы до процесса окисления:

$$\varphi_r = (-0,19) - 0,0591 \cdot 7 = -0,6037 \text{ В}.$$

При окислении 1/10 части лактат-ионов концентрация окисленной формы увеличится на 1/10, а концентрация восстановленной формы уменьшится на 1/10. Тогда:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{2F} \left[\lg \frac{a(\text{Ox}) + 0,1}{a(\text{Red}) - 0,1} (-2\text{pH}) \right].$$

Вычислим редокс-потенциал системы после процесса окисления:

$$\varphi_r' = -0,19 + \frac{0,0591}{2} \left[\lg \frac{1,1}{0,9} (-2 \cdot 7) \right] = -0,226 \text{ В}.$$

Определим, насколько изменится значение редокс-потенциала после процесса окисления:

$$|\Delta\varphi_r| = |\varphi_r' - \varphi_r| = |-0,6037 - (-0,226)| = 0,3777 \text{ В}.$$



Ответ: редокс-потенциал системы пируват/лактат увеличится на 0,3777 В.

Расчет изменения редокс-потенциала при введении в редокс-систему окислителя или восстановителя

Пример 8.13. Редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин равен при 298 К 0,055 В. Как изменится редокс-потенциал системы, если 5 % гемоглобина будет окислено нитритом натрия?

Решение. Рассчитаем по модифицированному уравнению (8.2) соотношение концентраций окисленной (метгемоглобин) и восстановленной (гемоглобин) форм:

$$\lg \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})} = \frac{0,055 - 0,17}{0,0591};$$

$$\frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})} = 10^{-1,95} = 0,0111, \text{ или } \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})} = 1 : 89.$$

Примем за x количество вещества метгемоглобина, тогда $89x$ — количество вещества гемоглобина. Окисляется $0,05 \cdot 89x = 4,45x$ гемоглобина. Поскольку стехиометрические коэффициенты равны единице, количество вещества образующегося метгемоглобина равно также $4,45x$.

Рассчитаем редокс-потенциал при новом соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм по уравнению (8.2):

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{nT} \lg \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})};$$

$$\varphi_r = 0,17 + 0,0591 \cdot \lg \frac{x + 4,45x}{89x + 4,45x};$$

$$\varphi_r = 0,17 + 0,0591 \cdot \lg 0,065 = 0,17 + 0,0591 \cdot (-1,19) = 0,1 \text{ В.}$$

Ответ: редокс-потенциал в системе возрастает на 0,045 В.

Расчет pH раствора при введении в редокс-систему сильного протолита

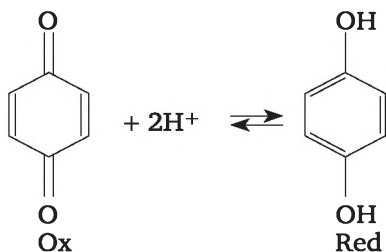
Пример 8.14. В систему, содержащую хинон и гидрохинон в эквимольном соотношении, ввели некоторое количество кислоты, при этом редокс-потенциал увеличился на 77 мВ. На сколько единиц изменился при этом pH раствора? $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Воспользуемся модифицированным уравнением (8.6) для редокс-систем второго типа:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Ox})a^m(\text{H}^+)}{a(\text{Red})}.$$

При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29). Определим число электронов, принимающих участие в полуреакции:





$n = 2; m = 2.$

Пусть φ_1 — исходное значение редокс-потенциала; φ_2 — конечное значение редокс-потенциала. Тогда

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 0,0591 \Delta \text{pH}.$$

Откуда

$$\Delta \text{pH} = \frac{0,077}{0,059} = 1,3.$$

Ответ: pH уменьшился на 1,3 ед.

Расчет потенциала водородного электрода при заданном значении pH

Пример 8.15. Вычислите потенциал водородного электрода, насыщенного водородом при давлении 101 кПа, погруженного в дистиллированную воду при 298 К.

Решение. В соответствии с уравнением (8.1)

$$\varphi_r(\text{H}_2) = \varphi_r^0 + \varphi_r^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg(\text{H}_3\text{O}^+),$$

стандартный потенциал водородного электрода принимается за ноль; $z = 1.$

При 298 К значение множителя $2,303RT/F$ равно 0,0591 В (см. прил. 29). Тогда

$$\varphi_r(\text{H}_2) = -0,0591 \text{ pH},$$

pH дистиллированной воды при 298 К равен 7.

Вычислим значение редокс-потенциала водородного электрода:

$$\varphi_r(\text{H}_2) = 7 \cdot (-0,0591) = -0,413 \text{ В}.$$

Ответ: $-0,413 \text{ В}.$

Расчет потенциала электрода, электролитом которого является буферный раствор

Пример 8.16. Вычислите потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в буферный раствор, содержащий равные массы гидрофосфата и дигидрофосфата натрия.



Решение. Воспользуемся уравнением

$$\varphi_r(\text{H}_2) = -0,0591\text{pH}.$$

Величину pH буферного раствора найдем по уравнению (5.13):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_a};$$
$$\frac{c_b}{c_a} = \frac{m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)m(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = \frac{M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = 0,845.$$

Значение $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ приведено в прил. 13.

Преобразуем уравнение для расчета потенциала водородного электрода:

$$\varphi_r(\text{H}_2) = -0,0591(\text{p}K_a + \lg(c_b / c_a)).$$

Подставляя в это уравнение известные величины, вычислим:

$$\varphi_r(\text{H}_2) = -0,0591(7,21 + \lg 0,845) = -0,42 \text{ В}.$$

Ответ: $-0,42 \text{ В}$.

Расчет величины ЭДС гальванической цепи, состоящей из двух водородных электродов, электролитами которых являются растворы гидролизующихся солей

Пример 8.17. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в растворы ацетата натрия и хлорида аммония с концентрациями по 1,0 моль/л. Вычислите ЭДС цепи (температура 298 К).

Решение. В соответствии с уравнением Нернста потенциал водородного электрода при 298 К можно рассчитать следующим образом:

$$\varphi_r(\text{H}_2) = -0,0591\text{pH}.$$

Искомая величина будет равна

$$E = \varphi_r(\text{H}_2)_2 - \varphi_r(\text{H}_2)_1 = 0,0591(\text{pH}_1 - \text{pH}_2),$$

где pH_1 — pH раствора ацетата натрия; pH_2 — pH раствора хлорида аммония.

Вычислим pH соли NaCH_3COO , гидролизующейся по аниону, если $\text{p}K_a = 4,76$ (см. прил. 13):

$$\text{pH}(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 7 + 0,5(\text{p}K_a + \lg c_b) = 7 + 0,5(4,76 + \lg 1) = 9,38.$$

Вычислим pH соли NH_4Cl , гидролизующейся по катиону, если $\text{p}K_a = 9,24$ (см. прил. 13):

$$\text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5(\text{p}K_a + \lg c_a) = 0,5(9,24 + \lg 1) = 4,62.$$



Рассчитаем значение ЭДС гальванического элемента:

$$E = 0,0591(9,38 - 4,62) = 0,281 \text{ В.}$$

Ответ: 0,281 В.

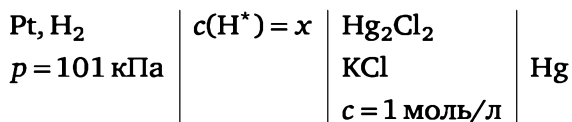
Расчет величины рН по известному значению ЭДС водородно-каломельной цепи

Пример 8.18. Гальванический элемент составили из каломельного ($c(\text{KCl}) = 1$ моль/л) электрода и водородного электрода, погруженного в желудочный сок. ЭДС элемента равна 340 мВ при 37 °С. Вычислите рН желудочного сока.

Решение. В соответствии с уравнением Нернста потенциал водородного электрода при 310 К можно рассчитать следующим образом:

$$\varphi_r(\text{H}_2) = -0,0615 \text{ рН.}$$

Потенциал электрода сравнения $\varphi_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ при $c(\text{KCl}) = 1$ моль/л и $T = 310 \text{ К}$ равен 0,278 В. Схема гальванической цепи:



ЭДС этой гальванической цепи выразим уравнением

$$E = \varphi_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - \varphi_r(\text{H}_2) = \varphi_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 0,061 \text{ рН.}$$

Отсюда рН составляет

$$\text{рН} = \frac{\varphi_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - E}{-0,0615}.$$

Подставляя известные величины, найдем:

$$\text{рН} = \frac{0,278 - 0,340}{-0,0615} = 1,01.$$

Ответ: 1,01.

Расчет ЭДС гальванической цепи, составленной из двух стеклянных электродов, при известных значениях рН растворов

Пример 8.19. Вычислите ЭДС гальванического элемента (при 25 °С), составленного из двух стеклянных электродов, погруженных в растворы хлороводородной кислоты с рН 1 и с рН 3. Константы стеклянных электродов численно равны между собой.

Решение. Потенциал стеклянного электрода зависит от $c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

Воспользуемся модифицированным уравнением Нернста, включающим вместо стандартного потенциала константу стеклянного электрода, зависящую от свойств мембраны:

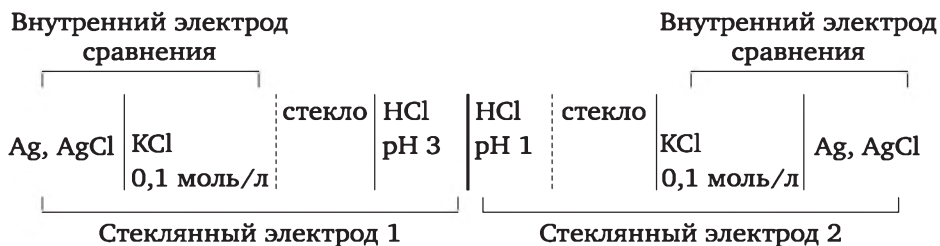
$$\varphi_r = K + \frac{2,303RT}{nF} \lg a(\text{H}_3\text{O}^+).$$



Произведя простейшие преобразования, аналогичные предыдущим задачам, получим:

$$\varphi_r = K - 0,0591pH.$$

В случае равенства K для обоих электродов потенциал электрода будет тем больше, чем меньше pH раствора. Схема гальванической цепи:



Искомая ЭДС равна:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{гст2} - \varphi_{гст1} = K - 0,0591pH_2 - (K - 0,0591pH_1) = \\ &= 0,0591(pH_1 - pH_2) = 0,0591(3 - 1) = 0,118 \text{ В.} \end{aligned}$$

Ответ: ЭДС гальванического элемента равна 0,118 В.

Вопросы, упражнения и задачи

8-1. Что называют редокс-системой? Приведите примеры двух разных редокс-систем, в состав которых входят: а) Fe^{2+} ; б) NO_2^- ; в) H_2O_2 .

8-2. В чем заключается механизм возникновения редокс-потенциала?

8-3. Что называют стандартным и формальным редокс-потенциалом?

8-4. Какие факторы влияют на величину редокс-потенциала?

8-5. Как стандартная ЭДС связана с изменением энергии Гиббса редокс-процесса?

8-6. Что является мерой восстановительной способности вещества? Приведите примеры наиболее часто встречающихся восстановителей.

8-7. Что является мерой окислительной способности вещества? Приведите примеры наиболее часто встречающихся окислителей.

8-8. По отношению к воде некоторые вещества ведут себя как окислители, а некоторые — как восстановители. Приведите по два примера таких веществ (в каждом случае простого и сложного вещества). Укажите возможные продукты таких реакций.

8-9. Приведите полуреакции, иллюстрирующие редокс-амфотерность пероксида водорода: а) в щелочной среде; б) в кислой среде.

8-10. В какой среде (кислой или щелочной) окислительные свойства пероксида водорода выражены сильнее? Ответ подтвердите справочными данными.

8-11. Какие свойства пероксида водорода (восстановительные или окислительные) выражены более явно в щелочной среде? Ответ подтвердите справочными данными.

8-12. Какие из перечисленных ионов: Al^{3+} , Cr^{3+} , Cl^- , NO_2^- , Fe^{2+} , Zn^{2+} могут быть в водной среде: а) только окислителями; б) только восстановителями; в) и окислителями, и восстановителями? Ответ поясните.



8-13. Расположите следующие ионы в порядке увеличения их окислительной способности в подкисленном водном растворе: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} .

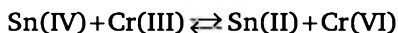
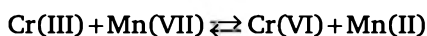
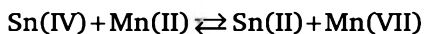
8-14. Расположите следующие редокс-системы в порядке увеличения их восстановительной способности: оксалоацетат/малат, фумарат/сукцинат, пируват/лактат.

8-15. Назовите вещества, которые: а) могут быть восстановлены; б) не могут быть восстановлены иодид-ионом в водном растворе (в стандартном состоянии).

8-16. Можно ли использовать дихромат калия в кислой среде для окисления в стандартном состоянии следующих ионов: а) F^- ; б) Br^- ; в) Fe^{2+} ; г) Co^{2+} ? Ответ подтвердите справочными данными.

8-17. Может ли хлор в стандартном состоянии окислить: а) аммиак до азота; б) сероводород до серы; в) ион марганца(II) до перманганат-иона; г) воду до пероксида водорода? Ответ подтвердите справочными данными.

8-18. В каком направлении будут протекать следующие процессы в кислой среде в стандартном состоянии:



Ответ подтвердите справочными данными.

8-19. В каких нижеперечисленных системах будут самопроизвольно протекать процессы в стандартном состоянии (в водном растворе): а) перманганат калия + хлорид железа(II); б) хлорид марганца(II) + хлорид железа(III); в) перманганат калия + нитрит калия; г) хлорид марганца(II) + нитрат калия? Ответ подтвердите справочными данными.

8-20. Сравните окислительную способность озона, кислорода и пероксида водорода по отношению к нейтральному водному раствору иодида калия. Ответ подтвердите справочными данными.

8-21. Объясните, почему нитрат-ион не окисляет ион железа(II) в растворе с $\text{pH} \approx 7$, но окисляет в растворе с $\text{pH} \approx 1$.

8-22. Какие галогенид-ионы окисляются перманганатом калия в стандартном состоянии в подкисленном растворе, но не окисляются в нейтральном растворе? Ответ поясните.

8-23. Приведите общую схему и конкретный пример, иллюстрирующие два конкурирующих между собой редокс-процесса.

8-24. Изменится ли потенциал редокс-электрода, если к раствору, содержащему: а) гидрофосфатные комплексы Fe(II) и Fe(III) , добавить раствор цианида калия; б) цианидные комплексы Fe(II) и Fe(III) , добавить гидрофосфат натрия? Ответ поясните.

8-25. Объясните, почему присутствие цианид-ионов облегчает окисление кобальта(II) до кобальта(III) и восстановление ионов меди(II) до меди(I).

8-26. Какие химические процессы лежат в основе обезвреживания супероксид-иона и пероксида водорода в организме? Приведите их запись в виде реакций или полуреакций.

8-27. Какие существуют закономерности в существовании устойчивых степеней окисления у d -элементов?

8-28. Приведите примеры редокс-процессов в живых системах, сопровождающихся изменением степеней окисления d -элементов.

8-29. Приведите не менее двух примеров использования окислительно-восстановительных реакций для детоксикации.

8-30. Приведите не менее двух примеров токсического действия, основанного на окислительно-восстановительных реакциях.



8-31. Приведите примеры измерительных электродов, использующихся для: а) потенциометрического определения pH; б) определения концентрации ионов натрия.

8-32. Какие требования предъявляются к электродам сравнения?

8-33. Какая полуреакция протекает в хлорсеребряном электроде (электрод сравнения), если ЭДС гальванического элемента рассчитывается по выражению: а) $E = \varphi_{\text{измер}} - \varphi_{\text{сравн}}$; б) $E = \varphi_{\text{сравн}} - \varphi_{\text{измер}}$?

8-34. Приведите запись гальванической цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов.

8-35. Как, зная ЭДС гальванической цепи, в которой используется хлорсеребряный электрод сравнения, рассчитать потенциал измерительного электрода (возможный диапазон значений ЭДС от -50 мВ до $+50 \text{ мВ}$)?

8-36. Вычислите при 298 К потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в слюну с pH 6,3.

8-37. Вычислите при 298 К потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в раствор нитрата аммония с концентрацией 1 моль/л .

8-38. Вычислите при 298 К потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в раствор уксусной кислоты с концентрацией $0,3 \text{ моль/л}$.

8-39. Вычислите при 298 К потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в раствор, содержащий в 1 л $5,85 \text{ г}$ хлорида натрия и $0,1 \text{ моль}$ хлороводорода, принимая во внимание значение ионной силы раствора.

8-40. Вычислите потенциал цинковой пластинки (298 К), опущенной в раствор нитрата цинка с концентрацией $0,02 \text{ моль/л}$.

8-41. Вычислите потенциал медной пластинки (298 К), опущенной в раствор нитрата меди с концентрацией $0,2 \text{ моль/л}$.

8-42. В растворе концентрация гексацианохромат(III)-иона в три раза превышает концентрацию гексацианохромат(II)-иона. Вычислите редокс-потенциал этой системы при 298 К .

8-43. Соотношение концентраций $\text{НАД}^+/\text{НАД-Н}$ в цитоплазме клеток печени сытых крыс составляет 725, при голодании оно снижается до 208. Вычислите для каждой из систем величину редокс-потенциала и сравните их окислительную способность. $T = 298 \text{ К}$, pH 7.

8-44. В клетках печени отношение концентраций $\text{НАДФ}^+/\text{НАДФ-Н}$ равно $0,01$; а $\text{НАД}^+/\text{НАД-Н}$ примерно 700. Вычислите редокс-потенциал каждой из этих систем и сравните их восстановительную способность. $T = 298 \text{ К}$, pH 7.

8-45. Массовая доля метгемоглобина (% к общему гемоглобину) изменяется с возрастом следующим образом: у новорожденных — $6,22\%$; у детей $1\text{—}3 \text{ мес.}$ — $2,21\%$; у детей $1\text{—}3 \text{ года}$ — $1,13\%$; у детей $7\text{—}14 \text{ лет}$ — $1,08\%$. Как изменяется при этом редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин? ($T = 310 \text{ К}$).

8-46. Смешали раствор хлорида гексаамминкобальта(III) объемом 10 мл и раствор хлорида гексаамминкобальта(II) объемом 15 мл , концентрации обоих растворов $0,1 \text{ моль/л}$. Рассчитайте величину редокс-потенциала этой системы (298 К).

8-47. Смешали раствор гексацианоманганата(III) калия ($c = 10 \text{ ммоль/л}$) объемом 10 мл и гексацианоманганата(II) калия ($c = 2 \text{ ммоль/л}$) объемом 10 мл . Вычислите величину редокс-потенциала полученной системы (298 К).

8-48. Смешали раствор хлорида железа(III) с концентрацией $0,05 \text{ моль/л}$ объемом 15 мл и раствор сульфата железа(II) с концентрацией $0,01 \text{ моль/л}$ объемом 25 мл . Вычислите величину редокс-потенциала этой системы при 298 К .

8-49. Рассчитайте значение редокс-потенциала для системы, полученной смешением раствора хлорида гексаамминкобальта(III) объемом 10 мл с концентрацией 0,05 моль/л и раствора сульфата гексаамминкобальта(II) объемом 25 мл с концентрацией 0,005 моль/л при 298 К.

8-50. Рассчитайте значение редокс-потенциала для системы, полученной смешением раствора гексацианолибдата(III) калия объемом 10 мл с концентрацией 0,1 моль/л и раствора гексацианолибдата(II) калия объемом 15 мл с концентрацией 0,05 моль/л при 298 К.

8-51. Рассчитайте значение редокс-потенциала системы, образовавшейся при смешении растворов хлорида гексаамминкобальта(III) и хлорида гексаамминкобальта(II). Объемы смешиваемых растворов относятся между собой как 1 : 3, а концентрации 2 : 3 (в порядке перечисления), $T = 298 \text{ К}$.

8-52. Смешали растворы тетратионата натрия и тиосульфата натрия объемом 10 мл каждый, концентрации растворов были равны 0,05 моль/л. Вычислите величину редокс-потенциала полученной системы при 298 К.

8-53. В воде объемом 100 мл растворили манганат калия массой 3,94 г и перманганат калия массой 1,58 г. Вычислите редокс-потенциал образовавшейся системы.

8-54. Потенциал серебряной проволоочки, опущенной в раствор нитрата серебра, равен 790 мВ (298 К). Вычислите концентрацию нитрата серебра в растворе.

8-55. Вычислите концентрацию сульфата кобальта(II) в растворе, если известно, что потенциал опущенной в этот раствор кобальтовой пластинки: а) на 2 % больше стандартного электродного потенциала; б) на 10 % меньше стандартного электродного потенциала.

8-56. Чему равно отношение концентраций ионов олова(IV) и олова(II) в редокс-системе с потенциалом, равным 0,2 В? $T = 298 \text{ К}$.

8-57. Чему равно отношение концентраций гексацианолибдат(III)- и гексацианолибдат(II)-ионов в редокс-системе с потенциалом, равным стандартному потенциалу пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$? $T = 298 \text{ К}$.

8-58. Рассчитайте отношение концентраций окисленной и восстановленной форм следующих биологических редокс-систем ($T = 298 \text{ К}$): а) цитохром с, если редокс-потенциал равен 0,24 В; б) гемоглобин, если редокс-потенциал равен 0,52 В; в) миоглобин, если редокс-потенциал равен 0 В; г) ферредоксин, если редокс-потенциал равен 0,45 В; д) цитохром a_3 , если редокс-потенциал равен 0,52 В; е) цитохром c_1 , если редокс-потенциал равен 0,18 В.

8-59. Редокс-потенциал системы, содержащей перманганат- и манганат-ионы, равен +0,62 В ($T = 298 \text{ К}$). Концентрация манганат-иона равна 100 ммоль/л. Чему равна массовая концентрация (г/л) перманганат-иона в этой системе?

8-60. Потенциал платиновой проволоочки, опущенной в раствор, содержащий смесь хлорида железа(III) и сульфата аммония-железа(II), равен 760 мВ (298 К). Какой соли (по массе) содержится в растворе больше и во сколько раз?

8-61. Суммарная концентрация ионов железа в растворе, содержащем смесь хлоридов железа(II) и (III), равна 0,35 моль/л. Вычислите концентрацию каждой соли, если известно, что потенциал платиновой пластинки, опущенной в этот раствор, равен: а) 0,79 В; б) 0,75 В (298 К).

8-62. В растворе объемом 1 л содержится смесь гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия массой 21,75 г, потенциал платиновой пластинки, опущенной в этот раствор, равен 0,32 В (298 К). Вычислите массовую концентрацию (в г/л) каждой соли в этом растворе.

8-63. Вычислите стандартное значение ЭДС (298 К) гальванического элемента, составленного из серебряного ($\text{Ag} | \text{Ag}^+$) и хлорсеребряного ($\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-$) электродов. Какой процесс протекает на аноде?

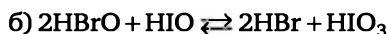
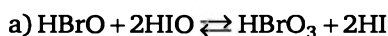


8-64. Вычислите стандартное значение ЭДС (298 К) гальванического элемента, одним из электродов которого является медь, опущенная в раствор сульфата меди, а другим — олово, опущенное в раствор сульфата олова(II). Какой процесс протекает на катоде?

8-65. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, катодом которого является медь, опущенная в раствор нитрата меди, равна 0,48 В. Вычислите стандартный электродный потенциал другого электрода. Как изменяется масса медной пластинки в ходе работы гальванического элемента?

8-66. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, одним из электродов которого является платина, опущенная в раствор смеси гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия, равна 0,60 В. Вычислите возможные значения стандартного электродного потенциала другого электрода (два случая). Как будет изменяться концентрация гексацианоферрат(III)-иона в ходе работы гальванического элемента в обоих случаях?

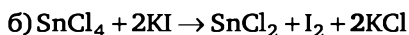
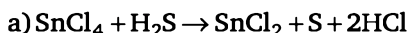
8-67. Протекание какой из реакций в прямом направлении сопровождается уменьшением энергии Гиббса?



Вычислите для каждой реакции ΔG^0 и стандартную ЭДС гальванического элемента.

8-68. В системе, активности веществ которых отвечают стандартному состоянию, в исходном состоянии находились дихромат ионы, ионы железа(II), железа(III), хрома(III) и ионы водорода. Определите направление процесса и вычислите для него значение стандартного изменения энергии Гиббса при 25 °С.

8-69. Можно ли восстановить олово(IV) в олово(II) в стандартном состоянии с помощью реакций:



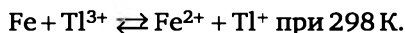
Ответ обоснуйте расчетом констант равновесия реакций.

8-70. В каком случае полнота восстановления ионов железа(III) будет больше: при воздействии иодида калия или сероводорода? Ответ подтвердите расчетом, сделанным для стандартного состояния.

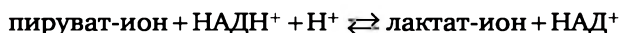
8-71. Рассчитайте значения константы равновесия ($T = 298 \text{ K}$) реакций переноса электрона: а) от цитохрома c_1 к цитохрому c ; б) от цитохрома c к цитохрому a ; в) от цитохрома a к цитохрому f .

8-72. Вычислите константу равновесия реакции диспропорционирования иона меди(I) в водном растворе при 298 К.

8-73. Рассчитайте константу равновесия реакции



8-74. Фермент лактатдегидрогеназа катализирует реакцию



Сколько электронов передается с восстановителя на окислитель? Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 25 °С.

8-75. Рассчитайте отношение констант равновесия реакции переноса электрона от цитохрома c к цитохрому a и от цитохрома a к цитохрому a_3 .

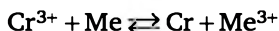
8-76. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, в котором ионы меди(II) восстанавливаются до меди с помощью редокс-системы Me^{2+}/Me , равна 0,75 В. Вычислите ΔG^0 реакции $\text{Cl}_2 + \text{Me} \rightarrow \text{MeCl}_2$.



8-77. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, в котором кобальт окисляется до ионов кобальта(II) с помощью редокс-системы Me^{2+}/Me , равна 0,164 В. Вычислите ΔG^0 реакции $\text{S} + \text{Me} \rightarrow \text{MeS}$.

8-78. Стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции окисления цинка редокс-системой Me^{2+}/Me , равно -120 кДж/моль (298 К). Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором происходит реакция $\text{Br}_2 + \text{Me} \rightarrow \text{MeBr}_2$.

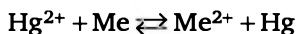
8-79. Константа равновесия реакции



равна $4 \cdot 10^6$ (298 К). Вычислите ΔG^0 реакции $\text{Al}^{3+} + \text{Me} \rightleftharpoons \text{Al} + \text{Me}^{3+}$, если

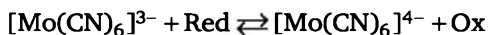
$$\varphi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ В}, \varphi^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}.$$

8-80. Стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции

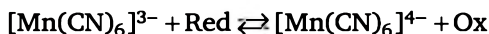


равно $-96,5$ кДж/моль (298 К). Вычислите константу равновесия реакции $\text{Me}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Me}$, если $\varphi^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$, $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$.

8-81. Стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции



равно $-35,7$ кДж/моль (298 К). Вычислите ΔG^0 реакции



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно в стандартном состоянии (все стехиометрические коэффициенты в обоих уравнениях равны единице)?

8-82. Определите направление возможного самопроизвольного протекания реакции: $2\text{Hg} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Hg}_2^{2+}$ при концентрациях ионов 0,1 и 0,0001 моль/л для двух случаев: а) в избытке ионы серебра; б) в избытке ионы ртути.

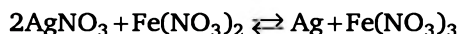
8-83. Соли железа и олова смешали таким образом, чтобы концентрации ионов в растворе стали: железа(III) и олова(II) по 0,01 моль/л; железа(II) и олова(IV) по 0,001 моль/л. В каком направлении будет протекать редокс-процесс в этой системе? Вычислите для этого процесса величину ΔG .

8-84. Растворы веществ смешали таким образом, что концентрации ионов стали равны: гексацианоферрата(II) и гексацианоферрата(III) по 0,1 моль/л; олова(II) 0,01 моль/л; олова(IV) 0,001 моль/л. В каком направлении будет протекать редокс-процесс в этой системе? Вычислите для этого процесса величину ΔG .

8-85. Будет ли протекать окисление нитрит-иона перманганатом калия при концентрациях NO_2^- , NO_3^- , Mn^{2+} и MnO_4^- , равных 0,1 моль/л при pH 6 и температуре 298 К? Ответ подтвердите расчетом.

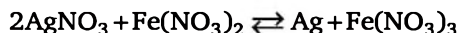
8-86. В гальваническом элементе протекает реакция окисления сульфата железа(II) перманганатом калия в кислой среде. Рассчитайте при 298 К максимальное и минимальное значения ЭДС такого элемента, если концентрации исходных веществ меняются от 0,1 до 0,5 моль/л, а pH колеблется в диапазоне от 1 до 4.

8-87. Для реакции

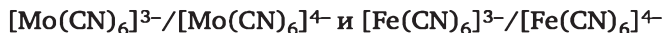


изменение энергии Гиббса (298 К) равно -4 кДж/моль. Концентрации ионов железа в исходном состоянии равны: $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию нитрата серебра.

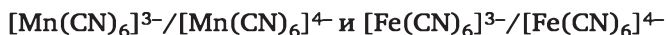


8-88. Для реакции

изменение энергии Гиббса (298 К) равно 4 кДж/моль. В исходном состоянии концентрации ионов Fe^{3+} и Ag^+ равны по $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию нитрата железа(II).

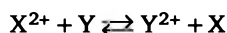
8-89. Изменение энергии Гиббса (298 К) реакции между двумя редокс-парами:

равно –30 кДж/моль. Вычислите отношение активностей $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ для исходного состояния, если отношение активностей $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в исходном состоянии было равно двум.

8-90. Изменение энергии Гиббса (298 К) реакции между двумя редокс-парами:

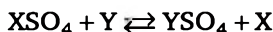
равно –60 кДж/моль. Вычислите отношение активностей $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ для исходного состояния, если отношение активностей $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в исходном состоянии было равно 10.

8-91. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, состоящего из электродов $\text{Ni} \mid \text{NiSO}_4$ и $\text{X} \mid \text{XSO}_4$, равна 0,93 В. Стандартная ЭДС гальванического элемента, состоящего из электродов: $\text{Ni} \mid \text{NiSO}_4$ и $\text{Y} \mid \text{YSO}_4$, равна 0,17 В. Вычислите ΔG реакции



при условии, что в исходном состоянии $a(\text{X}^{2+})/a(\text{Y}^{2+}) = 1 \cdot 10^4$.

8-92. Стандартная ЭДС (298 К) гальванического элемента, состоящего из электродов $\text{Sn} \mid \text{SnSO}_4$ и $\text{X} \mid \text{XSO}_4$, равна 1,03 В. Стандартная ЭДС гальванического элемента, состоящего из электродов: $\text{Sn} \mid \text{SnSO}_4$ и $\text{Y} \mid \text{YSO}_4$, равна 1,83 В. Вычислите ΔG реакции



при условии, что в исходном состоянии $a(\text{X}^{2+})/a(\text{Y}^{2+}) = 1 \cdot 10^5$.

8-93. Максимальная ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух редокс-электродов: $\text{Pt} \mid [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}; [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $\text{Pt} \mid [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}; [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ изменяется в диапазоне $E^0 \pm 0,1$ В. Вычислите для исходного состояния диапазон возможных значений отношения $a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-})/a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$, если в исходном состоянии отношение $a([\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-})/a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})$ изменяется в диапазоне от 0,1 до 10.

8-94. Максимальная ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух редокс-электродов: $\text{Pt} \mid [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}; [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $\text{Pt} \mid [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}; [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ изменяется в диапазоне $E^0 \pm 5\% E^0$. Вычислите для исходного состояния диапазон возможных значений отношения $a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})/a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$, если в исходном состоянии отношение $a([\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-})/a([\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-})$ изменяется в диапазоне от 0,5 до 5.

8-95. В гальваническом элементе, состоящем из электродов $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ и $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$, концентрации электролитов равны по 0,1 моль/л, а их объемы — по 200 мл. Вычислите максимальную полезную работу, совершенную элементом, в ходе которой образовалась медь массой 10 мг (298 К). Изменением объемов электролитов в ходе работы гальванического элемента пренебречь.

8-96. В гальваническом элементе, состоящем из электродов $\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4$ и $\text{Hg} \mid \text{HgSO}_4$, концентрации электролитов равны по 0,2 моль/л, а их объемы —



по 250 мл. Вычислите максимальную полезную работу, совершенную элементом, в ходе которой растворилась ртуть массой 10 мг (298 К). Изменением объемов электролитов в ходе работы гальванического элемента пренебречь.

8-97. Рассчитайте количество вещества цитохрома c_1 в окисленной форме, которое может образоваться из соответствующей восстановленной формы за счет энергии, освобождаемой при окислении глюкозы в количестве $1 \cdot 10^{-8}$ моль до углекислого газа.

8-98. Концентрации ацетат- и пируват-ионов равны между собой. Как изменится редокс-потенциал системы при восстановлении 1/5 части пируват-ионов до ацетат-ионов в буферном растворе, поддерживающем pH 7, при 25 °C?

8-99. Концентрации лактат- и пируват-ионов равны между собой. Как изменится редокс-потенциал при окислении 20 % лактат-ионов до пируват-ионов в буферном растворе, поддерживающем pH 7 при 25 °C?

8-100. Редокс-потенциал системы НАДФ⁺/НАДФ-Н при 298 К и pH 7 равен -0,3 В. Как изменится редокс-потенциал при окислении 1/20 части НАДФ-Н?

8-101. Редокс-потенциал системы НАД⁺/НАД-Н при 298 К и pH 7 равен -0,35 В. Как изменится редокс-потенциал при восстановлении 15 % НАД⁺?

8-102. Концентрация пируват-иона в два раза превышает концентрацию лактат-иона. Рассчитайте редокс-потенциал системы при pH 6,5 и 25 °C.

8-103. При каком значении pH редокс-потенциал системы, содержащей в эквимольном соотношении фумарат и сукцинат-ионы, равен 0 В при 298 К?

8-104. Редокс-потенциал системы ФАД/ФАД-Н₂ при 298 К и pH 7 равен 0,2 В. Чему он станет равным при уменьшении pH на 0,5 ед. при условии, что концентрации окислителя и восстановителя не изменились?

8-105. Редокс-потенциал системы НАДФ⁺/НАДФ-Н при 298 К и pH 7 равен -0,3 В. Как надо изменить pH, не изменяя соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм, чтобы редокс-потенциал стал равным формальному редокс-потенциалу этой системы?

8-106. Для измерения pH слезной жидкости была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного электродов (концентрация хлорида калия равна 0,1 моль/л). Измеренная при 18 °C ЭДС составила 0,764 В. Вычислите pH слезной жидкости.

8-107. Для измерения pH сока поджелудочной железы была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного (насыщенного) электродов. Измеренная при 30 °C ЭДС составила 707 В. Вычислите pH сока поджелудочной железы.

8-108. Для измерения pH крови составлена гальваническая цепь из каломельного (концентрация хлорида калия равна 1 моль/л) и водородного электродов. Вычислите диапазон возможных значений ЭДС составленной цепи ($T = 310$ К).

8-109. Для измерения pH купфферовских клеток печени была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного электродов (концентрация хлорида калия равна 1 моль/л). Измеренная при 37 °C ЭДС составила 675 мВ. Чему равен pH?

8-110. Для измерения pH желчи из пузыря была составлена гальваническая цепь из водородного и хлорсеребряного электродов (концентрация хлорида калия равна 1 моль/л). Измеренная при 25 °C ЭДС составила 0,577 В. Вычислите pH желчи.

8-111. Для определения pH желчи была составлена гальваническая цепь из водородного и хлорсеребряного электродов (концентрация хлорида калия равна 0,1 моль/л). При 20 °C измеренная ЭДС составила 702 мВ. Чему равен pH?

8-112. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в растворы хлороводородной кислоты с концентрациями 0,5 и 0,002 моль/л. Вычислите ЭДС цепи (температура равна 298 К).



8-113. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в буферные растворы, один из которых приготовлен из равных количеств формиата натрия и муравьиной кислоты, а другой — из равных количеств гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия. Вычислите ЭДС цепи (температура равна 298 К).

8-114. Гальванический элемент состоит из водородных электродов, погруженных в желчь, взятую из протоков, и желчь, взятую из пузыря. Вычислите диапазон возможных значений ЭДС элемента при 37 °С, при условии, что рН биожидкостей находится в норме.

8-115. Вычислите ЭДС гальванического элемента (при 25 °С), составленного из двух стеклянных электродов, погруженных в растворы хлороводородной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л и уксусной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л. Константы стеклянных электродов численно равны между собой.

8-116. Вычислите ЭДС гальванического элемента (при 25 °С), составленного из двух стеклянных электродов, погруженных в растворы соляной кислоты с рН 2 и рН 4. Константы стеклянных электродов численно равны между собой.

8-117. Стеклянный электрод, соединенный в гальваническую цепь с электродом сравнения, сначала поместили в буферный раствор с рН 3,5, а потом в исследуемую пробу молока. ЭДС цепи возросла на 0,15 В. Измерения проводились при 18 °С. Величина рН молока в норме находится в пределах от 6,6 до 6,9. Дайте заключение о доброкачественности продукта. (Измерительный электрод заряжается отрицательно по отношению к электроду сравнения.)

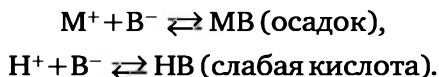


Глава 9

СОВМЕЩЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КОНКУРИРУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗНЫХ ТИПОВ

В гл. 5—8 мы рассматривали такие совмещенные равновесия, в которых конкурирующие между собой частицы принимали участие в однотипных процессах. Более сложным случаем совмещенного равновесия является такое, при котором конкурирующие частицы принимают участие в разнотипных процессах.

Одним из видов совмещения разнотипных равновесий является протолитическое — гетерогенное — равновесие. В лабораторной практике с ним встречаются, изучая растворимость осадков при разных значениях pH. Растворимость труднорастворимых солей, образованных анионами слабых кислот, значительно зависит от pH раствора, т. е. от кислотности. Объясняется это возникающими конкурирующими процессами за анион слабой кислоты между ионом металла и протоном:



В этом совмещенном равновесии объектом конкуренции является анион слабой кислоты (B^-), а конкурирующими частицами — ион металла (M^+) и протон (H^+). Выигрывает конкуренцию ион металла — образуется осадок, выигрывает протон — осадок растворяется. Преобладание того или иного процесса определяется общей константой совмещенного равновесия, которая определяется через частные константы равновесия, чаще всего диссоциативного типа (константы кислотности для протолитических равновесий, константы растворимости для гетерогенных, константы нестойкости для лигандообменных).

Общая константа равновесия равна отношению произведения частных констант диссоциативного типа веществ, стоящих в левой части уравнения, к произведению частных констант диссоциативного типа веществ, стоящих в правой части уравнения. При наличии стехиометрических коэффициентов, отличных от единицы, их необходимо учитывать, возводя частные константы равновесия в соответствующие степени.

Покажем, как рассчитываются такие константы на конкретных примерах.



Известно, что ионы серебра образуют малорастворимые соединения со многими ионами, в том числе и слабых кислот, например AgCN и AgNO_2 . Вычислим константы равновесия для процессов взаимодействия этих солей с азотной кислотой. В соответствии с приведенным выше правилом для реакции



$$K_{\text{общ(I)}} = \frac{K_s(\text{AgCN})}{K_s(\text{HCN})} = \frac{1,4 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-9}} = 1,4 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогично для реакции



$$K_{\text{общ(II)}} = \frac{K_s(\text{AgNO}_2)}{K_s(\text{HNO}_2)} = \frac{1,6 \cdot 10^{-16}}{5,1 \cdot 10^{-9}} = 0,313.$$

Анализ полученных значений констант равновесия показывает, что реакция (I) протекает преимущественно справа налево, для растворения цианида серебра требуется очень большой избыток кислоты. Реакция (II) характеризуется константой, значение которой близко единице. Это значит, что в стандартном состоянии ни один из процессов не является доминирующим. При увеличении концентрации ионов серебра образуется осадок, а при увеличении концентрации кислоты, т. е. уменьшении pH раствора, осадок растворяется.

При изучении влияния pH на растворимость осадков руководствуются преимущественно двумя правилами.

1. Чем слабее кислота, анион которой образует соль, тем меньше требуется концентрация кислоты для растворения осадка. Например, оксалат кальция и карбонат кальция имеют сопоставимые (одного порядка) константы растворимости: $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$; $K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$. Щавелевая кислота является более сильной кислотой, чем угольная, поэтому растворение карбоната кальция начинается при более высоком значении pH, чем растворение оксалата кальция.

2. Чем хуже растворяется соль в воде, тем больше требуется концентрация кислоты для ее растворения. Например, сульфиды железа(II) и свинца(II) значительно различаются по растворимости: $K_s(\text{FeS}) = 5,0 \times 10^{-18}$; $K_s(\text{PbS}) = 2,5 \cdot 10^{-27}$. Общие константы равновесия для процесса взаимодействия этих осадков с сильными кислотами будут равны:

$$K_{\text{общ(I)}} = \frac{K_s(\text{FeS})}{K_{a1} K_{a2} (\text{H}_2\text{S})} = \frac{5,0 \cdot 10^{-18}}{1,05 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-13}} = 4,8 \cdot 10^2;$$

$$K_{\text{общ(II)}} = \frac{K_s(\text{PbS})}{K_{a1} K_{a2} (\text{H}_2\text{S})} = \frac{2,5 \cdot 10^{-27}}{1,05 \cdot 10^{-20}} = 2,4 \cdot 10^{-7}.$$

Первый процесс обратим, однако в стандартном состоянии равновесие смещено в сторону растворения осадка. Известно, что растворение сульфида



железа в соляной кислоте — лабораторный способ получения сероводорода. Второй процесс необратим, т. е. создать избыток кислоты, необходимый для растворения сульфида свинца(II), невозможно. Поэтому растворимые соли свинца (нитрат, ацетат) используются для обнаружения сероводорода. В присутствии сероводорода они образуют черный осадок PbS.

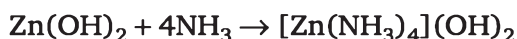
Другой вид совмещения разнотипных равновесий — гетерогенно-лигандообменное равновесие. Растворимость многих осадков зависит от присутствия лигандов, в то же время некоторые комплексные соединения разрушаются за счет образования осадка. В общем виде конкуренцию за ион металла M^+ между лигандом L и анионом B^- можно представить так:



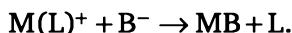
Растворение осадка наблюдается, если в системе преобладает комплексообразование:



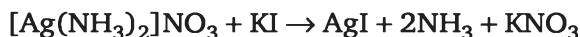
Например, осадок гидроксида цинка растворяется в аммиаке:



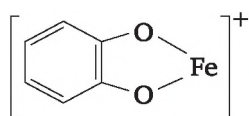
Разрушение комплексного соединения происходит, если в системе преобладает гетерогенный процесс:



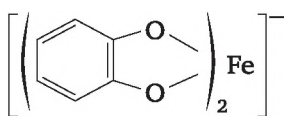
Например, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диаммин-серебра(I) наблюдается образование осадка:



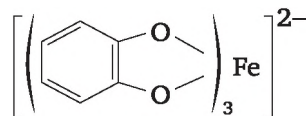
Протолитические процессы оказывают во многих случаях влияние на комплексообразование. В том случае, если лигандом является анион слабой кислоты, состав комплексов может меняться в зависимости от степени протонирования аниона. В сильноокислой среде анион будет полностью протонирован, так как ионизация слабых кислот подавляется сильными кислотами. По мере уменьшения кислотности, т. е. увеличения pH, степень ионизации слабой кислоты увеличивается. Например, пирокатехин образует с ионами железа(III) три комплекса разного состава в зависимости от pH среды. Эти комплексы имеют разные константы нестойкости и различаются по цвету:



pH 2, зеленый
 $K_H = 1 \cdot 10^{-25}$



pH 4,25, фиолетовый
 $K_H = 1 \cdot 10^{-17}$



pH 8,5, красный
 $K_H = 2 \cdot 10^{-5}$



Если лигандом является основание, возможно разрушение комплекса в кислой среде, например:



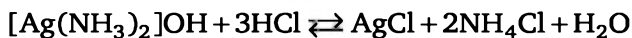
Изменение лигандного окружения влияет на протолитические свойства. Известно, что гемоглобин является слабой кислотой. В координационной сфере молекулы гемоглобина шестое место занято молекулой воды. Присоединение к молекуле гемоглобина молекулы кислорода (лигандообменный процесс) приводит к усилению кислотных свойств: оксигемоглобин ($\text{p}K_a = 6,95$) более сильная кислота, чем гемоглобин ($\text{p}K_a = 8,20$).

Многие биологические редокс-системы являются редокс-системами II типа. Как указывалось в гл. 8, они представляют собой редокс-протолитические системы. В той же главе разбирались примеры влияния лигандного окружения на величину редокс-потенциала, основанного на редокс-лигандообменном равновесии. Совмещение окислительно-восстановительного процесса и образования (или растворения) осадка было показано на примере работы хлорсеребряного электрода сравнения. Здесь приведем еще один характерный пример. На основании сравнения стандартных электродных потенциалов двух редокс-систем: $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ В}$ и $\varphi^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ можно сделать предположение, что ионы меди не окисляют иодид-ионы, так как $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - \varphi^0(\text{I}_2/\text{I}^-) < 0$.

Однако такое заключение находится в противоречии с экспериментом. Причина этого заключается в том, что ион Cu^+ образует малорастворимое соединение CuI . В результате вывода восстановленной формы из раствора в осадок отношение $a(\text{Ox}) : a(\text{Red})$ в уравнении [8.2] резко возрастает, а с ним возрастает и редокс-потенциал — до 0,86 В. Этот редокс-потенциал является стандартным по отношению к редокс-гетерогенной системе $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-/\text{CuI}$. Она является значительно более сильным окислителем, чем $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Таким образом, окисление иодид-ионов ионами Cu^{2+} объясняется тем, что

$$\varphi^0(\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-/\text{CuI}) - \varphi^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,86 - 0,54 < 0.$$

На практике часто приходится сталкиваться с более сложными сочетаниями частных равновесий. На примере реакции



в которой совмещаются гетерогенный процесс $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, два протолитических процесса $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$; $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ и процесс замещения лигандов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ (все процессы представлены в диссоциативном виде), выражение для общей константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{K_{\text{H}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{K_{\text{s}}(\text{AgCl})K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})K_{\text{a}}^2(\text{NH}_4^+)}.$$



Необходимо обратить внимание, что константа кислотности воды $K_a(\text{H}_2\text{O})$ не равна константе автопротолиза воды и рассчитывается по формуле

$$K_a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{K_w}{c(\text{H}_2\text{O})} = 1 \cdot 10^{-14} : 55,6 = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Перед решением задач рекомендуется выучить основные понятия:

- 1) общая константа смещенного равновесия;
- 2) смещенные равновесия;
- 3) конкурирующие процессы;
- 4) аналитический эффект реакций.

Разобрать следующие вопросы:

- 1) критерий обратимости;
- 2) объект конкуренции;
- 3) конкурирующие частицы;
- 4) типы смещенных равновесий.

Уметь:

- 1) составлять электронно-ионное уравнение процессов окисления и восстановления;
- 2) рассчитывать константу редокс-равновесия.

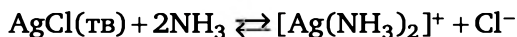
Обратить внимание на то, что в случае смещения равновесий с редокс-процессом в выражение общей константы равновесия подставляют константу по направлению окислительно-восстановительного процесса.

Примеры решения типовых задач

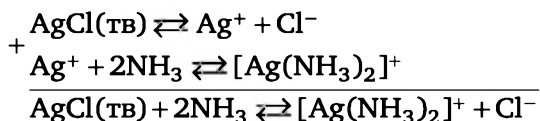
Расчет общей константы смещенных равновесий разного типа

Пример 9.1. Рассчитайте общую константу равновесия взаимодействия хлорида серебра с раствором аммиака. Укажите: а) какие типы равновесий смещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) условия протекания реакции; д) аналитический эффект.

Решение. Для решения вопроса о том, будет ли происходить растворение осадка хлорида серебра в аммиаке (при стандартном состоянии), нужно записать соответствующее уравнение:



Вывести суммарное (конечное) уравнение химического равновесия, иллюстрирующее конкуренцию гетерогенного и лигандообменного процессов:



Таким образом, объектом конкуренции являются ионы серебра(I), а конкурирующими частицами — хлорид-ионы и молекулы аммиака.

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,89 \cdot 10^{-8}} = 3,02 \cdot 10^{-3}.$$

Значения $K_s(\text{AgCl})$ и $K_{\text{н}}$ комплексного иона находим в прил. 14 и 15.

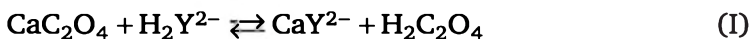
Судя по значению $K_{\text{общ}}$ для рассмотренной выше реакции, можно заключить, что процесс самопроизвольно не идет. Для растворения хлорида серебра следует брать избыток аммиака (в практике используют концентрированный раствор аммиака).

Аналитический эффект реакции — исчезновение белого творожистого осадка.

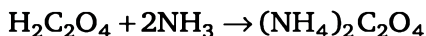
Расчет общей константы совмещенных равновесий разного типа

Пример 9.2. Вычислите константу равновесия реакции оксалата кальция с раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты): а) в отсутствие протолитической буферной системы; б) в присутствии аммиачного буфера. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

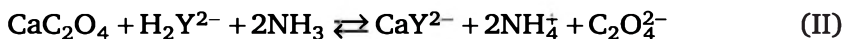
Решение. Запишем уравнение реакции при условии отсутствия буферной системы:



Во втором случае образующаяся щавелевая кислота будет связываться с одним из компонентов аммиачной буферной системы — аммиаком:



Таким образом, суммарное уравнение реакции в ионном виде для взаимодействия оксалата кальция с раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ будет выглядеть так:



Известно, что общая константа кислотности многоосновных кислот равна произведению констант кислотности по каждой ступени. Таким образом,

$$\begin{aligned} K_{\text{а, общ}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) &= K_{\text{а}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})K_{\text{а}}(\text{HY}^{3-}) = \\ &= 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-11} = 3,8 \cdot 10^{-17}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{а, общ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= K_{\text{а}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)K_{\text{а}}(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \\ &= 6,46 \cdot 10^{-2} \cdot 6,16 \cdot 10^{-5} = 3,98 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$



Запишем для уравнений (I) и (II) выражение общей константы совмещенного равновесия:

$$K_I = \frac{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)K_{a,\text{общ}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{K_{\text{нест}}(\text{CaY}^{2-})K_{a_1} \cdot K_{a_2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)};$$

$$K_{II} = \frac{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)K_{a,\text{общ}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{K_{\text{нест}}(\text{CaY}^{2-})K_{a,\text{общ}}^2(\text{NH}_4^+)}.$$

Вычисления, произведенные после подстановки табличных величин K_s , $K_{\text{нест}}$, K_a и рассчитанных $K_{a,\text{общ}}$ для H_2Y^{2-} и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, дают следующий результат:

$$K_I = \frac{2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 3,8 \cdot 10^{-17}}{2,6 \cdot 10^{-11} \cdot 3,98 \cdot 10^{-6}} = 8,4 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{II} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 3,8 \cdot 10^{-17}}{2,6 \cdot 10^{-11} \cdot (5,75 \cdot 10^{-10})^2} = 7,3 \cdot 10^3.$$

Ответ: а) $8,4 \cdot 10^{-10}$; реакция в прямом направлении практически не протекает; б) $7,3 \cdot 10^3$; реакция обратимая, в стандартном состоянии протекает в прямом направлении.

Определение направления процесса с расчетом общей константы совмещенных равновесий

Пример 9.3. Сделайте заключение о возможности растворения оксалата кальция в бромной воде.

Решение: Запишем уравнение реакции:



Рассчитаем ЭДС и K данной окислительно-восстановительной реакции:

$$E^0 = \varphi^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) - \varphi^0(2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1,065 - (-0,49) = 1,555 \text{ В},$$

$$\lg K = \frac{nE}{0,059} = \frac{2 \cdot 1,555}{0,059} = 52,7.$$

Рассчитаем $K_{\text{общ}}$:

$$K_{\text{общ}} = K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)K_{r/o} = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{53} = 2,3 \cdot 10^{44}.$$

Аналитический эффект: растворение осадка белого цвета и исчезновение бурой окраски брома.

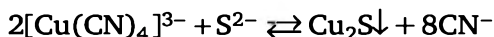
Расчет концентрации электролита, необходимой для разрушения комплексного соединения за счет образования осадка

Пример 9.4. Образуется ли осадок при добавлении к раствору тетрацианокупрата(I) натрия объемом 1 л с концентрацией 0,15 моль,



содержащему помимо этого 0,001 моль цианид-ионов, 1 моль сульфида натрия? Ответ подтвердите расчетом.

Решение. При взаимодействии тетрацианокупрат-иона и сульфид-иона по уравнению



осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие: $P_c > K_s$ или $c^2(\text{Cu}^+)c(\text{S}^{2-}) > K_s(\text{Cu}_2\text{S})$.

Выразим концентрацию свободных ионов Cu^+ , взаимодействующих с ионами S^{2-} с образованием осадка Cu_2S , из выражения константы нестойкости (7.2), применительно к данной задаче:

$$c(\text{Cu}^+) = \frac{K_n([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-})c([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-})}{c^4(\text{CN}^-)} = \frac{2 \cdot 10^{-30} \cdot 0,15}{(10^{-3})^4} = 3 \cdot 10^{-19}.$$

Вычислим P_c для гетерогенного процесса:

$$c^2(\text{Cu}^+)c(\text{S}^{2-}) = (3 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 1 = 9 \cdot 10^{-38}.$$

Сравним рассчитанное значение P_c с табличным значением $K_s(\text{Cu}_2\text{S})$: $9 \cdot 10^{-38} > 2,5 \cdot 10^{-48}$, т. е. $P_c > K_s$ и осадок образуется.

Ответ: осадок образуется.

Вопросы, упражнения и задачи

9-1. Приведите примеры медико-биологического профиля совмещения следующих типов равновесий: а) протолитического и редокс-; б) редокс- и лигандообменного; в) протолитического и гетерогенного; г) гетерогенного и лигандообменного.

9-2. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией веществ: цитратный комплекс кальция и комплекс кальция с ЭДТА. Для разрушения какого комплекса требуется большая концентрация сульфата натрия?

9-3. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией и объемом: нитрат диамминсеребра(I) и дитицианоаргентат(I) калия. Для осаждения иодида серебра из какого комплекса требуется большая масса иодида аммония?

9-4. Для растворения какого осадка: карбоната кальция или сульфата кальция требуется большая концентрация ЭДТА?

9-5. Для растворения вольфрамата меди CuWO_4 требуется меньшая концентрация аммиака, чем для растворения хромата меди CuCrO_4 . Какая из этих солей имеет меньшее значение константы растворимости?

9-6. Для растворения оксалата меди(II) требуется меньшая концентрация соляной кислоты, чем для растворения оксалата железа(II). Какой из этих оксалатов имеет большее значение константы растворимости?

9-7. Константы растворимости солей HA_2 и HB_2 примерно равны. Известно, что $pK_a(\text{HA}) < pK_a(\text{HB})$. Растворение какой из двух солей начнется при большем значении pH?

9-8. Молярная концентрация какой кислоты: азотной или муравьиной должна быть больше для растворения осадка хромата стронция?

9-9. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: хлорида диамминсеребра(I) и бромид диамминсеребра(I). Образование осадка из какого раствора требует меньшего значения pH?



9-10. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: нитрата тетраамминмеди(II) и нитрата тетраамминкадмия. Образование осадка из какого раствора требует большего значения концентрации ионов гидроксония?

9-11. Объясните, почему сульфид меди(II) не растворяется в соляной кислоте, но растворяется в азотной кислоте.

9-12. Приведите пример разрушения комплексного соединения за счет окислительно-восстановительной реакции. Приведите для этого процесса выражение константы равновесия.

9-13. Приведите пример совмещения редокс- и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются ионы Fe^{2+} . Укажите конкурирующие частицы. Сделайте прогноз относительно того, какой процесс будет преобладающим.

9-14. Приведите пример совмещения протолитического и лигандообменного равновесий, в котором объектом конкуренции являются молекулы аммиака. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

9-15. Приведите пример совмещения протолитического и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются гидрофосфат-ионы. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

9-16. Приведите пример совмещения лигандообменного и гетерогенного равновесий, в котором конкурирующими между собой частицами являются цитрат-ион и гидрофосфат-ион. Укажите объект конкуренции. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

9-17. Приведите пример совмещения лигандообменного и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются ионы серебра(I). Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

9-18. Приведите пример совмещения протолитического и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются карбонат-ионы. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

9-19. Приведите пример совмещения протолитического и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются ионы OH^- . Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

9-20. Сульфит магния растворяется в подкисленном растворе перманганата калия. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

9-21. Оксалат кальция растворяется в соляной кислоте, но не растворяется в уксусной кислоте. Укажите в каждом из двух случаев: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

9-22. При добавлении к раствору гексафторалюмината натрия концентрированной серной кислоты образуется сульфат алюминия. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

9-23. Бромид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.



9-24. Известно, что иодид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия, но не растворяется в растворе аммиака. Укажите, в каком направлении будут протекать процессы в системах, содержащих следующие вещества: а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и KI ; б) $\text{K}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ и NH_3 ; в) AgI и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

9-25. При добавлении к суспензии хлорида серебра цинковой пыли происходит переход цинка в раствор в виде ионов. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

9-26. При добавлении к раствору дицианоаргентата калия цинковой пыли происходит переход цинка в состав комплексного аниона. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

9-27. Напишите уравнения реакций гидролиза сульфида калия и сульфида алюминия. В каком из двух случаев совмещаются разнотипные равновесия? Укажите для этого случая: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

9-28. На примере гемоглобина покажите совмещенные однотипные и разнотипные равновесия; какие конкурирующие между собой процессы будут в этих случаях преобладать. Какие другие биолиганды, близкие по химическому строению к порфируну, образуют биоконплексные соединения с *s*- и *d*-элементами?

9-29. Вычислите константы равновесия взаимодействия твердого хлорида серебра с растворами: а) цианида калия; б) тиоцианата калия. Сделайте заключение о возможности протекания процессов в стандартном состоянии и при условии избытка лигандов.

9-30. Вычислите константы равновесия взаимодействия твердого фторида лития с водными растворами: а) хлороводорода; б) уксусной кислоты. Сделайте заключение о возможности протекания процессов в стандартном состоянии и при условии избытка кислоты.

9-31. Вычислите константы равновесия процессов растворения оксалата кадмия и оксалата магния в растворе, содержащем натриевую соль ЭДТА: а) в отсутствие протолитической буферной системы; б) в присутствии аммиачной буферной системы. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

9-32. Вычислите константы равновесия процессов взаимодействия с оксалатом натрия: а) BaNa_2Y ; б) MgNa_2Y (Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты). Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

9-33. Вычислите константы равновесия процессов растворения в соляной кислоте: а) карбоната кальция; б) сульфита кальция; в) оксалата кальция. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

9-34. Вычислите константы равновесия процессов растворения в соляной кислоте: а) карбоната бария; б) карбоната магния. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

9-35. Вычислите константу равновесия взаимодействия карбоната бария с фтороводородной кислотой.

9-36. Вычислите ΔG^0 (298 К) для процессов взаимодействия фосфата кальция с уксусной кислотой, при условии, что образуется: а) гидрофосфат кальция; б) дигидрофосфат кальция. Сделайте заключение о практической осуществимости этих процессов.

9-37. Вычислите константы равновесия процессов растворения в водном растворе аммиака: а) гидроксида меди(II); б) гидроксида цинка. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

9-38. Оцените возможность растворения в хлориде аммония осадков: а) гидроксида алюминия; б) гидроксида марганца(II). Ответ подтвердите расчетом величины константы равновесия.



9-39. Вычислите ΔG^0 (298 K) растворения бромида свинца(II) в растворе, содержащем: а) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$; б) CaNa_2Y (Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты).

9-40. Вычислите ΔG^0 (298 K) для реакций цианида калия с твердым: а) оксалатом железа(II); б) сульфидом железа(II). Являются ли эти реакции обратимыми?

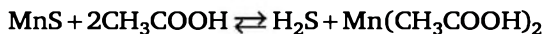
9-41. Может ли уксусная кислота разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$? Ответ подтвердите расчетом константы равновесия.

9-42. Можно ли разрушить комплекс $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ действием нитрата серебра? Ответ подтвердите расчетом константы равновесия.

9-43. Смесь карбоната магния и карбоната кальция обработали раствором, в котором концентрации цитратных комплексов магния и кальция составили по 0,1 моль/л. Как изменится состав твердой фазы? Ответ подтвердите расчетом величины ΔG .

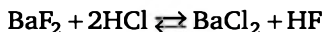
9-44. Над твердой фазой, содержащей смесь карбоната кадмия и карбоната кальция, содержится раствор, в котором концентрации комплексов с ЭДТА равны: а) $c(\text{Ca ЭДТА}^{2-}) = 0,005$ моль/л, $c(\text{Cd ЭДТА}^{2-}) = 1$ моль/л; б) $c(\text{Ca ЭДТА}^{2-}) = 1$ моль/л, $c(\text{Cd ЭДТА}^{2-}) = 0,005$ моль/л. Вычислите для этих условий ΔG процесса и укажите, как будет изменяться в том и другом случае состав твердой фазы.

9-45. Вычислите ΔG (298 K) процесса



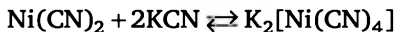
при условии, что P_c равно: а) 0,4; б) 40. Укажите в каждом случае направление процесса.

9-46. Вычислите ΔG (298 K) процесса



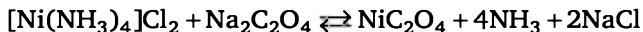
при условии, что P_c равно: а) 0,25; б) 25. Укажите в каждом случае направление процесса.

9-47. Процесс



характеризуется $\Delta G^0 = -48,4$ кДж/моль. Используя значение константы нестойкости тетрацианоникколат-иона, вычислите константу растворимости цианида никеля.

9-48. Константа равновесия реакции



равна 85 (298 K). Используя значение константы нестойкости тетраамминникель-иона, вычислите константу растворимости оксалата никеля.

9-49. Сделайте заключение о возможности растворения оксалата кальция в: а) хлорной воде; б) растворе иода. Ответ подтвердите константой равновесия.

9-50. Сделайте заключение о возможности растворения оксалата бария в подкисленном растворе перманганата калия. Ответ подтвердите константой равновесия.

9-51. Сделайте заключение о возможности растворения карбоната железа(II) в подкисленном растворе перманганата калия. Ответ подтвердите константой равновесия.

9-52. При какой концентрации сульфида натрия начнет выпадать осадок из раствора тетрацианокадмиата(II) калия с концентрацией 0,1 моль/л, содержащего избыток цианид-ионов, равный 0,08 моль/л? Ответ подтвердите расчетом.

9-53. Выпадет ли осадок соли серебра при прибавлении к 1 л раствора нитрата диамминсеребра(I) с концентрацией 0,1 моль/л раствора, содержа-



щему избыток аммиака 1 моль/л: а) 0,01 ммоль KBr; б) 0,01 ммоль KI? Ответ подтвердите расчетами.

9-54. Какое количество вещества аммиака должно содержаться в 1,5 л раствора нитрата диамминсеребра(I) с концентрацией 0,1 моль/л, чтобы прибавление хлорида калия массой 1,5 г не вызвало выпадения осадка?

9-55. Какую массу хлорида натрия можно добавить к раствору нитрата диамминсеребра(I) объемом 2 л с концентрацией 0,5 моль/л, содержащего 0,05 моль/л аммиака, до начала выпадения осадка?



Глава 10

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз; они обусловлены особенностями состава и структуры поверхностей.

Образование поверхности раздела фаз требует совершения работы, следовательно, оно сопровождается увеличением свободной энергии системы. В поверхностном слое накапливается некоторый избыток энергии — поверхностная энергия Гиббса G_s , пропорциональная площади поверхности раздела фаз S :

$$G_s = \sigma S,$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, т. е. работа образования единицы поверхности. Коэффициент поверхностного натяжения также численно равен силе, приложенной к единице длины контура, ограничивающего поверхность, и направленной вдоль этой поверхности перпендикулярно контуру; $\dim \sigma = \text{МТ}^{-2}$, единица измерения — джоуль на квадратный метр ($\text{Дж}/\text{м}^2$) или ньютон на метр ($\text{Н}/\text{м}$). Следует отметить, что коэффициент поверхностного натяжения часто называют поверхностным натяжением.

Самопроизвольное уменьшение свободной поверхностной энергии G_s в однокомпонентных системах возможно только за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз. В многокомпонентных системах уменьшение G_s возможно также за счет уменьшения величины поверхностного натяжения в результате самопроизвольного перераспределения молекул компонента между объемом фазы и поверхностью раздела. Это явление называется адсорбцией.

Границы раздела фаз газ — жидкость и жидкость — жидкость принято называть подвижными, а границы газ — твердое тело, жидкость — твердое тело, твердое тело — твердое тело — неподвижными. Ниже будут рассмотрены адсорбционные процессы в системах, в которых жидкость представлена водным раствором.

В зависимости от природы растворенного вещества (компонента) возможно увеличение или уменьшение его концентрации в поверхностном слое.



Положительно адсорбирующиеся вещества уменьшают коэффициент поверхностного натяжения водной фазы, их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Молекулы ПАВ имеют характерные черты строения: они дифильны, т. е. содержат гидрофобные и гидрофильные фрагменты, и асимметричны. К ПАВ относятся одноатомные спирты, одноосновные карбоновые кислоты, амины, эфиры и др.

Поверхностно-неактивные вещества (адсорбирующиеся отрицательно) либо не изменяют коэффициент поверхностного натяжения водной фазы, либо незначительно его увеличивают. К ним относится большинство неорганических веществ (кислоты, щелочи, соли).

Количественной мерой адсорбции служит величина адсорбции Γ (гамма); $\dim \Gamma = \text{L}^{-2}\text{N}$, единица измерения — моль на квадратный метр (моль/м²). Связь между величиной адсорбции в интервале концентраций и коэффициентом поверхностного натяжения устанавливает уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c_{\text{ср}}}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}, \quad (10.1)$$

где $\Delta\sigma$ — приращение коэффициента поверхностного натяжения, соответствующее приращению концентрации Δc ; $c_{\text{ср}}$ — среднее значение концентрации раствора в интервале концентраций.

Для ПАВ при увеличении концентрации ($\Delta c > 0$) наблюдается уменьшение коэффициента поверхностного натяжения ($\Delta\sigma < 0$). Величину ($d\sigma/dc$) называют поверхностной активностью; она характеризует способность вещества изменять величину поверхностного натяжения раствора. В соответствии с правилом Траубе увеличение длины цепи молекул ПАВ в данном гомологическом ряду (карбоновые кислоты, спирты, амины) вызывает увеличение поверхностной активности в 3—3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Величина адсорбции зависит от природы соприкасающихся фаз, природы и концентрации растворенного вещества. С увеличением концентрации ПАВ величина адсорбции сначала резко возрастает, но затем дальнейшее увеличение концентрации ПАВ вызывает незначительное увеличение этой величины и в конце концов величина адсорбции перестает зависеть от концентрации ПАВ (рис. 10.1).

По теории Лэнгмюра предельной адсорбции Γ_{max} соответствует образование насыщенного (мономолекулярного) адсорбционного слоя, что позволяет рассчитать площадь S поперечного сечения молекулы

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}} N_A} \quad (10.2)$$

и ее длину l :

$$l = \frac{\Gamma_{\text{max}} M}{\rho}, \quad (10.3)$$

где N_A — постоянная Авогадро; ρ — плотность растворенного вещества; M — молярная масса.

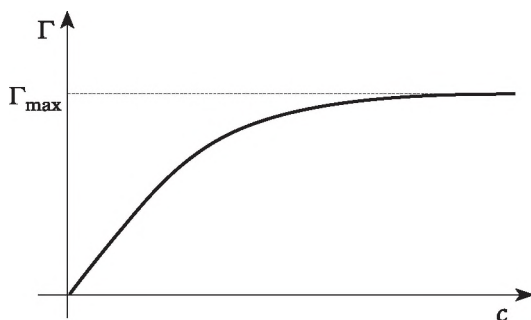


Рис. 10.1. Изотерма адсорбции для НАВ

Величина адсорбции уменьшается при увеличении температуры, что обусловлено усилением интенсивности теплового движения молекул и разупорядочиванием структуры поверхностного слоя.

Причиной адсорбции на поверхности твердых тел является нескомпенсированность силовых полей молекул, находящихся в зонах деформации регулярно устроенной поверхности. Такие зоны называют активными центрами; адсорбцию, проходящую на них, разделяют на физическую и химическую (хемосорбция). Любая поверхность, даже хорошо отшлифованная, имеет свой микрорельеф — совокупность впадин и выступов. Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярным взаимодействием (ван-дер-ваальсовым; в ряде случаев — за счет образования водородных связей) и происходит, как правило, на активных центрах, находящихся во впадинах микрорельефа поверхности. Центры химической адсорбции находятся в основном на выступах микрорельефа; при хемосорбции устанавливаются химические связи между атомами, входящими в состав активного центра, и атомами адсорбирующегося вещества.

Различия между физической адсорбцией и хемосорбцией заключаются в следующем:

1) значения стандартных энтальпий хемосорбции (порядка 80—800 кДж/моль) значительно выше таковых величин физической адсорбции (8—20 кДж/моль), значения стандартных энтальпий хемосорбции близки ΔH^0 химических реакций.

Классический пример адсорбции на твердом теле — поглощение различных газов активированным углем. Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называют адсорбентом, а само адсорбирующееся вещество — адсорбтивом. Практически процесс поглощения вещества поверхностным слоем часто дополняется поглощением адсорбтива всем объемом твердого тела — абсорбцией, суммарный процесс (адсорбция + абсорбция) называют в таком случае просто сорбцией. Сорбция — обратимый процесс. Удаление сорбированного вещества называют десорбцией.



Количественно адсорбция на подвижной (Γ) и неподвижной (a) границах раздела описывается уравнением Лэнгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{c}{\alpha + c}, \quad (10.4)$$

где a_{\max} — величина предельной адсорбции, она достигается при занятии всех активных центров адсорбента; $\dim a = \text{М}^{-1}\text{Н}$, единица измерения — моль/г; α — постоянная величина, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции, имеющая размерность концентрации.

В некоторых случаях для описания адсорбции используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$a = Kc^n, \quad (10.5)$$

где n и K — константы, определяемые экспериментально.

Величину адсорбции из раствора на твердом адсорбенте экспериментально определяют по изменению концентрации растворенного вещества после завершения адсорбции, т. е. установления адсорбционного равновесия, по формуле

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \quad (10.6)$$

где c_0 и c — исходная и равновесная концентрация раствора соответственно, моль/л; V — объем раствора, из которого производилась адсорбция, л; m — масса адсорбента, г.

Константы уравнения Лэнгмюра определяются экспериментально по графику $1/a = f(1/c)$.

Величина адсорбции значительно зависит от удельной поверхности адсорбента. Удельная поверхность адсорбента $S_{\text{уд}}$ равна отношению площади его поверхности к объему. Она обратно пропорциональна размеру частиц и зависит от их формы. При дроблении и измельчении твердых тел величина их удельной поверхности увеличивается вплоть до значений, достигающих тысячи квадратных метров на кубический сантиметр твердого тела. Чем больше удельная поверхность адсорбента, тем больше имеется активных центров и, следовательно, больше величина адсорбции.

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбтива: чем ближе по полярности адсорбент и адсорбтив, тем полнее происходит адсорбция.

При адсорбции из растворов большое значение имеет и полярность растворителя. Наибольшей склонностью к адсорбции обладают вещества с полярностью, промежуточной между полярностями контактирующих фаз. Из водных растворов ПАВ хорошо адсорбируются неполярными адсорбентами (в том числе активированным углем),

а на полярных адсорбентах (карбонаты, алюмосиликаты, оксиды) ПАВ хорошо адсорбируются из неполярных сред. В основе этих явлений лежит конкуренция между молекулами адсорбтива и растворителя за активные центры адсорбента.

В соответствии с правилом Ребиндера адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше начальная разность полярностей.

Адсорбция из растворов электролитов осложняется ярко выраженным характером электростатических взаимодействий, приводящих к образованию на поверхности адсорбента двойного электрического слоя (ДЭС). Различают следующие разновидности адсорбции из растворов электролитов: 1) эквивалентную; 2) обменную; 3) избирательную.

При эквивалентной адсорбции катионы и анионы адсорбируются в таких количествах, которые соответствуют нулевому суммарному заряду. Эквивалентную адсорбцию формально можно рассматривать как адсорбцию неэлектролита, так как при этом не возникают отрицательно или положительно заряженные поверхности. Обменная адсорбция заключается в обмене ионами между адсорбентом и раствором: адсорбенты, способные к обмену катионов, называются катионитами; анионов — анионитами.

При избирательной адсорбции на поверхности адсорбента накапливаются либо катионы, либо анионы. Ионы противоположного заряда сохраняют при этом относительную подвижность в растворе. Таким образом, в результате избирательной адсорбции возникают заряженные поверхности. В соответствии с правилом Панета — Фаянса из раствора преимущественно адсорбируются ионы, которые входят в состав кристаллической решетки твердой фазы или им изоморфные. Так, например, из раствора, содержащего хлорид бария и нитрат стронция, на поверхности кристаллов сульфата бария адсорбируются ионы бария (входят в кристаллическую решетку) и ионы стронция (изоморфны ионам бария); поверхность твердой фазы сульфата бария приобретает положительный заряд. Если тот же адсорбент контактирует с раствором сульфата натрия и перманганата калия, то избирательно на его поверхности адсорбируются сульфат-ионы (входят в кристаллическую решетку) и перманганат-ионы (изоморфны сульфат-ионам). Поверхность твердой фазы приобретает отрицательный заряд. Адсорбция ионов зависит от радиуса иона (она тем больше, чем больше радиус иона) и величины его заряда (многозарядные ионы адсорбируются лучше).

Перед решением задач необходимо выучить основные понятия:

- 1) адсорбция, предельная адсорбция;
- 2) поверхностное натяжение;
- 3) коэффициент поверхностного натяжения;
- 4) поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества;
- 5) поверхностная активность;
- 6) адсорбент, адсорбтив;
- 7) правило выравнивания полярностей Ребиндера.



Разобрать следующие вопросы:

- 1) подвижная и неподвижная поверхности раздела фаз;
- 2) связь между величиной адсорбции и коэффициентом поверхностного натяжения (уравнение Гиббса);
- 3) изменение величины поверхностной активности в гомологическом ряду (правило Траубе);
- 4) связь величины предельной адсорбции с площадью поперечного сечения и осевой длины молекулы;
- 5) уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра.

Обратить внимание на размерность величин адсорбции на подвижной границе фаз и на твердых адсорбентах.

Примеры решения типовых задач

Расчет величины поверхностной активности ПАВ по изменению поверхностного натяжения; расчет величины поверхностной активности гомолога по правилу Траубе, расчет величины адсорбции ПАВ в заданном интервале концентраций

Пример 10.1. Поверхностное натяжение водного раствора пентанола с концентрацией 0,030 моль/л равно $55,3 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 298 К. Оцените величину адсорбции бутанола из раствора с концентрацией 0,015 моль/л при той же температуре.

Решение. Найдем поверхностную активность пентанола $g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})$ в интервале концентраций $c_1 = 0$ (т. е. чистый растворитель); $c_2 = 0,030$ моль/л:

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

где σ_1 — коэффициент поверхностного натяжения воды, справочная величина (см. прил. 22).

В соответствии с правилом Траубе поверхностная активность бутанола, предшествующего члена гомологического ряда предельных одноатомных спиртов, будет в тех же условиях примерно в 3,2 раза меньше:

$$g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})}{3,2}.$$

Поскольку концентрация раствора бутанола, равная 0,015 моль/л, является серединой интервала, в котором рассчитывалась поверхностная активность, величина адсорбции из этого раствора рассчитывается по уравнению Гиббса:

$$\Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{c_{\text{cp}}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})}{RT};$$

$$g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = \frac{(55,3 - 71,97) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,030 - 0) \text{ моль/л}} = \frac{16,66 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{0,030 \text{ моль/л}} = 0,555 \frac{\text{Н/м}}{\text{моль/л}};$$



$$g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{0,555}{3,2} = 0,174 \frac{\text{Н/м}}{\text{моль/л}};$$

$$\Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{0,015 \text{ моль/л} \cdot 0,174 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1} / (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})}{8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ: величина адсорбции бутанола приблизительно равна 1×10^{-6} моль/м².

Расчет осевой длины и площади поперечного сечения молекулы по величине предельной адсорбции

Пример 10.2. Площадь поперечного сечения молекулы пальмитиновой кислоты равна $2,1 \cdot 10^{-9}$ м². Определите величину предельной адсорбции пальмитиновой кислоты на границе бензол-воздух. Вычислите объем раствора, содержащего 4,24 г кислоты в 1 л бензола, требуемый для покрытия монослоем (после испарения бензола) 1,5 м² водной поверхности.

Решение. Величину предельной адсорбции данного вещества рассчитывают по уравнению:

$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{S_{\text{мол}} N_A}.$$

Для покрытия площади S монослоем молекул с площадью поперечного сечения $S_{\text{мол}}$ требуется $S/S_{\text{мол}}$ молекул. Количество вещества, соответствующее этому числу молекул, рассчитывают по соотношению:

$$\nu = \frac{S}{S_{\text{мол}} N_A}.$$

Молярная концентрация имеющегося раствора пальмитиновой кислоты равна

$$c_{(\text{к-ты})} = \frac{m_{(\text{к-ты})}}{M_{(\text{к-ты})} V}.$$

Требуемый объем раствора равен: $V = \nu/c$;

$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{2,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2;$$

$$n = \frac{1,5 \text{ м}^2}{2,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2;$$

$$c_{(\text{к-ты})} = \frac{1,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{256 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$V = \frac{1,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{1,66 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}} = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 0,715 \text{ мл}.$$

Ответ: $\Gamma_{\max} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $V = 0,715$ мл.



Расчет величины адсорбции по уравнению Ленгмюра при заданных константах

Пример 10.3. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M_r = 60$) некоторым адсорбентом составляет $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; $\alpha = 0,06$ моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось из раствора с равновесной концентрацией 0,1 моль/л двумя граммами данного адсорбента?

Решение. По уравнению Ленгмюра рассчитывают величину адсорбции ПАВ:

$$a = a_{\max} \frac{c}{\alpha + c} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 0,1 \text{ моль/л}}{0,06 \text{ моль/л} + 0,1 \text{ моль/л}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г.}$$

Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в два раза больше

$$n(\text{ПАВ}) = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 2 \text{ г} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Масса адсорбированного вещества будет равна: $m(\text{ПАВ}) = n(\text{ПАВ}) \times M(\text{ПАВ})$

$$m(\text{ПАВ}) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 0,37 \text{ г.}$$

Ответ: масса адсорбированного вещества равна 0,37 г.

Расчет величины адсорбции на твердом адсорбенте по изменению концентрации адсорбтива

Пример 10.4. Раствор уксусной кислоты объемом 60 мл с концентрацией 0,1 моль взболтали с 2 г адсорбента. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия ($c = 0,05$ моль/л). На титрование затрачено 15,0 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

Решение. Равновесная концентрация уксусной кислоты равна (по результатам титрования):

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Вычислим концентрацию уксусной кислоты:

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

Величину адсорбции рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m} = \frac{(0,1 - 0,075) \text{ моль/л} \cdot 0,6 \text{ л}}{2 \text{ г}} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г.}$$

Ответ: $a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г.



Вопросы, упражнения и задачи

10-1. Что называется границей раздела фаз? По какому признаку классифицируются границы раздела фаз? Приведите примеры различных границ раздела.

10-2. Что такое поверхностное натяжение? В каких единицах измеряется коэффициент поверхностного натяжения? Какие факторы влияют на величину поверхностного натяжения жидкостей?

10-3. Какими методами можно измерить коэффициент поверхностного натяжения жидкостей?

10-4. Каковы особенности строения молекул ПАВ? Приведите примеры природных ПАВ (по отношению к воде).

10-5. Приведите пример, показывающий, что деление веществ на поверхностно-активные и поверхностно-неактивные является относительным и зависит от природы поверхности раздела фаз.

10-6. Какую зависимость выражает изотерма поверхностного натяжения? Приведите примеры изотерм поверхностного натяжения для ПАВ и поверхностно-неактивных веществ.

10-7. Покажите графически расположение относительно друг друга изотерм поверхностного натяжения растворов масляной, уксусной и пропионовой кислот.

10-8. За счет каких процессов может произойти уменьшение поверхностной энергии Гиббса: а) в однокомпонентных системах; б) в многокомпонентных системах?

10-9. Почему адсорбция является процессом самопроизвольным?

10-10. Какую зависимость выражает изотерма адсорбции? Приведите примеры изотерм адсорбции.

10-11. Представьте на одном графике семейство изотерм адсорбции растворов масляной, уксусной и пропионовой кислот.

10-12. Как формулируется правило Траубе? Приведите примеры, иллюстрирующие это правило.

10-13. Представьте семейства изотерм адсорбции, поверхностного натяжения и поверхностной активности для растворов пропанола, гексанола и бутанола.

10-14. Во сколько раз поверхностная активность уксусной кислоты больше или меньше поверхностной активности масляной кислоты при условии равенства концентраций их разбавленных водных растворов?

10-15. В качестве противоядия при отравлениях метанолом применяют этанол. Дайте обоснование такому применению этанола.

10-16. В чем особенность строения насыщенного мономолекулярного поверхностного слоя ПАВ?

10-17. Изобразите схематически, как ориентируются молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела вода — воздух и бензол — вода.

10-18. Приведите уравнения для расчета длины молекулы ПАВ и площади, приходящейся на молекулу в насыщенном адсорбционном слое. Объясните смысл экспериментально определяемой величины, входящей в эти уравнения.

10-19. Одинакова ли толщина насыщенного адсорбционного слоя и площадь, приходящаяся на одну молекулу в нем, для пропанола и пентанола? Ответ объясните.

10-20. Приведите на одном графике изотермы физической адсорбции вещества при различных температурах.

10-21. Что такое адсорбент? Приведите примеры полярных и неполярных адсорбентов. Для каких целей применяют сорбенты в медицине? Приведите конкретные примеры.



10-22. Какие факторы влияют на величину адсорбции ПАВ из водного раствора? Объясните характер влияния природы ПАВ и адсорбента.

10-23. Как зависит величина адсорбции от удельной поверхности адсорбента? Как можно экспериментально подтвердить эту зависимость?

10-24. Почему природа растворителя оказывает влияние на величину адсорбции? Как экспериментально определить влияние природы растворителя на величину адсорбции?

10-25. Сформулируйте правило выравнивания полярностей Ребиндера. Приведите примеры, иллюстрирующие применимость этого правила.

10-26. Предложите адсорбент для удаления фенола из воды. Объясните свой выбор.

10-27. Как экспериментально определяется величина адсорбции из раствора на твердом адсорбенте? Приведите уравнение для расчета величины адсорбции из раствора.

10-28. В чем заключаются особенности адсорбции сильных электролитов? Перечислите разновидности адсорбции сильных электролитов.

10-29. Имеется раствор, содержащий хлорид бария, иодид кальция и бромид стронция. Какие вещества нужно добавить в небольшом количестве к этому раствору, чтобы поверхность образовавшейся твердой фазы зарядилась: а) положительно; б) отрицательно? Укажите потенциалопределяющие ионы.

10-30. Покажите, как меняется поверхностная активность масляной кислоты в водном растворе с увеличением концентрации ($T = 298\text{ K}$):

c , моль/л	0,03125	0,0625	0,125	0,25
σ , мН/м	65,8	60,4	55,1	47,9

10-31. Сравните поверхностную активность метилпропанола и метилбутанола в водных растворах.

c , моль/л	σ , мН/м	
	метилпропанол	метилбутанол
0,125	52,8	47,6
0,25	44,1	23,7

Выполняется ли правило Траубе?

10-32. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций.

c , моль/л	σ , мН/м	
	пропионовая кислота	масляная кислота
0,0312	69,5	65,8
0,0625	67,7	60,4

Выполняется ли правило Траубе?

10-33. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций.

c , моль/л	σ , мН/м	
	пропионовая кислота	масляная кислота
0,25	64,5	55,1
0,125	60,2	47,9

Выполняется ли правило Траубе?



10-34. Определите и сравните поверхностную активность пропионовой, масляной и изомасляной кислот в водных растворах ($T = 298 \text{ K}$)

с, моль/л	σ , мН/м		
	пропионовая кислота	масляная кислота	изомасляная кислота
0,125	64,5	55,1	54,3
0,25	60,2	47,9	47,3

Сделайте выводы из полученных данных.

10-35. С увеличением концентрации раствора изомасляной кислоты с 0,125 до 0,250 моль/л его поверхностное натяжение снизилось с 55,1 до 47,9 мН/м, а у раствора изовалериановой кислоты — с 43,2 до 35,0 мН/м. Сравните величины адсорбции веществ в данном интервале концентраций при $T = 298 \text{ K}$.

10-36. При уменьшении концентрации раствора новокаина с 0,2 до 0,15 моль/л поверхностное натяжение возросло с $6,9 \cdot 10^{-2}$ до $7,1 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а у раствора кокаина — с $6,5 \cdot 10^{-3}$ до $7,0 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Сравните величины адсорбции двух веществ в данном интервале концентраций ($T = 298 \text{ K}$).

10-37. Вычислите, во сколько раз изменится величина адсорбции масляной кислоты из водного раствора с ростом концентрации по экспериментальным данным ($T = 298 \text{ K}$):

с · 10 ² , моль/л	0,78	1,56	12,5	25,0
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	70,0	69,1	55,1	47,9

10-38. Сравните величины адсорбции пропионовой и масляной кислот из водных растворов в различных интервалах концентраций при $T = 298 \text{ K}$:

с, моль/л	σ , мН/м	
	пропионовая кислота	масляная кислота
$3,12 \cdot 10^{-2}$	69,5	65,8
$6,25 \cdot 10^{-2}$	67,7	61,6
0,25	60,2	47,9
0,50	54,0	39,8

10-39. Определите, во сколько раз возрастает величина адсорбции ПАВ из водных растворов с ростом концентрации, если известны следующие экспериментальные данные:

с, моль/л	50	55	200	250
σ , мН/м	42,5	42,0	25,0	20,0

10-40. Оцените, во сколько раз поверхностная активность пентанола будет больше поверхностной активности этанола в разбавленных растворах одинаковой концентрации.

10-41. Воспользовавшись данными задачи 10.38, оцените величину поверхностной активности капроновой кислоты в интервале концентраций 31,25—62,5 ммоль/л.

10-42. Рассчитайте величину предельной адсорбции жирных кислот, если известно, что площадь поверхностного слоя, приходящаяся на одну молекулу для всего гомологического ряда, составляет $2,05 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.



10-43. Величина предельной адсорбции *n*-толуидина на границе раствор — воздух составляет $6,54 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а на границе раздела вода — бензол — $6,44 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Определите площадь поперечного сечения молекулы ПАВ. Влияет ли природа границы раздела фаз на расположение молекул ПАВ в поверхностном слое?

10-44. Площадь поперечного сечения молекулы этилацетата равна $2,2 \times 10^{-19}$ м². Определите длину молекулы данного вещества (плотность этилацетата $\rho = 0,9$ г/мл).

10-45. Величина предельной адсорбции высших предельных спиртов составляет $7,69 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Определите длину молекулы пропанола и бутанола. Какова площадь поперечного сечения молекулы спиртов этого ряда? (Плотность пропанола и бутанола равна соответственно 0,804 и 0,809 г/мл.)

10-46. Площадь поперечного сечения молекулы олеата натрия составляет $2,8 \cdot 10^{-19}$ м². Вычислите объем раствора 5 г вещества в 1 л бензола, требуемый для покрытия монослоем (после испарения бензола) 2 м² водной поверхности.

10-47. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции пропионовой кислоты на угле составляет $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса вещества адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

10-48. При данной температуре из раствора ПАВ с концентрацией 0,2 моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом $2,96 \cdot 10^{-3}$ моль/г вещества. Определите адсорбционную емкость адсорбента (в моль/л), если $\alpha = 0,07$ моль/л.

10-49. Емкость адсорбента АДФ по холестерину составляет 0,7 мкмоль/г. Какая масса холестерина адсорбируется из плазмы крови, содержащей 4,8 мкмоль/мл холестерина, если $\alpha = 2$ мкмоль/мл? Как изменится величина адсорбции при увеличении концентрации холестерина в плазме до 5,4 мкмоль/мл?

10-50. Отношение констант скоростей десорбции и адсорбции с повышением температуры уменьшается в два раза. Определите, как изменится величина адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией 0,05 моль/л на данном адсорбенте с повышением температуры, если величина предельной адсорбции составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

10-51. Во сколько раз различаются константы скоростей процессов адсорбции и десорбции в системе раствор ПАВ — твердый адсорбент с концентрацией ПАВ 0,1 моль/л, если величина предельной адсорбции составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/г, а в данный момент времени на адсорбенте массой 1 г адсорбировалось $3,3 \times 10^{-3}$ моль вещества?

10-52. Для адсорбции уксусной кислоты на адсорбенте константы уравнения Фрейндлиха равны: $K = 0,50$ моль/г, $n = 0,45$. Рассчитайте величину адсорбции при равновесной концентрации 0,22 моль/л.

10-53. Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л взбалтывался с адсорбентом массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл был затрачен титрант объемом 15 мл с (KOH) = 0,05 моль/л. Определите величину адсорбции уксусной кислоты.

10-54. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием аликвотной доли объемом 40 мл раствором KOH с концентрацией 0,1 моль/л. Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

объем титранта до адсорбции, мл	5,32	10,88	23,60
объем титранта после установления равновесия, мл	1,35	3,75	10,47

Проанализируйте полученные результаты.



10-55. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием аликвотной доли объемом 50 мл раствором KOH с концентрацией 0,1 моль/л. Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

объем титранта до адсорбции, мл	5,50	10,60	23,00
объем титранта после установления равновесия, мл	1,22	3,65	10,20

Проанализируйте полученные результаты.

10-56. К водному раствору этилацетата объемом 70,00 мл с поверхностным натяжением 50 мН/м добавили активированный уголь массой 2 г. После установления адсорбционного равновесия поверхностное натяжение увеличилось до 56 мН/м. Определите величину адсорбции этилацетата на активированном угле (рис. 10.2).

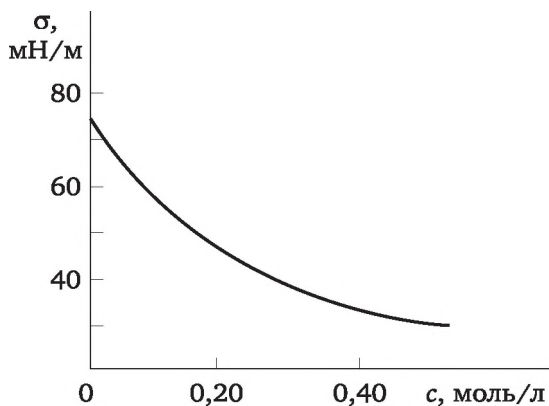


Рис. 10.2. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора этилацетата при 298 К



Глава 11

ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Системы, в которых одна из фаз является непрерывной, так как в ней возможен переход из одной произвольно выбранной точки в любую другую точку без выхода за пределы этой фазы, а другая фаза (или несколько фаз) представляет собой совокупность раздробленных частиц, размеры которых превосходят молекулярные, называются дисперсными. Непрерывную фазу дисперсных систем принято называть дисперсионной средой, а совокупность раздробленных частиц — дисперсной фазой.

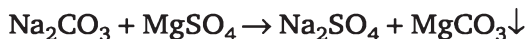
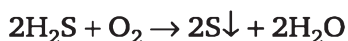
Размеры частиц дисперсной фазы в общем случае варьируют в широком диапазоне: в высокодисперсных системах, которые называют коллоидно-дисперсными (золи), — от 10^{-9} до 10^{-7} м (частицы с размером меньше 10^{-9} м образуют истинные растворы); в грубодисперсных системах (эмульсии, суспензии) — от 10^{-7} до 10^{-5} м (более крупные частицы рассматриваются как отдельные физические тела).

Лабораторные методы получения дисперсных систем основаны либо на дроблении крупных (диспергационные методы), либо на укрупнении мелких (конденсационные методы) частиц. И диспергирование, и конденсация могут протекать как без участия химических или физико-химических процессов, так и с их участием, поэтому условно выделяют физические и химические методы получения дисперсных систем.

Диспергирование проводится с использованием коллоидных и шаровых мельниц, с помощью электричества, ультразвука, вибрации (физические методы) или пептизации (химический метод).

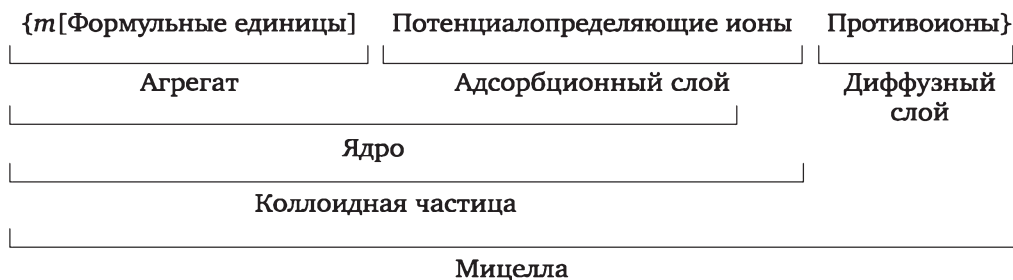
Физические конденсационные методы основаны на создании в гомогенной системе пересыщения путем изменения температуры или состава растворителя. Химические конденсационные методы заключаются в проведении реакций, заканчивающихся образованием нерастворимых веществ. Реакции проводятся таким образом, чтобы скорость образования частиц дисперсной фазы превышала скорость их роста, так как от соотношения скоростей этих процессов зависит степень дисперсности получаемой системы. Такое условие достигается подбором концентраций реагентов, температурного режима, введением ингибиторов роста кристаллов. Для получения зольей методом химической

конденсации можно использовать окислительно-восстановительные и обменные реакции, например:

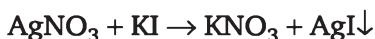


Множество формульных единиц (до нескольких тысяч), соединяясь вместе, образуют агрегат. Ионы, сообщающие поверхности агрегата определенный заряд, называются потенциалопределяющими ионами. Потенциалопределяющие ионы удерживаются на поверхности агрегата за счет межмолекулярных взаимодействий. Агрегат вместе со слоем потенциалопределяющих ионов принято называть ядром коллоидной частицы. Противоионы имеют знак заряда, противоположный потенциалопределяющим ионам. На противоионы со стороны ядер коллоидных частиц действует электростатическое притяжение. В то же время противоионы могут принимать участие в тепловом движении как кинетически самостоятельные единицы. Таким образом, часть противоионов достаточно тесно связана с поверхностью ядер, вместе с потенциалопределяющими ионами они образуют адсорбционный слой. Остальная часть противоионов образует диффузный слой. Агрегат вместе с адсорбционным слоем образует коллоидную частицу. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов, а величина заряда — толщиной диффузного слоя. Чем меньше диффузный слой, тем больше противоионов находится в адсорбционном слое и тем меньше заряд коллоидной частицы. Коллоидная частица и противоионы диффузного слоя образуют мицеллу. Мицелла электронейтральна.

В общем виде строение мицеллы можно представить так:



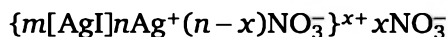
Золи, образующиеся в результате обменной реакции, могут отличаться знаком заряда частиц дисперсной фазы. Например, золь иодида серебра можно получить по реакции



либо в условиях избытка нитрата серебра, либо иодида калия. Рассмотрим оба случая.

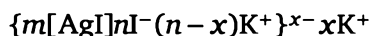


Золь, полученный при избытке нитрата серебра, имеет положительно заряженные частицы. После того, как образуются агрегаты AgI, в растворе останутся ионы K^+ , NO_3^- и Ag^+ . В соответствии с правилом Панета — Фаянса кристаллическую решетку иодида серебра из присутствующих в растворе ионов могут достроить только ионы серебра. Они и сообщают поверхности агрегатов положительный заряд. Противоионами в рассматриваемом примере являются нитрат-ионы. Схема строения мицеллы такого золя записывается следующим образом:



где m — число формульных единиц AgI в агрегате; n — число потенциалопределяющих ионов; x — число противоионов в составе диффузного слоя.

Золь, полученный при избытке иодида калия, имеет отрицательно заряженные частицы. После того, как образуются агрегаты AgI, в растворе останутся ионы K^+ , I^- и NO_3^- . В соответствии с правилом Панета — Фаянса кристаллическую решетку иодида серебра из присутствующих в растворе ионов могут достроить только иодид-ионы (потенциалопределяющие ионы). Противоионами являются ионы калия. Схема строения мицеллы:



где m — число формульных единиц AgI в агрегате; n — число потенциалопределяющих ионов; x — число противоионов в составе диффузного слоя.

Наличие электрического заряда на поверхности коллоидных частиц обуславливает их способность к электрофорезу. Электрофорезом называется перемещение в электрическом поле частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. Частицы с положительным зарядом перемещаются к катоду, а с отрицательным — к аноду.

Дисперсные системы в отличие от истинных растворов термодинамически неустойчивы. Под устойчивостью системы понимают ее способность сохранять во времени все параметры без обмена энергией и веществами с окружающей средой.

Различают седиментационную и агрегативную устойчивость. Седиментационная устойчивость — это устойчивость частиц к оседанию под действием силы тяжести; седиментационно неустойчивые системы с течением времени расслаиваются: легкие частицы всплывают на поверхность, а тяжелые — оседают на дно. Агрегативная устойчивость — это способность дисперсных систем сохранять размер частиц и их индивидуальность. В агрегативно неустойчивых системах происходят процессы укрупнения частиц.



Грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы. Частицам дисперсной фазы таких систем не свойственно броуновское движение, поскольку чем крупнее частица, тем больше столкновений с молекулами дисперсионной среды она испытывает в единицу времени и тем больше вероятность того, что импульсы будут взаимно скомпенсированы.

Коллоидно-дисперсные системы являются седиментационно устойчивыми, так как частицы их дисперсных фаз принимают участие в броуновском движении (вероятность взаимной компенсации импульсов при столкновениях молекул с мелкой частицей уменьшается). Однако коллоидно-дисперсные системы являются агрегативно неустойчивыми. Это связано с большой величиной удельной поверхности дисперсной фазы и, как следствие, большим избытком энергии Гиббса на границах раздела фаз.

В коллоидно-дисперсных системах самопроизвольно протекает агрегация частиц — коагуляция. Пока процессы агрегации не приводят к нарушению седиментационной устойчивости (частицы становятся крупнее, но по размерам не выходят за границу коллоидно-дисперсного состояния), внешне коагуляция может проявляться только в изменении цвета золя. По мере укрупнения частиц система начинает постепенно терять и седиментационную устойчивость — появляется помутнение, а затем выпадает осадок.

Особенно золи чувствительны к добавлению электролитов, которые уменьшают заряд коллоидных частиц за счет сжатия диффузного слоя. Другими словами, электролиты значительно ослабляют действие стабилизирующего фактора: уменьшение электрического заряда на частицах уменьшает электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц, которые легче агрегируют.

Электролитная коагуляция зольей проявляется только при достижении некоторой критической концентрации иона в золе $c_{\text{пор}}$, называемой порогом коагуляции. Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью.

Отношение величин коагулирующих способностей одно-, двух- и трехзарядных ионов составляет приблизительно 1 : 60 : 700, т. е. пропорционально шестой степени заряда иона, имеющего противоположный знак заряда по сравнению с коллоидной частицей (правило Шульце — Гарди).

Экспериментально порог коагуляции определяют добавлением растворов электролита разных концентраций $c(X)$ к серии одинаковых коллоидных растворов; после некоторой экспозиции устанавливают минимальную концентрацию иона, вызвавшую коагуляцию. Расчет проводят по формуле

$$c_{\text{пор}} = \frac{c(X)V_1}{V_0 + V_1}, \quad (11.1)$$



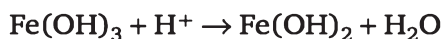
где V_0 — объем золя; V_1 — минимальный объем раствора электролита, вызвавший коагуляцию золя.

Процесс дезагрегации частиц, обратный процессу коагуляции, называют пептизацией. В системе возможно установление равновесия между процессами агрегирования и дезагрегирования частиц фазы; этому состоянию соответствует определенная концентрация частиц в свободной дисперсной системе, равновесная по отношению к осадку. Пептизация тем более вероятна, чем меньше времени прошло с момента коагуляции. Это объясняется тем, что коагулят «стареет», коагуляционные контакты в нем постепенно переходят в конденсационные, частицы фазы срываются и коагуляция принимает необратимый характер.

Пептизацию можно вызвать отмыванием коагулята водой от электролита, вызвавшего коагуляцию золя, — концентрация электролита при этом снижается и становится меньше $c_{\text{пор}}$. Пептизация поверхностно-активными веществами связана с тем, что дифильные молекулы ПАВ адсорбируются на частицах осадка, повышая сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера, т. е. повышая в определенной степени лиофильность лиофобного золя.

Чаще всего пептизацию вызывают добавлением веществ, которые способны восстановить утраченный заряд коллоидных частиц. Пептизаторами могут быть ионы, способные к адсорбции на поверхности агрегатов по правилу избирательной адсорбции Панета — Фаянса, или вещества, реагирующие с частью коагулята с образованием таких ионов. В последнем случае пептизацию называют диссолюционной.

Пептизацию осадка гидроксида железа(III) можно вызвать, например, добавлением хлорида железа(III) или небольшого количества хлороводородной кислоты. В первом случае восстановление заряда осуществляется за счет адсорбции ионов Fe^{3+} на поверхности агрегатов $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Во втором случае хлороводород вступит в реакцию с частью осадка:



Образующиеся ионы адсорбируются на поверхности оставшихся частиц осадка и сообщают им заряд.

Перед решением задач необходимо выучить основные понятия:

- 1) дисперсная система;
- 2) седиментационная и агрегативная устойчивость;
- 3) коагуляция, порог коагуляции, коагулирующая способность электролита;
- 4) правило Шульце — Гарди;
- 5) правило Панета — Фаянса;
- 6) пептизация.

Разобрать следующие вопросы:

- 1) механизм возникновения электрического заряда коллоидных частиц;
- 2) строение мицелл;
- 3) электрофорез.

Примеры решения типовых задач

Определение знака заряда коллоидной частицы по количествам веществ, вступивших в реакцию, лежащую в основе конденсационного способа получения коллоидного раствора

Пример 11.1. Золь иодида серебра получен смешиванием раствора нитрата серебра объемом 20 мл с $c(\text{AgNO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и раствора иодида калия объемом 30 мл с $c(\text{KI}) = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Назовите метод получения золя. Определите знак заряда коллоидных частиц.

Решение. Золь получен химическим конденсационным методом в результате реакции обмена: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$. Знак заряда коллоидных частиц зависит от того, какой электролит взят в избытке. Это определяют, рассчитав взятые количества вещества реагентов: $n(\text{X}) = c(\text{X})V(\text{X})$.

$$n(\text{AgNO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{KI}) = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{KI}) > n(\text{AgNO}_3).$$

После образования золя в избытке иодида калия в растворе останутся ионы K^+ , NO_3^- , I^- . По правилу Панета — Фаянса на агрегатах AgI избирательно адсорбируются потенциалопределяющие ионы I^- , обуславливающие отрицательный знак заряда коллоидных частиц.

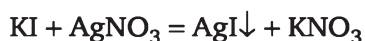
Определение знака заряда коллоидных частиц по сопоставлению величин порогов коагуляции данными электролитами

Пример 11.2. Пороги коагуляции для некоторого гидрозоля равны $c_{\text{пор}}(\text{CaCl}_2) = 0,3$ моль/л, $c_{\text{пор}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0209$ моль/л. Какой по знаку заряд несут частицы золя?

Решение. Коагулирующая способность сульфата натрия по отношению к золю выше коагулирующей способности хлорида кальция. По правилу Шульце — Гарди коагулирующая способность электролита тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона. У Na_2SO_4 заряд анионов больше, чем у CaCl_2 . Значит, коагулирующими ионами являются анионы. Следовательно, частицы золя заряжены положительно.

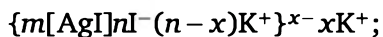
Сравнение коагулирующей способности электролитов

Пример 11.3. Золь иодида серебра получен по реакции



при некотором избытке KI. Его коагулируют растворами сульфата натрия и ацетата кальция. У какого электролита коагулирующая способность больше?

Решение. Так как стабилизатором золя является KI, то мицелла имеет строение

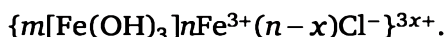


гранула заряжена отрицательно. Следовательно, коагулирующими ионами являются катионы электролитов. Так как заряд иона Ca^{2+} больше заряда иона Na^+ , то коагулирующая способность ацетата кальция больше, чем сульфата натрия.

Выяснение возможности взаимной коагуляции

Пример 11.4. Какие золи: гидроксида железа, иодида серебра (при избытке AgNO_3), иодида серебра (при избытке KI), следует смешать, чтобы произошла взаимная коагуляция?

Решение. Взаимная коагуляция зольей возможна при смешивании зольей с противоположными знаками заряда гранул. Гранулы золя гидроксида железа(III) заряжены положительно:



Гранулы золя иодида серебра при избытке AgNO_3 (потенциалоопределяющие ионы — Ag^+) заряжены положительно $\{m\text{AgInAg}^+(n-x)\text{NO}_3\}^{x+}$, а при избытке KI (потенциалоопределяющие ионы I^-) заряжены отрицательно: $\{m\text{AgInI}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}$.

Следовательно, взаимная коагуляция возможна при сливании зольей: а) гидроксида железа(III) и иодида серебра (при избытке KI) и б) иодида серебра (при избытке AgNO_3) и иодида серебра (при избытке KI).

Определение порога коагуляции по известному количеству электролита, необходимого для добавления к коллоидному раствору

Пример 11.5. Коагуляция гидрозоль железа(III) объемом 10 мл наступила при добавлении к нему раствора сульфата натрия объемом 2 мл с $c(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0025$ моль. Вычислите порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.

Решение. Для расчета порога коагуляции используют формулу (11.1) применительно к данной задаче:

$$\begin{aligned} c_{\text{пор}} &= \frac{c(\text{SO}_4^{2-})V(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V(\text{зольFe}(\text{OH})_3) + V(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \\ &= \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0,002 \text{ л}}{0,010 \text{ л} + 0,002 \text{ л}} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0,208 \text{ ммоль/л;} \end{aligned}$$

где $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2c(1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4)$.



Величину коагулирующей способности вычисляют по формуле

$$V_{\text{пор}} = 1 / c_{\text{пор}} = \frac{1}{0,208 \text{ ммоль/л}} = 4,8 \text{ л/ммоль}.$$

Ответ: $c_{\text{пор}} = 0,208 \text{ ммоль/л}$; $V_{\text{пор}} = 4,80 \text{ л/ммоль}$.

**Определение объема электролита,
необходимого для коагуляции золя,
по известному значению порога коагуляции**

Пример 11.6. Порог коагуляции золя серебра ионами алюминия равен $0,186 \text{ ммоль/л}$. Какой объем 28%-ного раствора сульфата алюминия (пл. $1,33 \text{ г/мл}$) требуется для коагуляции золя объемом 2 л ?

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию 28%-ного раствора сульфата алюминия, подставив известные по условию задачи величины и молярную массу сульфата алюминия:

$$c = \frac{1000 \omega p}{M} = \frac{1000 \cdot 0,28 \cdot 1,33 \text{ г/мл}}{342,15 \text{ г/моль}} = 1,09 \text{ моль/л}.$$

Поскольку $c(\text{Al}^{3+}) = 2c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, концентрация иона коагулятора будет равна $2 \cdot 1,09 \text{ моль/л} = 2,18 \text{ моль/л} = 2180 \text{ ммоль/л}$.

Уравнение для расчета порога коагуляции (11.1) преобразим следующим образом: $c_{\text{пор}} [V(\text{золь}) + V(\text{эл-т})] = c(\text{X})V(\text{эл-т})$, откуда

$$V(\text{эл-т}) = \frac{c_{\text{пор}} V(\text{золь})}{c(\text{X}) - c_{\text{пор}}}.$$

Подставим в это выражение известные по условию задачи величины и вычислим:

$$V(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{0,186 \text{ ммоль/л} \cdot 2 \text{ л}}{2180 \text{ ммоль/л} - 0,186 \text{ ммоль/л}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 0,17 \text{ мл}.$$

Ответ: для коагуляции требуется $0,17 \text{ мл}$ раствора сульфата алюминия.

Вопросы, упражнения и задачи

11-1. Что такое степень дисперсности? Как классифицируются дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы?

11-2. Как классифицируются дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды? Приведите примеры медико-биологического профиля.

11-3. Как классифицируются дисперсные системы по силе межмолекулярного взаимодействия в них? Приведите примеры медико-биологического профиля.

11-4. Объясните, почему коллоидно-дисперсные и грубодисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми.

11-5. Какие основные условия необходимо соблюдать для получения лиозолей?



- 11-6. Какие условия необходимо соблюдать для получения устойчивых эмульсий? Каково биологическое значение эмульсий?
- 11-7. Приведите примеры получения золей методами физической конденсации и физического диспергирования.
- 11-8. Приведите примеры получения золей методами химической конденсации и химического диспергирования.
- 11-9. Предложите метод получения золя хлорида натрия.
- 11-10. Основной частью аппарата «Искусственная почка» является диализатор. Каков принцип устройства простейшего диализатора? От каких примесей можно очистить кровь посредством диализа? От каких факторов зависит скорость диализа?
- 11-11. Охарактеризуйте молекулярно-кинетические свойства золей и сравните их с истинными растворами.
- 11-12. Объясните, почему осмотическое давление коллоидных растворов меняется во времени.
- 11-13. Какими способами можно определить размер частиц дисперсной фазы золей? Как можно установить фракционный состав полидисперсной системы?
- 11-14. Объясните причину возникновения конуса Фарадея — Тиндаля при падении луча света на золь.
- 11-15. Объясните, почему золи рассеивают преимущественно коротковолновое излучение.
- 11-16. Какими способами можно различить раствор низкомолекулярного вещества и коллоидный раствор? На каких свойствах основаны эти способы?
- 11-17. Какими способами можно отличить золь от грубодисперсной системы? На каких свойствах основаны эти способы?
- 11-18. Какие явления наблюдаются при наложении разности потенциалов на коллоидный раствор?
- 11-19. Какие электрокинетические явления наблюдаются при механическом перемещении: а) частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды; б) дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы?
- 11-20. Какое значение имеет для характеристики коллоидно-дисперсных систем дзета-потенциал? Каким образом можно его определить?
- 11-21. Приведите примеры практического использования электрофореза, потенциала течения и потенциала седиментации.
- 11-22. Сопоставьте два типа устойчивости дисперсных систем, укажите возможные причины нарушения устойчивости.
- 11-23. Что называют коагуляцией? Каковы внешние признаки коагуляции? Укажите возможные продукты коагуляции золей.
- 11-24. В чем заключаются различия скрытой, медленной и быстрой коагуляции?
- 11-25. Разберитесь в общих чертах механизм электролитной коагуляции золей. Какова зависимость порога коагуляции электролита от величины заряда коагулирующего иона?
- 11-26. Приведите примеры взаимной коагуляции золей и объясните это явление.
- 11-27. Приведите примеры коагуляции золей смесями электролитов, при которой наблюдаются отклонения от аддитивности коагулирующих способностей электролитов.
- 11-28. Какое явление называют привыканием золей? Объясните это явление. Приведите пример.
- 11-29. Что называют пептизацией? Чем различаются адсорбционная и диссольвационная пептизация?



11-30. Какими свойствами должен обладать осадок, чтобы его можно было пептизировать? Каковы внешние признаки пептизации? Какие осадки не пептизируются?

11-31. Напишите схему строения мицеллы золя гидроксида железа(III), полученного методом гидролиза.

11-32. При гидролизе ацетата алюминия образуется золь гидроксида алюминия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

11-33. Как можно получить гидрозоль сульфата кальция с различным знаком заряда коллоидных частиц? Напишите схемы строения мицеллы золя для каждого случая.

11-34. Золь гексацианоферрата(II) меди(II) получен в условиях избытка: а) хлорида меди; б) гексацианоферрата(II) калия. Напишите формулы мицелл обоих золей.

11-35. Золь гексацианоферрата(II) меди был получен при действии на раствор хлорида меди(II) избытка раствора гексацианоферрата(II) калия. Напишите схему строения мицеллы этого золя.

11-36. Потенциалопределяющими ионами золя бромида серебра оказались ионы серебра. Напишите схему строения мицеллы этого золя.

11-37. Противоионами золя хлорида серебра оказались ионы натрия. Напишите схему строения мицеллы этого золя.

11-38. К золю, гранулы которого заряжены отрицательно, порознь добавлялись растворы электролитов: хлорида натрия, сульфата натрия, хлорида алюминия, хлорида кальция, гексацианоферрата(II) калия. Расположите эти электролиты по их убывающей коагулирующей способности. Ответ поясните.

11-39. Золь берлинской лазури, стабилизированный гексацианоферратом(II) калия, порознь коагулировался следующими электролитами: сульфатом калия, сульфатом магния, хлоридом алюминия. Расположите эти электролиты в порядке убывания значения их порогов коагуляции. Ответ поясните.

11-40. Порог коагуляции золя хлоридом калия больше, чем хлоридом бария. Каков знак заряда коллоидных частиц? Приведите примеры электролитов, для которых значения порогов коагуляции будут одного порядка.

11-41. Пороги коагуляции золя хлоридом цинка и сульфатом магния примерно одинаковы. Каков знак заряда частиц золя? Приведите примеры электролитов, для которых значения порога коагуляции будут меньше; больше.

11-42. Порог коагуляции золя сульфатом магния меньше, чем нитратом бария. Как заряжены частицы золя? Что можно сказать о пороге коагуляции этого же золя фосфатом калия?

11-43. Порог коагуляции золя гексацианоферратом(III) калия меньше, чем сульфатом железа(II). Каков знак заряда коллоидных частиц? Что можно сказать о пороге коагуляции этого же золя хлоридом хрома(III)?

11-44. Золь иодида серебра был получен при смешивании растворов нитрата серебра и иодида аммония. Коагулирующая способность хлорида магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата натрия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

11-45. Золь бромида свинца(II) получен при смешивании растворов ацетата свинца и бромида кальция. Коагулирующая способность нитрата магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата аммония. Напишите формулу мицеллы этого золя.

11-46. Коагулирующая способность электролитов по отношению к некоторому золю уменьшается в последовательности: $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3$. Каков знак заряда коллоидных частиц? Приведите примеры электролитов, коагулирующая способность которых будет примерно равной указанным выше.



11-47. Какие электролиты из перечисленных ниже следует взять, чтобы экспериментально подтвердить правило Шульце — Гарди на примере золя гидроксида железа, полученного пептизацией соляной кислотой: хлорид натрия, гидроксид натрия, хлороводород, сульфат кальция, хлорид кальция, сульфат натрия, сульфат алюминия, хлорид алюминия, гексацианоферрат(II) калия, гексацианоферрат(II) калия?

11-48. Какие явления происходят при добавлении к свежееосажденному гидроксиду железа(III) небольшого количества: а) HCl ; б) FeCl_3 ?

11-49. Предложите химический способ пептизации осадка гидроксида свинца и напишите формулу мицеллы образующегося золя.

11-50. Какие вещества из перечисленных ниже вызывают пептизацию коагеля гидроксида алюминия: а) гексацианоферрат(III) калия; б) хлорид бария; в) гидроксид калия; г) хлорид алюминия; д) аммиак?

11-51. Напишите формулу мицеллы для золя иодида серебра, полученного добавлением к раствору KI объемом 30 мл с концентрацией 0,006 моль/л раствора AgNO_3 объемом 40 мл с концентрацией 0,004 моль/л. Назовите части мицеллы.

11-52. Получены два золя иодида серебра из растворов AgNO_3 и KI с молярными концентрациями по 0,05 моль/л каждый. Один золь получен приливанием раствора AgNO_3 объемом 16 мл к раствору KI объемом 20 мл, другой — раствора KI объемом 16 мл к раствору AgNO_3 объемом 20 мл. Будут ли наблюдаться какие-либо явления при смешивании этих золь? Ответ мотивируйте. Напишите формулы мицелл золь.

11-53. Золь гидроксида магния был получен смешением равных объемов растворов хлорида магния с концентрацией 0,01 моль/л и гидроксида калия с концентрацией 0,015 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя и укажите, какой из электролитов: хлорид калия, сульфат натрия, нитрат алюминия — будет обладать наибольшей коагулирующей способностью к полученному золю.

11-54. Смешали равные объемы 1%-ных растворов хлорида кальция и серной кислоты (плотности принять равными 1 г/мл). Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя.

11-55. Какой объем раствора AgNO_3 с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к раствору NaCl объемом 10 мл с концентрацией 0,002 моль/л, чтобы получить золь, гранулы которого заряжены положительно? Напишите схему строения мицеллы золя.

11-56. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешением равных объемов растворов нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

11-57. Какой минимальный объем раствора сульфида аммония с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к раствору хлорида марганца(II) объемом 15 мл с концентрацией 0,003 моль/л для того, чтобы получить золь с отрицательно заряженными частицами?

11-58. Какой максимальный объем раствора хлорида бария с концентрацией 0,1 моль/л можно добавить к насыщенному раствору сульфата кальция объемом 15 мл для получения золя BaSO_4 с отрицательно заряженными частицами?

11-59. Пороги коагуляции некоторого золя нитратом калия, хлоридом магния, сульфатом натрия равны соответственно 50,0; 0,9; 49,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих электролитов?

11-60. Пороги коагуляции гидрозоля гидроксида железа(III) сульфатом натрия и хлоридом алюминия соответственно равны 0,32 и 20,50 ммоль/л. Определите



знак заряда коллоидных частиц золя. Вычислите величины коагулирующей способности этих электролитов и сопоставьте их отношение с вычисленным по правилу Шульце — Гарди.

11-61. Коагуляция золя сульфида золота объемом 1,5 л наступила при добавлении раствора хлорида натрия объемом 570 мл с концентрацией 0,2 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия.

11-62. Коагуляция золя сульфида золота объемом 650 мл наступила при добавлении раствора сульфата хрома(III) объемом 1,18 мл с концентрацией 0,025 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

11-63. Коагуляция золя гидроксида железа(III) объемом 4 л наступила при добавлении 10%-ного раствора сульфата магния объемом 0,91 мл (пл. 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

11-64. Коагуляция гидроксида алюминия объемом 2 л наступила при добавлении раствора гексацианоферрата(II) калия объемом 10,6 мл с концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя гексацианоферрат(II)-ионами.

11-65. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10%-ного раствора дихромата калия (пл. 1,07 г/мл) требуется для коагуляции золя объемом 1,5 л?

11-66. Порог коагуляции золя гидроксида железа фосфат-ионами равен 0,37 ммоль/л. Какой объем 5%-ного раствора Na_3PO_4 (пл. 1,05 г/мл) требуется для коагуляции золя объемом 750 мл?

11-67. Порог коагуляции золя сульфида золота ионами кальция равен 0,69 ммоль/л. Какой объем раствора хлорида кальция с концентрацией 0,5 моль/л требуется для коагуляции золя объемом 100 мл?

11-68. Порог коагуляции золя иодида серебра сульфат-ионами равен 2,12 ммоль/л. Какой объем раствора сульфата алюминия с концентрацией 0,4 моль/л требуется для коагуляции золя объемом 0,5 л?

11-69. Какой минимальный объем раствора дихромата калия с концентрацией 0,01 моль/л требуется для коагуляции гидрозоля гидроксида железа(III) объемом 1 л, если порог коагуляции этого золя дихромат-ионом равен 0,06 ммоль/л?

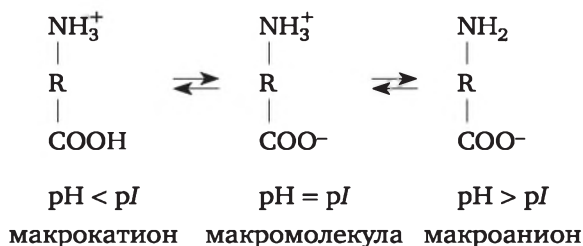


Глава 12

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ ВМС

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относят вещества с большими относительными молекулярными массами ($M_r > 10^4$). Многие ВМС являются полимерами. Молекулы полимеров состоят из большого числа мономерных звеньев — повторяющихся одинаковых групп атомов. Структурные единицы ВМС — макромолекулы.

Особое значение для медицины и биологии имеют биополимеры — полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты. Белки относятся к полиамфолитам, т. е. к веществам, способным в зависимости от условий проявлять свойства как оснований, так и кислот. Остатки ионогенных аминокислот (аспарагиновой и глутаминовой кислот, аргинина, лизина и гистидина) могут находиться как в протонированной, так и в депротонированной формах. Состояние, при котором поверхность белка имеет нулевой заряд, называется изоэлектрическим. Значение pH раствора, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется изоэлектрической точкой (pI). В среде с большей кислотностью, чем в изоэлектрической точке ($pH < pI$), ионизация карбоксильных групп подавлена, вследствие чего белок находится в форме макрокатионов, положительный заряд которых обусловлен наличием групп $—R—NH_3^+$. В среде с меньшей кислотностью, чем в изоэлектрической точке ($pH > pI$), карбоксильные группы депротонированы, вследствие чего белок находится в форме макроанионов, отрицательный заряд которых обусловлен наличием групп $—R—COO^-$.



Возникновение электрического заряда в состоянии, отличающемся от изоэлектрического, обуславливает электрофоретическую подвижность белков.

Поведение ВМС при их контакте с растворителем значительно отличается от процесса растворения низкомолекулярных веществ. Это объ-



ясняется тем, что для ВМС характерно образование надмолекулярных структур за счет многочисленных нековалентных взаимодействий. Для их разрушения, если оно вообще возможно, требуется значительно больше времени, чем для разрушения молекулярных и ионных кристаллических решеток.

Взаимодействие ВМС с водой начинается с процесса набухания, в ходе которого объем и масса полимера увеличиваются в несколько раз. Количественно набухание оценивается по степени набухания α :

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V — объем полимера после набухания; V_0 — объем полимера до набухания.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. В первом случае объем полимера достигает определенного значения, максимального для выбранных условий эксперимента. Такая равновесная система называется гелем. Во втором случае процесс набухания переходит в процесс растворения, равновесной системой является раствор.

При изменении условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное. Например, желатин при комнатной температуре набухает ограниченно, а при увеличении температуры образует раствор. Процесс набухания самопроизвольный ($\Delta G < 0$). Интенсивность процесса набухания, помимо температуры, зависит от многих факторов. Наиболее важным является присутствие электролитов и кислотности среды на набухание биополимеров, в частности белков.

Экспериментально установлено, что на набухание биополимеров анионы оказывают большее влияние, чем катионы. Анионы по степени влияния на набухание белков располагаются в лиотропный ряд (ряд Гоффмейстера):



Увеличивают набухание

Уменьшают набухание

Влияние pH среды на набухание особенно выражено для полиамфолитов. Степень набухания полиамфолита минимальна в изоэлектрической точке.

Осмотическое давление разбавленных растворов ВМС подчиняется закону Вант-Гоффа. При увеличении концентрации ВМС наблюдаются отклонения от этого закона: реальное осмотическое давление становится выше теоретического, рассчитанного по уравнению (4.10). Это явление связано с тем, что в растворах ВМС кинетически самостоятельными единицами являются не только сами макромолекулы, но и их отдельные сегменты, обладающие относительной подвижностью. Тепловое движение сегментов макромолекул называют микроброуновским движением. Число подвижных сегментов увеличивается



с ростом концентрации ВМС нелинейно. Для расчета осмотического давления растворов ВМС используют уравнение Галлера:

$$P_{\text{осм}} = \frac{RT}{M} \gamma + b\gamma^2,$$

где γ — массовая концентрация полимера, г/л; M — средняя молярная масса полимера, г/моль; b — вириальный коэффициент, учитывающий форму молекулы и степень ее асимметрии.

Растворы ВМС представляют собой истинные растворы: они термодинамически устойчивы. Однако под действием некоторых внешних факторов их устойчивость может быть нарушена. Снижение устойчивости растворов ВМС связано с уменьшением лиофильности системы. Например, при добавлении веществ, способных вызвать дегидратацию биополимера, межмолекулярные взаимодействия между отдельными макромолекулами усиливаются, в результате чего система может утратить однородность, при этом образуются волокна, хлопья, осадки. Нарушение устойчивости растворов ВМС при действии дегидратирующих агентов называют высаливанием. Дегидратирующее действие оказывают многие неорганические соли. Аналогичные явления наблюдаются при электролитной коагуляции коллоидных растворов. Отличие заключается в том, что высаливающий эффект достигается при значительно больших концентрациях — на 3—5 порядков превышающих значения порогов коагуляции. При этом, как и в случае набухания, более выраженное действие оказывают анионы. Наибольшей высаливающей способностью обладают анионы, в присутствии которых набухание угнетается. И наоборот, анионы, способствующие набуханию, оказывают незначительное высаливающее действие.

В ряде случаев в результате высаливания в растворах белков происходит расслоение системы на две фазы — образуются капельки структурированной студнеобразной жидкости. Это явление называется коацервацией. Концентрация ВМС в коацерватных каплях увеличивается, а в растворе становится ниже исходной. Коацервация сопровождается ростом энтропии, так как в низкоконцентрированной фазе значительно увеличивается возможность микроброуновского движения (вращательного движения сегментов макромолекул).

К явлениям нарушения устойчивости растворов ВМС относят и протекающие в них процессы структурообразования, суть которых заключается в образовании пространственной сетки полимера за счет коагуляционных контактов между надмолекулярными структурами. Раствор ВМС при этом теряет текучесть и превращается в гель. Гелеобразованию способствуют повышение концентрации ВМС, понижение температуры, изменение pH среды. Для гелей характерно старение во времени — уплотнение пространственной сетки за счет выдавливания части воды; гель при этом уменьшается в объеме, но сохраняет исходную форму. Такое явление называется синерезисом.

Белки плазмы оказывают защитное действие по отношению к коллоидно-дисперсным частицам крови, повышая агрегативную устойчи-



вость системы в целом. Этот феномен известен под названием «коллоидная защита». Количественно защитное действие ВМС оценивают в «золотых» числах. «Золотым» числом называют минимальную массу ВМС в миллиграммах, предотвращающую коагуляцию 10 мл коллоидного раствора золота [$\omega(\text{Au}) = 0,0006 \%$] при добавлении к нему 1 мл раствора хлорида натрия [$\omega(\text{NaCl}) = 10 \%$]. Чем меньше «золотое» число данного ВМС, тем сильнее выражено его стабилизирующее действие.

Перед решением задач необходимо выучить основные понятия:

- 1) полимер;
- 2) полиамфолит;
- 3) изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка.

Разобрать следующие вопросы:

- 1) механизм набухания, количественная оценка степени набухания;
- 2) коллоидная защита;
- 3) «золотое» число.

Примеры решения типовых задач

Определение ПЭТ белка по направлению движения при электрофорезе

Пример 12.1. Изоэлектрическая точка миозина мышц равна пяти. При каких значениях pH: 2, 4, 5 или 7 электрофоретическая подвижность будет наибольшей? С чем это связано?

Решение. При pH 2 и при pH 4 происходит ионизация групп $-\text{NH}_2$, причем при pH 2 ионизация происходит в большей степени.

При pH 5 ионизация макромолекул отсутствует, электрофоретическая подвижность не наблюдается.

При pH 7 происходит ионизация макромолекул. Наибольшая электрофоретическая подвижность миозина наблюдается при pH 2, так как ΔpH между значением ИЭТ и pH буферного раствора максимальна, число ионизированных групп максимально, частица белка имеет наибольший положительный заряд.

Расчет осмотического давления раствора ВМС с изодиаметрическими молекулами

Пример 12.2. Средняя молярная масса яичного альбумина равна 44 000 г/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 5 г альбумина в 1 л при 25 °С, если белок находится в нейтральной форме.

Решение. В нейтральной форме белок находится в конформации глобулы, т. е. макромолекула белка изодиаметрична и осмотическое давление раствора рассчитывают по уравнению (4.10), в которое подставляют выражение для молярной концентрации

$$c = \frac{m}{MV}.$$



В полученное выражение подставляем данные, известные по условию задачи и газовую константу:

$$P_{\text{осм}} = \frac{mRT}{MV} = \frac{5 \text{ г} \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}}{44000 \text{ г}/\text{моль} \cdot 1 \text{ г}} = 0,281 \text{ кПа}.$$

Ответ: осмотическое давление раствора белка 0,281 кПа.

Вопросы, упражнения и задачи

12-1. Приведите примеры физико-химических процессов, приводящих к изменению конформации и конфигурации макромолекул.

12-2. Объясните причину возникновения в растворах ВМС надмолекулярных структур.

12-3. Объясните, почему в изоэлектрическом состоянии проявляются экстремальные значения свойств растворов белков.

12-4. В чем заключается сущность определения ИЭТ белка электрофоретическим методом?

12-5. В чем заключается разница между межструктурным и внутрискруктурным набуханием полимера?

12-6. Объясните, почему осмотическое давление в растворах полимеров средних концентраций превышает значения, рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа.

12-7. Что называют онкотическим давлением и какова его биологическая роль?

12-8. Как присутствие полиэлектролита влияет на распределение ионов электролитного фона организма по разные стороны клеточной мембраны?

12-9. Объясните, почему вязкость растворов ВМС понижается при увеличении приложенного давления.

12-10. Как вискозиметрически можно определить среднюю молярную массу полимера?

12-11. Какие факторы, связанные с природой полимера, влияют на вязкость их растворов? Приведите примеры.

12-12. Как зависит вязкость растворов ВМС от природы растворителя? Объясните закономерность.

12-13. Чем высаливание ВМС из растворов отличается от электролитной коагуляция золей?

12-14. Действием каких факторов можно нарушить устойчивость растворов ВМС?

12-15. Какие процессы, протекающие в растворах ВМС, рассматриваются как нарушение их устойчивости?

12-16. Какое явление называется коацервацией? Приведите примеры.

12-17. Какое явление называется синерезисом? В чем заключается биологическая роль этого явления?

12-18. Приведите примеры тиксотропных процессов. Какова их роль?

12-19. Какие факторы влияют на процесс застудневания?

12-20. В чем заключается биологическая роль явления коллоидной защиты?

12-21. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе β -лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные концентрации гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов, если при pH 5,2 белок остается на старте?

12-22. К какому электроду будут передвигаться частицы белка ($pI = 4,0$) при электрофорезе в ацетатном буфере, приготовленном из раствора ацетата натрия



объемом 100 мл с концентрацией 0,1 моль/л и раствора уксусной кислоты объемом 25 мл с концентрацией 0,2 моль/л?

12-23. В растворе содержится смесь белков: γ -глобулина крови, альбумина сыворотки крови и цитохрома с. При каком значении pH можно электрофоретически разделить эти белки?

12-24. При каком значении pH вы стали бы разделять электрофорезом два фермента А и В с изоэлектрическими точками 5 и 8? Каковы будут знаки заряда частиц ферментов А и В при pH: 4, 5, 6, 7, 8, 9?

12-25. Определите направление движения макроионов β -лактоглобулина при электрофорезе в среде буферного раствора с pH 8,6.

12-26. При pH 6 инсулин при электрофорезе остается на старте. К какому электроду инсулин будет перемещаться при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л?

12-27. Какими методами можно выделить β -глобулин из раствора, содержащего, помимо этого белка, также α - и γ -глобулин?

12-28. Направление движения макроионов белка при электрофорезе в растворах с pH 5,2 и 6,7 разное. Определите диапазон значений pH, в котором может находиться pH белка, и направление движения макроионов в обоих случаях.

12-29. Рассчитайте осмотическое давление раствора белка (относительная молекулярная масса 10^4) с массовой долей 10 % при температуре физиологической нормы (молекула изодиаметрична).

12-30. Осмотическое давление водного раствора белка с массовой долей 0,01 при температуре физиологической нормы равно 292,7 Па. Определите величину молярной массы белка (молекула была изодиаметрична).

12-31. По одну сторону мембраны помещен раствор белка RCl с концентрацией 0,1 моль/л, по другую — раствор хлорида натрия с концентрацией 0,2 моль/л. Найдите концентрацию хлорид-ионов по обе стороны мембраны при установлении равновесия.

12-32. Для определения «золотого» числа желатины 0,1 мл 1%-ного раствора добавили к 9,9 мл красного золя золота и затем провели серию из 10 последовательных разбавлений исходного раствора 1 : 2. В каждую пробирку добавили по 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия. В пробирках 1—5 изменений не наблюдалось; в пробирках 6—10 раствор приобрел голубой оттенок. Чему равно «золотое» число?

12-33. Постройте кинетическую кривую набухания полимера (масса до набухания была равна 10 г) в координатах «степень набухания — время набухания» по следующим экспериментальным данным:

время набухания, ч	1	4	8	12
масса набухшего полимера, г	19,0	44,0	56,0	56,0

Какой вывод можно сделать из анализа кривой?

12-34. Сравните радиусы и объемы молекул гемоглобина и миоглобина, зная коэффициенты диффузии при 298 К для молекул гемоглобина и миоглобина $0,069 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $0,113 \cdot 10^{-9}$ м²/с соответственно. (Молекулы белков изодиаметричны.) Какие выводы можно сделать из результатов расчетов?

12-35. Рассчитайте pH сывороточного альбумина, исходя из следующих данных:

pH	4,03	4,36	5,67	5,86	6,25	7,0
электрофоретическая подвижность, мкм/с	0,640	0,356	-0,487	-0,750	-1,0	-1,23



12-36. Будет ли происходить набухание желатины ($pI = 4,7$) в ацетатном буфере, приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия и 200 мл раствора уксусной кислоты (одинаковых концентраций) при 20 °C? Как можно ускорить и замедлить процесс набухания?

12-37. Будет ли происходить набухание желатины ($pI = 4,7$) в ацетатном буфере с равным содержанием компонентов при 0 °C? Как можно интенсифицировать процесс набухания желатины?



Приложения

Таблица 1

Формулы перехода от одних способов выражения состава растворов к другим

Обозначение	$\omega(X)$	$c(X)$	$c\left(\frac{1}{z}X\right)$	$c_m(X)$
Массовая доля $\omega(X)$, в долях единицы $0 \leq \omega \leq 1$	ω	$\frac{c(X)M(X)}{1000\rho}$	$\frac{c\left(\frac{1}{z}X\right)M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000\rho}$	$\frac{M(X)c(X)}{1000 + M(X)c(X)}$
Молярная концентрация $c(X)$, моль/л	$\frac{1000\omega(X)\rho}{M(X)}$	c	$\frac{1}{z}c\left(\frac{1}{z}X\right)$	$\frac{1000c(X)\rho}{1000 + c_m(X)M(X)}$
Молярная концентрация эквивалента $c\left(\frac{1}{z}X\right)$, моль/л	$\frac{1000\omega(X)\rho}{M\left(\frac{1}{z}X\right)}$	$zc(X)$	$c\left(\frac{1}{z}X\right)$	$\frac{1000zc_m(X)\rho}{1000 + c_m(X)M(X)}$
Молярная концентрация $c_m(X)$, моль/кг	$\frac{1000\omega(X)\rho}{[1 - \omega(X)]M(X)}$	$\frac{1000c(X)}{1000\rho - c(X)M(X)}$	$\frac{1000c\left(\frac{1}{z}X\right)}{z\left[1000\rho - c\left(\frac{1}{z}X\right)M\left(\frac{1}{z}X\right)\right]}$	c_m

Примечание: X — растворенное вещество; ρ — плотность раствора (г/мл или кг/л).



Таблица 2

Термодинамические свойства неорганических соединений при 298 К

Вещество, состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
Ag(тв)	0	0	42,5
Ag ⁺ (водн)	106	77	73
AgCl(тв)	-127	-109,7	96,1
AgBr(тв)	-100	-97	107
AgNO ₃ (тв)	-123	-32,2	141
Ag ₂ O (тв)	-30,6	-10,8	122
Al(тв)	0	0	28,3
Al ³⁺ (водн)	-525	-481	-313
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1670	-1576	51
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O(тв)	-2568	-2292	140
B ₂ O ₃ (тв)	-1264	-1184	54
H ₃ BO ₃ (тв)	-1089	-963	89,6
H ₃ BO ₃ (водн)	-1068	-963	160
Ba ²⁺ (водн)	-538	-561	12,6
BaCl ₂ (тв)	-860	-811	126
BaCl ₂ · 2H ₂ O(тв)	-1462	-1296	203
BaO(тв)	-554	-525	70
BaSO ₄ (тв)	-1465	-1353	132
Br ₂ (ж)	0	0	152
Br ₂ (г)	30,7	3,1	245
HBr(г)	-36,4	-53,5	199
С графит	0	0	57
С алмаз	1,9	2,9	24
CO(г)	-111	-137	198
CO ₂ (г)	-393,5	-394,4	214
CO ₂ (водн)	-413	-386	121
H ₂ CO ₃ (водн)	-700	-623	187
HCO ₃ ⁻ (водн)	-691	-587	95
CO ₃ ²⁻ (водн)	-676	-528	-53
CCl ₄ (ж)	-135	-65	216
CS ₂ (ж)	90	65	151
HCN(г)	135	125	202



Вещество, состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
HCN(ж)	109	125	113
CN ⁻ (водн)	151	172	94
Ca ²⁺ (водн)	-543	-553	-55
CaO(тв)	-636	-603	40
Ca(OH) ₂ (тв)	-987	-897	76
CaSO ₄ (тв)	-1432	-1320	107
CaSO ₄ · 2H ₂ O(тв)	-1762	-1565	194
CaF ₂ (тв)	-1220	-1167	69
CaCl ₂ (тв)	-795	-750	114
CaCl ₂ (водн)	-878	-815	55
CaCl ₂ · 6H ₂ O(тв)	-2607	—	—
CaBr ₂ (тв)	-683	-664	130
CaCO ₃ (тв)	-1207	-1129	93
Cl ₂ (г)	0	0	223
Cl ₂ O(г)	76	94	266
HCl(г)	-92,3	-95,3	186,7
HCl(водн)	-167	-131	55
CrO ₄ ²⁻ (водн)	-863	-706	38,5
Cr ₂ O ₇ (водн)	-1461	-1257	214
Cu(тв)	0	0	33
Cu ⁺ (водн)	71,7	50	41
Cu ²⁺ (водн)	64,6	65	99
CuCl(тв)	-136	-118	84,5
CuCl ₂ (тв)	-206	-162	108
Cu ₂ O(тв)	-169	-146	93
CuO(тв)	-157	-130	43
CuSO ₄ (тв)	-770	-662	113
CuSO ₄ · 5H ₂ O(тв)	-2278	-1880	305
F ⁻ (водн)	-329	-276	-9,6
HF(г)	-269	-271	174
Fe(тв)	0	0	27,2
Fe ²⁺ (водн)	-88	-85	-113
Fe ³⁺ (водн)	-48	-11	-293



Вещество, состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$	-824	—	—
$\text{FeCO}_3(\text{тв})$	-753	-680	96
$\text{FeCl}_3(\text{тв})$	-405	—	—
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-2226	—	—
$\text{FeO}(\text{тв})$	-265	-244	61
Fe_3O_4 магнетит	-1118	-1015	146
Fe_2O_3 гематит	-842	-742	87,4
$\text{FeS}(\text{тв})$	-100	-100	60
$\text{FeS}_2(\text{тв})$	-178	-167	53
$\text{FeSO}_4(\text{тв})$	-923	-820	108
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-3007	—	—
$\text{H}_2(\text{г})$	0	0	131
$\text{H}^+(\text{водн})$	0	0	0
$\text{OH}^-(\text{водн})$	-230	-157	-10,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-286	-237	70
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-242	-229	189
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$	-188	-121	110
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{водн})$	-191	—	—
$\text{Hg}(\text{ж})$	0	0	77
$\text{Hg}(\text{г})$	61	32	175
$\text{Hg}^{2+}(\text{водн})$	171	164	-32
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{водн})$	172	153,5	84,5
$\text{HgCl}_2(\text{тв})$	-224	-179	146
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв})$	-265	-211	196
$\text{HgO}(\text{тв})$	-90	-58,4	73
$\text{HgS}(\text{тв})$	-54	-48	88
$\text{I}_2(\text{тв})$	0	0	116
$\text{I}_2(\text{г})$	62	19,3	261
$\text{I}^-(\text{водн})$	-55,2	-51,6	111
$\text{HI}(\text{г})$	26,5	1,7	207
$\text{K}^+(\text{водн})$	-251	-282	103
$\text{KOH}(\text{тв})$	-425	-379	79
$\text{KOH}(\text{водн})$	-477	-441	92



Вещество, состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O(тв)$	–6057	–5137	687
$KF(тв)$	–576	–538	66,6
$KBr(тв)$	–392	–379	96
$KBr(водн)$	–372	–385	183
$KCl(тв)$	–436	–408	83
$KCl(г)$	–216	–235	239,5
$KCl(водн)$	–419	–413	158
$KClO_3(тв)$	–391	–290	143
$KI(тв)$	–328	–322	104
$KI(водн)$	–307	–334	212
$KNO_3(тв)$	–493	–393	133
$KNO_3(водн)$	–458	–393	291
$KMnO_4(тв)$	–813	–714	172
$K_2SO_4(тв)$	–1438	–1320	176
$Li^+(водн)$	–278	–294	14
$LiOH(тв)$	–487	–444	50
$Li_2CO_3(тв)$	–1215	–1130	90
$Mg^{2+}(водн)$	–462	–456	–118
$MgCO_3(тв)$	–1113	–1029	66
$MgCl_2(тв)$	–642	–592	89,5
$MgCl_2 \cdot 6H_2O(тв)$	–2500	–1279	366
$MgO(тв)$	–602	–570	27
$Mg(OH)_2(тв)$	–925	–834	63
$MgSO_4(тв)$	–1278	–1174	91,6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O(тв)$	–3384	—	—
$Mn^{2+}(водн)$	–219	–223	–84
$MnSO_4(тв)$	–1064	–956	112
$N_2(г)$	0	0	191,5
$NH_3(г)$	–46,2	–16,6	192,5
$NH_3(водн)$	–80,8	–26,6	110
$NH_4^+(водн)$	–133	–79,5	113
$NH_4Cl(тв)$	–315	–204	94,6
$NH_4NO_3(тв)$	–366	–184	151



Вещество, состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{тв})$	-1179	-900	220
$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	81,5	103,6	220
$\text{NO}(\text{г})$	90,4	86,7	210,6
$\text{NO}_2(\text{г})$	33,8	51,8	240,5
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	9,7	98,3	304,3
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{тв})$	-43	114	178
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	11	115	356
$\text{HNO}_2(\text{водн})$	-119	-56	153
$\text{HNO}_3(\text{ж})$	-174	-80	155
$\text{HNO}_3(\text{водн})$	-207	-111	146
$\text{NaO}_3(\text{водн})$	-207	-114	146
$\text{Na}(\text{тв})$	0	0	51
$\text{Na}^+(\text{водн})$	-240	-262	60
$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{тв})$	-510	-447	95
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв})$	-1131	-1048	136
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-4077	-3906	2172
$\text{NaHCO}_3(\text{тв})$	-948	-852	102
$\text{NaF}(\text{тв})$	-569	-541	59
$\text{NaCl}(\text{тв})$	-411	-384	72
$\text{NaBr}(\text{тв})$	-361	-349	87
$\text{NaI}(\text{тв})$	-288	-286	98,5
$\text{NaNO}_2(\text{тв})$	-359	—	—
$\text{NaNO}_3(\text{тв})$	-425	-366	116
$\text{NaOH}(\text{тв})$	-427	-380	60
$\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{тв})$	-1117	-1043	146
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{тв})$	-1384	-1267	149
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-4324	-3644	593
$\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{тв})$	-1117	—	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-2602	—	—
$\text{O}_2(\text{г})$	0	0	205
$\text{O}_3(\text{г})$	142	163	238
P_4 (белый)	0	0	44,4
P (красный)	-17,4	-12	22,8



Вещество, состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
$\text{PH}_3(\text{г})$	5,4	13,4	210
$\text{PCl}_3(\text{г})$	-306	-286	312
$\text{PCl}_5(\text{г})$	-399	-325	353
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{тв})$	-1279	-1119	110,5
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{водн})$	-1277	-1019	-222
$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{водн})$	-1302	-1135	89
$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}(\text{водн})$	-1299	-1094	-36
$\text{PO}_4^{3-}(\text{водн})$	-1284	-1026	-218
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{водн})$	-2276	—	—
$\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{тв})$	-2984	-2697	229
$\text{Pb}^{2+}(\text{водн})$	1,6	-24,3	21,3
$\text{PbO}(\text{тв})$	-218	-188	69
$\text{PbO}_2(\text{тв})$	-277	-219	77
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{тв})$	-964	—	—
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-1854	—	—
$\text{S}(\text{ромб})$	0	0	32
$\text{S}(\text{монокл})$	0,3	0,1	32,6
$\text{SO}_2(\text{г})$	-297	-300	249
$\text{SO}_3(\text{г})$	-395	-370	256
$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-20	-33	206
$\text{H}_2\text{S}(\text{водн})$	-40	-28	121
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	-814	-690	157
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{водн})$	-907	-742	17
$\text{HSO}_4^-(\text{водн})$	-886	-753	127
$\text{SO}_4^{2-}(\text{водн})$	-907	-742	17,2
$\text{SF}_6(\text{г})$	-1209	-1105	292
$\text{SiO}_2(\text{кварц})$	-859	-805	42
$\text{Zn}^{2+}(\text{водн})$	-152	-147	-106
$\text{ZnO}(\text{тв})$	-348	-318	44
$\text{ZnCl}_2(\text{тв})$	-416	-369	108
$\text{ZnSO}_4(\text{тв})$	-979	-872	125
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	-3076	-2560	387



Таблица 3

Термодинамические свойства органических соединений при 298 К

Вещество и агрегатное состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_c H^0$, кДж/моль
<i>Углеводороды</i>				
CH ₄ (г)	–74,8	–50,7	186	–890
C ₂ H ₂ (г)	+226	+209	201	–1300
C ₂ H ₄ (г)	+52	+68	220	–1411
C ₂ H ₆ (г)	–84,7	–32,8	230	–1560
C ₃ H ₆ (г), пропен	+20,4	+62,8	267	–2058
C ₃ H ₆ (г), циклопропан	+53,3	+104,5	237,6	–2091
C ₃ H ₈ (г)	–104	–23,5	270	–2220
C ₄ H ₈ (г), бутен-1	–0,13	+71,4	306	–2717
C ₄ H ₈ (г), <i>цис</i> -бутен-2	–7	+66	301	–2710
C ₄ H ₈ (г), <i>транс</i> -бутен-2	–11,2	+63	297	–2707
C ₄ H ₁₀ (г), бутан	–126	–17	310	–2878
C ₅ H ₁₂ (г), пентан	–146	–8,2	348	–3537
C ₆ H ₆ (ж), бензол	+49	+124	173	–3268
C ₆ H ₆ (г), бензол	+83	+130	269	–3302
C ₆ H ₁₂ (ж), циклогексан	–156	+26,8	204	–3920
C ₆ H ₁₄ (ж), гексан	–199	–4,4	296	–4163
C ₆ H ₅ CH ₃ (г), толуол	+50	+122	321	–3953
C ₇ H ₁₆ (ж), гептан	–224	+1,0	329	—
C ₈ H ₁₈ (ж), октан	–250	+6,4	361	–5471
C ₈ H ₁₈ (ж), изооктан	–255	—	—	–5461
C ₁₀ H ₈ (тв), нафталин	+78	201	167	–5157
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (ж), <i>п</i> -ксилол	–24,4	110	248	–4553
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ (ж), этилбензол	–12,5	120	255	—
C ₆ H ₅ C ₂ H ₃ (ж), стирол	104	202	238	—
C ₁₄ H ₁₀ (тв), антрацен	129	286	207	–7067
C ₁₄ H ₁₀ (тв), фенантрен	116	272	212	–7050
<i>Галогенпроизводные углеводородов</i>				
CH ₃ Cl(г)	–82	–59	234	—
CH ₂ Cl ₂ (г)	–88	–59	271	—



Вещество и агрегатное состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_c H^0$, кДж/моль
$\text{CHCl}_3(\text{г})$	-100	-67	296	—
$\text{CCl}_4(\text{г})$	-107	-64	309	—
$\text{CH}_3\text{Br}(\text{г})$	-35,6	-26	246	—
$\text{CH}_2\text{Br}_2(\text{г})$	-4,2	-5,9	294	—
$\text{CHBr}_3(\text{г})$	25	16	331	—
$\text{CBr}_4(\text{г})$	50	36	358	—
<i>Спирты и фенолы</i>				
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$, метанол	-239	-166	127	-726
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$, метанол	-201	-162	40	-764
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$, этанол	-278	-175	161	-1368
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$, этанол	-235	-168	283	-1409
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{ж})$, пропанол-1	-305	-171	193	-2010
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{ж})$, пропанол-2	-319	-181	180	-1987
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}(\text{ж})$, бутанол	-326	-161	226	2672
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}(\text{ж})$, пентанол	-358	-161	255	-3321
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3(\text{ж})$, глицерин	-669	-477	204	-1661
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{тв})$, фенол	-165	-51	146	-3054
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{тв})$, гидрохинон	-363	-217	140	-2861
<i>Альдегиды и кетоны</i>				
$\text{HCHO}(\text{г})$, метаналь	-109	-102,6	219	-571
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{ж})$, этаналь	-192	-128	160	-1166
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{ж})$, этаналь	-166	-129	250	-1192
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}(\text{г})$, пропаналь	-192	-130	305	—
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3(\text{ж})$, ацетон	-248	-155	200	-1790
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}(\text{ж})$, бутаналь	-239	-119	257	—
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5(\text{ж})$, бутанон	-273	-151	239	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{тв})$, хинон	-187	-86	161	—
<i>Карбоновые кислоты</i>				
$\text{HCOOH}(\text{ж})$, муравьиная	-425	-361	129	-255
$\text{HCOC-}(\text{водн})$	-410	-335	92	—
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})$, уксусная	-485	390	160	-875



Вещество и агрегатное состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_c H^0$, кДж/моль
CH_3COOH (водн)	–486	–396	179	—
CH_3CO_2^- (водн) ацетат-ион	–486	–369	87	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (ж), пропионовая	–511	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (ж), масляная	–524	–377	255	—
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (тв), стеариновая	–949	—	—	–11 275
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (тв), щавелевая	–830	–702	120	–254
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (тв), бензойная	–385	–245	168	–3227
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (тв), молочная	–694	—	—	–1344
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (водн)	–686	–539	222	—
Пируват-ион(водн)	–596	–472	171,5	—
<i>Сложные эфиры</i>				
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (ж), метилацетат	–407	—	—	—
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж), этилацетат	–479	–333	259	–2231
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ (ж), метилпропионат	–473	—	—	—
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ (ж), изопропилацетат	–519	—	—	—
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_3$ (ж), винилацетат	–350	—	—	—
<i>Углеводы</i>				
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (тв), D-глюкоза	–1275	–911	212	–2810
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (водн), D-глюкоза	–1264	–917	270	—
Глюкозо-1-фосфорная кислота	—	–1790	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (тв), D-фруктоза	–1266	—	—	–2827
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (тв), сахароза	–2222	–1543	360	–5645
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (водн), сахароза	–2215	–1551	404	—
<i>Другие кислородсодержащие соединения</i>				
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (г), этиленоксид	–52,6	–13,1	242	–1306
CH_3OSCH_3 (г), диметиловый эфир	–184	–113	267	—



Окончание табл. 3

Вещество и агрегатное состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_c H^0$, кДж/моль
$C_2H_5OC_2H_5$ (ж), диэтиловый эфир	-279	-123	253	-2727
$C_4H_8O_2$ (ж), диоксан	-401	-236	197	-2317
$C_4H_6O_3$ (ж), уксусный ангидрид	624	-489	269	—
<i>Азотосодержащие соединения</i>				
$CO(NH_2)_2$ (тв), мочеви́на	-334	-197	105	-634
CH_3NH_2 (г), метиламин	-23	32,2	243	-1085
$(CH_3)_2NH$ (г), диметиламин	-18,8	68	273	-1769
$(CH_3)_3N$ (г), триметиламин	-24	99	289	-2443
C_5H_5N (ж), пиридин	140	190	283	-2755
$C_6H_5NH_2$ (ж), анилин	31	149	191	-3396
$C_6H_5NO_2$ (ж), нитробензол	16	146	224	-3093
Нитроглицерин	367	—	—	-1541
<i>n</i> -Нитрофенол	—	—	—	-2884
Тринитрофенол	-238	—	—	-2593
<i>Аминокислоты и дипептиды</i>				
Аспарагиновая кислота (тв)	-978	-731	174	—
Глицин(тв)	-537	-378	103,5	-981
Глицин(водн)	-523	-380	169	—
Лейцин(водн)	-643	-352	208	—
Цистеин(тв)	-533	-343	170	—
Глицилглицин(водн)	-734	492	231	—
Лейцилглицин(водн)	—	-464	—	—

Таблица 4

Удельная теплота полного окисления веществ в условиях организма

Вещество	Q , кДж/г
Белки	17
Жиры	39
Углеводы	17



Таблица 5

**Теплоты растворения в воде ($\Delta_s H^0$, кДж/моль)
некоторых неорганических веществ, применяемых в медицине**

Вещество	$\Delta_s H^0$	Вещество	$\Delta_s H^0$
AgNO ₃	22,9	MgCl ₂ · 6H ₂ O	–12,3
Al ₃ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	–33,9	MgSO ₄	–84,9
BaCl ₂	–8,7	MgSO ₄ · 7H ₂ O	16,2
BaCl ₂ · 2H ₂ O	20,6	MnSO ₄	–57,7
Ba(OH) ₂	–47,7	MnSO ₄ · 5H ₂ O	–0,2
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	60,7	NH ₃	–35,4
CaCl ₂	–75,3	NH ₄ Cl	16,3
CaCl ₂ · 6H ₂ O	19,1	NH ₄ Cl ₃	26,5
CuSO ₄	–66,5	NaBr	0,8
CuSO ₄ · 5H ₂ O	11,7	NaCl	5,4
FeSO ₄	–62,3	Na ₂ B ₄ O ₇	–43,0
FeSO ₄ · 7H ₂ O	18,1	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	108,2
FeCl ₃	–133	Na ₂ CO ₃	–23,6
FeCl ₃ · 6H ₂ O	–24	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	67,6
KBr	21,2	NaNO ₂	14,7
KCl	8,6	Na ₂ SO ₄	–2,3
KI	21,4	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	79,1
KNO ₃	35,4	Pb(CH ₃ COO) ₂	–5,9
LiSO ₄	–26,7	Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	23,0
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	–14,3	ZnSO ₄	–77,6
MgCl ₂	–150,5	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	17,9

Таблица 6

Периоды полураспада некоторых радионуклидов, применяемых в медицине

Нуклид	$t_{1/2}$	Нуклид	$t_{1/2}$
¹⁴ C	5,71 · 10 ³ лет	²²⁶ Ra	1600 лет
¹⁴⁴ Ce	284,4 сут.	²²⁸ Ra	5,76 года
⁵¹ Cr	27,703 сут.	²²² Rn	3,824 сут.
¹³⁷ Cs	30,17 года	¹⁰⁶ Ru	367 сут.
¹³¹ I	8,054 сут.	⁹⁰ Sr	28,7 года
¹⁹² Ir	74,08 сут.	⁹⁵ Zr	64 сут.



Таблица 7

Молярная активность некоторых ферментов

Фермент	Молярная активность, с ⁻¹	Фермент	Молярная активность, с ⁻¹
Карбоангидраза	600 000	Химотрипсин	100
3-Оксистероидизомераза	280 000	ДНК-полимераза-1	15
Ацетилхолинэстераза	25 000	Триптофансинтаза	2
Пенициллиназа	2000	Лизоцим	0,5
Лактитдегидрогеназа	1000		

Таблица 8

Константы некоторых растворителей

Вещество	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	Криометрическая постоянная, К · кг/моль	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Эбулиометрическая постоянная, К · кг/моль
Вода	0,00	1,86	100,0	0,52
Бензол	5,45	5,07	80,2	2,57
Нитробензол	5,85	6,9	211,03	5,27
Циклогексан	6,2	20,2	81,5	2,75
Диоксан	12,34	4,72	100,8	3,2
Диэтиловый эфир	-177,0	1,79	34,6	2,02
Этанол	-114,0	—	78,0	1,15
Уксусная кислота	16,64	3,9	117,8	3,1
Камфора	178Л	39,8	204,0	6,09

Таблица 9

Коэффициенты активности f ионов в водных растворах

Ионы	Ионная сила раствора I								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
H ⁺	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85
NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44
OH ⁻ , F ⁻ , ClO ₄ ⁻	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46
Na ⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63
Pb ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,90	0,87	0,66	0,62	0,36	0,29	0,25	0,22	0,18



Ионы	Ионная сила раствора <i>I</i>								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}	0,90	0,87	0,67	0,63	0,38	0,30	0,26	0,24	0,20
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21
Mg^{2+} , Be^{2+}	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23
PO_4^{3-}	0,80	0,73	0,40	—	0,10	—	—	—	—
Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	0,80	0,74	0,45	—	0,18	—	—	—	—

Таблица 10

Средние значения водородного показателя (pH) биологических жидкостей

Объект	pH
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6
Морская вода	8,0
Сыворотка крови	7,35—7,45
Артериальная кровь	7,36—7,42
Венозная кровь	7,26—7,36
Спинномозговая жидкость	7,35—7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слезная жидкость	7,4
Слюна	6,35—6,85
Чистый желудочный сок	0,9
Желудочное содержимое через 45 мин после пробного завтрака	1,5—2,0
Сок поджелудочной железы	7,5—8,0
Молоко	6,6—6,9
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6—6,9
Печень (внутриклеточная жидкость) купферовские клетки клетки по периферии долек клетки в центре долек	6,4—6,5 7,1—7,4 6,7—6,9
Желчь в протоках	7,4—8,5
Желчь в пузыре	5,4—6,9
Моча	4,8—7,5
Содержимое тонкого кишечника	7,0—8,0
Кал	7,0—7,5



Таблица 11

Константы автоионизации воды при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$
0	0,11	31	1,58
5	0,17	32	1,70
10	0,30	33	1,82
15	0,46	34	1,95
20	0,69	35	2,09
21	0,76	36	2,24
22	0,81	37	2,40
23	0,87	38	2,57
24	0,93	39	2,75
25	1,00	40	2,95
26	1,10	50	5,50
27	1,17	60	9,55
28	1,29	70	15,8
29	1,38	80	25,1
30	1,48	90	38,0
		100	55,0

Таблица 12

Свойства важнейших кислотно-основных индикаторов

Двухцветные индикаторы

Индикатор	Переход окраски	Интервал pH
Метиловый оранжевый	Красная → оранжевая	3,1—4,0
Лакмоид	Красная → синяя	4,0—6,4
Метиловый красный	Красная → желтая	4,2—6,2
Бромтимоловый синий	Желтая → синяя	6,0—7,6

Одноцветные индикаторы (серия Михаэлиса)

Индикатор	Цвет (при верхней границе pH)	pK	Интервал pH
α -Динитрофенол	Желтый	4,05 (293 К)	2,8—4,5
γ -Динитрофенол	Желтый	5,15 (293 К)	4,0—5,6
<i>n</i> -Нитрофенол	Желтый	7,16 (293 К)	5,2—7,0
<i>m</i> -Нитрофенол	Желтый	8,31 (293 К)	6,7—8,4
Фенолфталеин	Малиновый	9,37 (291 К)	8,3—10,5
Ализариновый красный	Фиолетовый → желтый	11,16 (291 К)	10,0—12,0



**Константы кислотности и силовые показатели
важнейших протолитических пар в водном растворе при 298 К**

	Кислота/основание	K_a	pK_a
Al	$Al^{3+} \cdot H_2O/AlOH^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
B	$B(OH)_3 / B(OH)_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-10}$	9,14
C	$CO_2 + H_2O/HCO_3^-$	$4,26 \cdot 10^{-7}$	6,37
	HCO_3^-/CO_3^{2-}	$4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33
	$HCOOH/HCOO^-$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	3,75
	CH_3COOH/CH_3COO^-	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
	$H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$	$6,46 \cdot 10^{-2}$	1,19
	$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$	$6,16 \cdot 10^{-5}$	4,21
	$C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$ (глицериновая кислота) / $CH_2(OH)CH(OH)COO^-$ (глицерат-ион)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
	$CH_3CH(OH)COOH$ (молочная кислота) / $CH_3CH(OH)COO^-$ (лактат-ион)	$1,48 \cdot 10^{-4}$	3,83
	$CH_3C(O)COOH$ (пировиноградная кислота) / $CH_3C(O)COO^-$ (пируват-ион)	—	2,49
	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$ (винная кислота) / $HOOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ (гидротартрат-ион)	$9,12 \cdot 10^{-4}$	3,04
	$HOOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ (гидротартрат-ион) / $HOOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ (тартрат-ион)	$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
	$CH_2(OH)[CH(OH)]_4COOH$ (глюконовая кислота) / $CH_2(OH)[CH(OH)]_4COO^-$ (глюконат-ион)	$1,38 \cdot 10^{-4}$	3,86
	$HOOCCH_2CH_2COOH$ (янтарная кислота) / $HOOCCH_2CH_2COO^-$ (гидросукцинат-ион)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
	$HOOCCH_2CH_2COC^-$ (гидросукцинат-ион) / $-OOCCH_2CH_2COO^-$ (сукцинат-ион)	$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	4,20
	$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$	$1 \cdot 10^{-10}$	10,0
Cl	$HClO/ClO^-$	$2,82 \cdot 10^{-8}$	7,55
Cr	$Cr^{3+} \cdot H_2O/CrOH^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	3,95
Cu	$Cu^{2+} \cdot H_2O/CuOH^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	7,34
F	HF/F^-	$6,61 \cdot 10^{-4}$	3,18
	$Fe^{2+} \cdot H_2O/FeOH^+$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	6,74
	$Fe^{3+} \cdot H_2O/FeOH^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$	2,17



	Кислота/основание	K_a	pK_a
	HNB (гемоглобин)/HB/- (гемоглобинат-ион)	$6,31 \cdot 10^{-9}$	8,20
	HNB · O ₂ (оксигемоглобин)/HB · O ₂ ⁻ (оксигемоглобинат-ион)	$1,12 \cdot 10^{-7}$	6,95
N	NH ₄ ⁺ /NH ₃	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
	CH ₃ NH ₃ ⁺ / CH ₃ NH ₂	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,66
	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ / C ₆ H ₅ NH ₂	$2,3 \cdot 10^{-5}$	4,63
	C ₅ H ₅ NH ⁺ (пиридиний-ион)/C ₅ H ₅ N (пиридин)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	5,25
	HCN/CN ⁻	$1 \cdot 10^{-9}$	9,0
	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29
	H ₄ Y/H ₃ Y ⁻ (Y ⁴⁻ — этилендиаминтетраацетат-ион)	$1 \cdot 10^{-2}$	2,00
	H ₃ Y/H ₂ Y ²⁻ (Y ⁴⁻ — этилендиаминтетраацетат-ион)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
	H ₂ Y ²⁻ /HY ³⁻ (Y ⁴⁻ — этилендиаминтетраацетат-ион)	$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
	HY ³⁻ /HY ⁴⁻ (Y ⁴⁻ — этилендиаминтетраацетат-ион)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
O	H ₂ O/OH ⁻	$1,82 \cdot 10^{-16}$	15,74
	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	1	0
	H ₂ O ₂ / HO ₂ ⁻	$2,40 \cdot 10^{-12}$	11,62
P	H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	$7,24 \cdot 10^{-3}$	2,14
	H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	$6,16 \cdot 10^{-8}$	7,21
	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	$4,57 \cdot 10^{-13}$	12,34
Pb	Pb ²⁺ · H ₂ O/PbOH ⁺	—	—
S	H ₂ S/HS ⁻	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
	HS ⁻ /S ²⁻	$1 \cdot 10^{-13}$	13
	SO ₂ + H ₂ O/HSO ₃ ⁻	$1,66 \cdot 10^{-2}$	1,78
	HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
	HSO ₂ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$1,12 \cdot 10^{-2}$	1,95
Zn	Zn ²⁺ · H ₂ O/ZnOH ⁺	$2,04 \cdot 10^{-8}$	7,69

Таблица 14

Константы растворимости малорастворимых веществ при 298 К

AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$



AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$
AgNO ₂	$1,6 \cdot 10^{-4}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
CaC ₄ H ₄ O ₆ (тарtrat)	$7,7 \cdot 10^{-7}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	Tl ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Tl ₂ C ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Ca ₃ (PO ₄) ₃ OH	$1,6 \cdot 10^{-58}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Tl ₃ PO ₄	$6,7 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Tl ₂ S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	TlSCN	$1,7 \cdot 10^{-24}$
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Tl ₂ SO ₃	$6,3 \cdot 10^{-24}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Tl ₂ SO ₄	$4,0 \cdot 10^{-3}$

Таблица 15

Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах (25 °C)

Mn ⁺	Лиганд	Константа	Mn ⁺	Лиганд	Константа
Ag ⁺	NH ₃	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-8}$	Ag ⁺	NO ₂ ⁻	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$
Cd ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$	Cd ²⁺	NO ₂ ⁻	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Co ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 8,5 \cdot 10^{-6}$	Al ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$



Mn ⁺	Лиганд	Константа	Mn ⁺	Лиганд	Константа
Co ²⁺	NH ₃	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$	Cr ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$
Co ³⁺	NH ₃	$K_{1-6} = 6,2 \cdot 10^{-36}$	Fe ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$
Cu ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-20}$
Hg ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$	Co ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
Ni ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	Ni ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
Zn ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 8,3 \cdot 10^{-12}$	Cu ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Bi ³⁺	Br ⁻	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$	Fe ³⁺	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
Hg ²⁺	Br ⁻	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	Ca ²⁺	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
Pt ²⁺	Br ⁻	$K_{1-4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$	Fe ³⁺	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Bi ³⁺	Cl ⁻	$K_{1-6} = 3,8 \cdot 10^{-7}$	Ca ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Pt ²⁺	Cl ⁻	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-16}$	Mg ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Bi ³⁺	I ⁻	$K_{1-6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$	Cu ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$
Hg ²⁺	I ⁻	$K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	Hg ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Pb ²⁺	I ⁻	$K_{1-4} = 1,2 \cdot 10^{-4}$	Al ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
Ag ⁺	CN ⁻	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	Ba ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
Au ⁺	CN ⁻	$K_{1-2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$	Bi ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
Cd ²⁺	CN ⁻	$K_{1-4} = 7,8 \cdot 10^{-18}$	Ca ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
Co ²⁺	CN ⁻	$K_{1-6} = 8,1 \cdot 10^{-20}$	Cd ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-17}$
Co ³⁺	CN ⁻	$K_{1-6} = 1 \cdot 10^{-64}$	Co ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,9 \cdot 10^{-17}$
Cu ⁺	CN ⁻	$K_{1-4} = 2,0 \cdot 10^{-30}$	Co ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
Fe ²⁺	CN ⁻	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$	Cr ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-21}$
Fe ³⁺	CN ⁻	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$	Cu ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Ni ²⁺	CN ⁻	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$	Fe ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-15}$
Zn ²⁺	CN ⁻	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-20}$	Fe ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-25}$
Al ³⁺	F ⁻	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$	Hg ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$
Fe ³⁺	F ⁻	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$	Mg ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-10}$
Ag ⁺	SCN ⁻	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$	Mn ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Bi ³⁺	SCN ⁻	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$	Pb ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
Co ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$	Tl ⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
Cu ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-3} = 3,0 \cdot 10^{-7}$	Tl ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$
Fe ³⁺	SCN ⁻	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-4}$	Zn ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$
Hg ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-22}$	Mg ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
Ag ⁺		$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	Ca ²⁺	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$



Mn^{+}	Лиганд	Константа	Mn^{+}	Лиганд	Константа
Cd^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$	Mn^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$
Cu^{+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	Fe^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Pb^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Co^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	Ni^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
Ag^{+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1 \cdot 10^{-9}$	Cu^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,6 \cdot 10^{-16}$
Cu^{+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$	Zn^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,1 \cdot 10^{-25}$	Zn^{2+}	Цистенат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$



Константы нестойкости комплексных соединений и ионов с биоглигандами

Лиганд	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Глицин	$3,54 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-2} (*)$	$3,63 \cdot 10^{-4} (*)$	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$5,62 \cdot 10^{-10}$	$2,69 \cdot 10^{-11}$	$2,57 \cdot 10^{-16}$	$1,10 \cdot 10^{-10}$
Цистеин	$> 10^{-4} (*)$	—	$7,94 \cdot 10^{-5} (*)$	$1,70 \cdot 10^{-12}$	$1,26 \cdot 10^{-17}$	$5,01 \cdot 10^{-20}$	—	$2,00 \cdot 10^{-19}$
Серин	—	$\approx 0,32 (*)$	—	10^{-7}	10^{-8}	—	$2,88 \cdot 10^{-15}$	—
Аспарагиновая кислота	$3,72 \cdot 10^{-5} (*)$	$2,51 \cdot 10^{-2} (*)$	$1,82 \cdot 10^{-4} (*)$	—	$6,61 \cdot 10^{-11}$	$4,07 \cdot 10^{-13}$	$4,47 \cdot 10^{-16}$	$7,08 \cdot 10^{-11}$
Гистидин	—	—	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$5,01 \cdot 10^{-10}$	$1,38 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-16}$	$4,68 \cdot 10^{-16}$	$1,32 \cdot 10^{-13}$
Лизин	—	—	$10^{-2} (*)$	$3,16 \cdot 10^{-5} (*)$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$
Глутаминовая кислота	$1,26 \cdot 10^{-2} (*)$	$8,91 \cdot 10^{-3} (*)$	$5,01 \cdot 10^{-4} (*)$	$2,51 \cdot 10^{-5} (*)$	$3,47 \cdot 10^{-9}$	$4,57 \cdot 10^{-11}$	$3,98 \cdot 10^{-15}$	$3,47 \cdot 10^{-10}$
Аспарагин	$\approx 10^{-4}$	—	$\approx 3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$	$7,41 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$	$1,26 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Глицилглицин	$8,7 \cdot 10^{-2} (*)$	$5,75 \cdot 10^{-2} (*)$	$7,08 \cdot 10^{-3}$	—	$1,32 \cdot 10^{-6}$	—	$2,19 \cdot 10^{-12}$	$2,69 \cdot 10^{-7}$
Глицилглицил-глицин	—	—	$3,89 \cdot 10^{-2} (*)$	—	$2,57 \cdot 10^{-4}$	—	$2,75 \cdot 10^{-11}$	$4,79 \cdot 10^{-7}$
Пролин	$> 10^{-4}$	—	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$5,01 \cdot 10^{-9}$	$5,01 \cdot 10^{-10}$	—	$1,58 \cdot 10^{-17}$	$6,31 \cdot 10^{-11}$

Примечание: в таблице приведены константы нестойкости $K_{1,2}$; константы, отмеченные (*) — K_1 (по первой ступени).



Константы нестойкости биоконплексных соединений

Комплексы		
с аргинином	с аланилглицином	с глицилаланином
$\text{Co}^{2+} K_{1-3} = 7,08 \cdot 10^{-10}$ $\text{Cu}^{2+} K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-14}$ $\text{Zn}^{2+} K_{1-2} = 1,58 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ca}^{2+} K_1 = 0,22$ $\text{Zn}^{2+} K_1 = 10^{-3}$	$\text{Co}^{2+} K_{1-2} = 1,86 \cdot 10^{-6}$ $\text{Zn}^{2+} K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$

Другие комплексы

Карбоксипептидаза А-Зп	10^{-11}
Карбоксипептидаза А-Нг	10^{-21}
Fe^{3+} -цистеин (состав 1 : 2)	$K_{1,2} = 7,94 \cdot 10^{-33}$
Cu^{+} -цистеин (состав 1 : 1)	$K_1 = 6,31 \cdot 10^{-20}$

Комплексы катионов α-металлов с валиномицином
(состав 1 : 1, среда — метанол)

$\text{Li}^{+} 5,25 \cdot 10^{-2}$	$\text{Tl}^{+} 1,91 \cdot 10^{-3}$
$\text{Na}^{+} 0,214$	$\text{Mg}^{2+} 6,31 \cdot 10^{-2}$
$\text{K}^{+} 1,26 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ca}^{2+} 1,12 \cdot 10^{-3}$
$\text{Rb}^{+} 5,50 \cdot 10^{-4}$	$\text{Sr}^{2+} 2,23 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}^{+} 3,89 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ba}^{2+} 4,57 \cdot 10^{-4}$

Комплексы Na^{+} и K^{+} с криптанидами (состав 1 : 1)

Кунтца	Na^{+}	K^{+}
[2.1.1]	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$> 10^{-4}$
[2.2.1]	$3,98 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$
[2.2.2]	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$
[3.2.2]	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$

Стандартные электродные и редокс-потенциалы при 298 К

Элемент	Окисленная форма/восстановленная форма	α	Φ_0
Ag	Ag^{+}/Ag	1	+0,80
	$\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^{+}$	1	+1,98
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}/\text{Ag} + 2\text{NH}_3$	1	+0,373
	$\text{AgBr}/\text{Ag} + \text{Br}^{-}$	1	+0,0713
	$\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	1	+0,22
	$\text{AgI}/\text{Ag} + \text{I}^{-}$	1	-0,15



Элемент	Окисленная форма/восстановленная форма	α	Φ_0
Al	Al^{3+}/Al	3	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$	2	+1,41
	Au^{3+}/Au	3	+1,50
	Au^+/Au	1	+1,68
	$[\text{AuCl}]^-/\text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1	+1,11
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au} + 2\text{CN}^-$	1	-0,61
Br	$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	2	+1,09
	$\text{HBrO} + \text{H}^+/\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	+1,34
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+/\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	+1,60
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+/\text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	4	+1,45
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}/\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	2	+0,76
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+/\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	10	+ 1,52
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+/\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	+1,45
Cl	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	2	+1,36
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	2	+0,89
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+/\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	+1,63
	$\text{HClO} + \text{H}^+/\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	+1,50
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+/\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	+1,45
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	6	+0,63
Co	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	1	+1,81
	Co^{3+}/Co	3	+0,46
	Co^{2+}/Co	2	-0,29
	$\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	1	+0,17
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	1	+0,1
Cr	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	1	-0,41
	Cr^{2+}/Cr	2	-0,91
	Cr^{3+}/Cr	3	-0,74
	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	-1,28
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	6	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}(\text{OH})_3$	2	-0,13
Cu	Cu^+/Cu	1	+0,53
	Cu^{2+}/Cu	2	+0,35
	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	1	+0,16



Элемент	Окисленная форма/восстановленная форма	α	Φ_0
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-/\text{CuI}$	1	+0,86
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3$	1	-0,01
F	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+/2\text{HF}$	2	+3,07
	$\text{F}_2/2\text{F}^-$	2	+2,87
Fe	Fe^{2+}/Fe	2	-0,44
	Fe^{3+}/Fe	3	-0,04
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	1	+0,77
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	+0,36
	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = фенантролин)	1	+1,06
	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = бипиридил)	1	+1,06
	$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	1	-0,56
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+/\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	+1,9
H	$2\text{H}^+/\text{H}_2$ (pH 0)	2	0,0*
	$2\text{H}^+/\text{H}_2$ (pH 7)	2	-0,414
	$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	2	-0,828
Hg	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	2	+0,80
	$2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	2	+0,91
	Hg^{2+}/Hg	2	+0,85
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	2	+0,27
I	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	2	+0,54
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+/\text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	4	+1,14
	$\text{HIO} + \text{H}^+/\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	+0,99
Mn	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	1	+1,51
	Mn^{2+}/Mn	2	-1,18
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	+1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	5	+1,51
	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	1	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	3	+0,60
	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	-0,24
Mo	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	+0,73
N	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+/2\text{NH}_4^+$	6	+0,26
	$\text{NO}_3 + 2\text{H}^+/\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1	+0,80



Элемент	Окисленная форма/восстановленная форма	α	Φ_0
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+/\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	3	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+/\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	~2	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}/\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	2	+0,10
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}/\text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	1	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}/\text{NO} + 4\text{OH}^-$	3	-0,14
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$ (pH 0)	4	+1,23
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$ (pH 7)	4	+0,82
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-$	2	+0,40
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$	2	+0,68
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	2	-0,08
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$	2	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}/3\text{OH}^-$	2	+0,88
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+/\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2	+2,07
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	2	+ 1,24
	O_2/O_2^-	1	-0,56
S	$\text{S} + 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{S}$	2	+0,17
	S/S^{2-}	2	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+/\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	+0,17
Sn	Sn^{2+}/Sn	2	-0,14
	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	2	+0,15
Tl	Tl^+/Tl	1	-0,357
	$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	2	+ 1,25
Zn	Zn^{2+}/Zn	2	-0,76
	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn} + 4\text{NH}_3$	2	-1,04

* По определению.

Таблица 19

Мид-пойнт-потенциалы

Окислительно-восстановительная пара	Φ^0 , В	Окислительно-восстановительная пара	Φ^0 , В
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$	+0,82	Метиленовый синий	+0,01
Цитохром a_3 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,55	Оксалоацетат + $2\text{H}^+/\text{малат}$	-0,17
Гемоцианин $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+0,54	Пируват + $2\text{H}^+/\text{лактат}$	-0,19



Окислительно-восстановительная пара	ϕ^0 , В	Окислительно-восстановительная пара	ϕ^0 , В
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ / \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,42	Ацетальдегид + 2H^+ / этанол	-0,20
Цитохром <i>f</i> $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,37	ФАД + 2H^+ / ФАД- H_2	-0,22
Цитохром <i>a</i> $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,29	НАД $^+$ + H^+ / НАД-Н	-0,32
Цитохром <i>c</i> $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,254	НАДФ $^+$ + H^+ / НАДФ-Н	-0,324
Цитохром <i>c</i> ₁ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,21	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ / \text{HCOO}^-$	-0,42
Гемоглобин/метгемоглобин	+0,17	$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	-0,42
Миоглобин	+0,04	Ферредоксин	-0,43
Фумарат + 2H^+ / сукцинат	+0,03	Ацетат + $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ / пируват	-0,70
$\text{ФП}_1 / \text{ФП}_1\text{H}_2$	-0,06		

Таблица 20

Потенциалы электродов сравнения

Электрод	$c(\text{KCl})$, моль/л	Потенциалы (В) при различных температурах (°С)				
		18	20	25	30	37
	0,1	0,337	0,337	0,337	0,336	0,336
Каломельный	1,0	0,285	0,284	0,283	0,282	0,280
	насыщ.	0,248	0,447	0,244	0,241	0,236
	0,1	—	0,290	0,290	—	—
Хлорсеребряный	1,0	—	0,237	0,238	—	—
	насыщ.	0,199	0,200	0,201	0,202	0,204

Таблица 21

Коэффициенты поверхностного натяжения при 298 К

Вещество	$\sigma \cdot 10^3$ Н/м	Вещество	$\sigma \cdot 10^3$ Н/м
Ацетон	23,70	Муравьиная кислота	37,58
Бензол	28,88	Уксусная кислота	27,80
Вода	72,75	Пентан	16,00
Гексен	18,42	Пиридин	38,00
Глицерин	59,40	Этиленгликоль	46,1
Диэтиловый спирт	17,00	Этанол	22,03
Метанол	22,61		



Таблица 22

Коэффициенты поверхностного натяжения воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Н/м}$
10	77,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Таблица 23

Константы нестойкости комплексных соединений *d*-элементов с биолигандами

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л
<i>Анионные ПАВ</i>		
Миристат натрия	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$	$6,9 \cdot 10^{-3} \text{ (a)}$
Олеат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (a)}$
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	$2,1 \cdot 10^{-3} \text{ (б)}$ $8,1 \cdot 10^{-3} \text{ (a)}$ $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ (б)}$
<i>Катионные ПАВ</i>		
Додециламмоний хлорид	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}^-$	$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ (a)}$
Тетрадодециламмоний хлорид	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}^-$	$2,8 \cdot 10^{-3} \text{ (a)}$
<i>Неионогенные ПАВ</i>		
Додециловый эфир тетраэтиленгликоля	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$	$4 \cdot 10^{-5} \text{ (б)}$
Додециловый эфир гексаэтиленгликоля	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$	$8,7 \cdot 10^{-5} \text{ (б)}$

Примечание: величина ККМ определялась кондуктометрически (а) и по изменению поверхностного натяжения (б).

Таблица 24

«Золотые» числа

(Масса в миллиграммах для защиты 10 мл золя золота $\omega(\text{Au}) = 0,0006 \%$ от коагуляции при добавлении 1 мл 10%-ного раствора NaCl)

Вещество		Вещество	
Желатина	0,01	Декстрин	20
Казеинат натрия	0,01	Картофельный крахмал	20
Гемоглобин	0,03—0,07	Сапонин	115
Яичный альбумин	2,5	Олеат натрия	0,4—1,0
Гуммиарабик	0,5		



Таблица 25

Изоэлектрические точки некоторых белков

Вещество	ИЭТ
Пепсин желудочного сока	2,00
Казеин молока	4,60
Альбумин сыворотки крови	4,64
Яичный альбумин	4,71
α -Глобулин крови	4,80
Миозин мышц	5,00
β -Глобулин крови	5,20
β -Лактоглобулин	5,20
Фибриноген крови	5,40
Усредненное значение всех белков цитоплазмы	5,50
Карбоксипептидаза	6,0
γ -Глобулин крови	6,40
Гемоглобин	6,68
Оксигемоглобин	6,87
Гемоглобин-S (в серповидных эритроцитах)	6,91
Оксигемоглобин-S	7,09
Гистон клеточных ядер	8,50
Химотрипсин сока поджелудочной железы	8,60
Рибонуклеаза	9,50
Цитохром с	10,70
Лизоцим	10,70
β -Меланоцит-стимулирующий гормон гипофиза свиньи	10,5—11,0

Таблица 26

Константы и переход от внесистемных единиц к единицам СИ

Постоянная Фарадея	$F = 9,648 \cdot 10^4$	Кл · моль
Газовая постоянная	$R = 8,314$	Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
1 эрг = 10 ⁻⁷ Дж	1 атм = 1,01325 · 10 ⁵ Па	
1 мм рт. ст. = 133,3 Па	2,303 R = 19,148 Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	
$V_m = 22,4$ л/моль		



Молярные массы веществ M (г/моль)

Ag	107,9	KCl	74,6
AgNO ₃	169,9	K ₂ CrO ₄	194,2
Al	27,0	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,2
AlCl ₃	133,3	KH ₂ PO ₄	136,1
Au	197,0	KI	166,0
Ba	137,3	KIO ₃	214,0
BaCl ₂	208,2	KMnO ₄	158,0
Br ₂	159,8	KNO ₃	101,1
CaCO ₃	100,0	KOH	56,1
CaC ₂ O ₄	128,1	KSCN	97,2
CaCl ₂	111,0	K ₂ SO ₄	174,3
Ca(HCO ₃) ₂	162,1	LiBr	86,8
Ca(CH ₃ COO) ₂	158,2	LiNO ₃	68,9
Ca(NO ₃) ₂	164,1	Mg(NO ₃) ₂	84,3
CaSO ₄	136,1	MgCl ₂	95,2
Cd(NO ₃) ₂	236,4	MgSO ₄	120,4
Cl ₂	70,9	Mn	54,9
CoBr ₂	218,7	NH ₃	17,0
Cr(NO ₃) ₃	238,0	NH ₄ Cl	53,5
Cr ₂ (SO ₄) ₃	392,2	NH ₄ H ₂ PO ₄	115,0
Cu	63,5	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,1
CuSO ₄	159,6	NH ₄ NO ₃	80,0
Fe	55,8	Na	23,0
FeCl ₂	126,2	Na ₂ B ₄ O ₇	201,2
FeCl ₃	162,2	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	381,4
FeSO ₄	151,9	Na ₂ CO ₃	106,0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399,9	NaCl	58,4
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	392,1	Na ₂ CrO ₄	162,0
Hg	200,6	Na ₂ CrO ₄ · 4H ₂ O	234,0
H ₂ O ₂	34,0	NaF	42,0
K	39,1	NaHCO ₃	84,0
KBr	119,0	Na ₂ HPO ₄	142,0
KBrO ₃	167,0	NaH ₂ PO ₄	120,0
KCN	65,1	NaNO ₂	69,0



NaNO ₃	85,0	CH ₃ COOH	60,1
Na ₃ PO ₄	163,9	C ₂ H ₅ COOH	74,1
Na ₂ SO ₄	142,0	CH ₂ ClCOOH	95,5
NaCH ₃ COO	82,0	C ₁₅ H ₃₁ COOH	256,4
NaCH ₃ CH(OH)COO	112,1	<i>Органические вещества</i>	
NaC ₁₇ H ₂₂ COO	304,5	Бутанол	74,1
Ni	58,7	Веронал	184,2
Pb	207,2	Глицерин	92,1
Pb(NO ₃) ₂	331,2	Глюкоза	180,2
Ti	204,4	Глюконовая кислота	196
TiBr	284,3	Дезоксирибоза	134,1
ZnCl ₂	136,3	Ксилоза	150,1
ZnSO ₄	161,5	Мальтоза	342
<i>Кислоты</i>		Маннит	182
C ₂ H ₂ O ₄	90,0	Мединал	206,2
C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O	126,1	Мочевина	60,1
HCl	36,5	Пропанол	60,1
HClO ₄	100,5	Рибоза	150,1
HF	20,0	Сахароза	342,3
HNO ₃	63,0	Сорбит	182,2
H ₃ PO ₄	98,0	Фруктоза	180,2
H ₂ S	34,1	Этилацетат	88,1
H ₂ SO ₄	98,1	Этиленгликоль	62,1
HCOOH	46,0		

Таблица 28

Произведение *RT* при разных значениях *T*

	0	1	2	3	4	5	6	7	8
270	2245	2253	2261	2270	2278	2286	2295	2303	2311
280	2328	2336	2345	2353	2361	2370	2378	2386	2394
290	2411	2419	2428	2436	2444	2453	2461	2469	2478
300	2494	2503	2511	2519	2527	2536	2544	2552	2561



Таблица 29

Значение $Q = \frac{2,303RT}{F}$ при разных значениях T

T	Q	T	Q	T	Q
291	0,0577	299	0,0593	307	0,0609
292	0,0579	300	0,0595	308	0,0611
293	0,0581	301	0,0597	309	0,0613
294	0,0583	302	0,0599	310	0,0615
295	0,0585	303	0,0601	—	—
296	0,0587	304	0,0603	—	—
297	0,0589	305	0,0605	—	—
298	0,0591	306	0,0607	—	—



Элементарные сведения из математики

Степень точности результата расчетов характеризуется числом значащих цифр, которыми считаются цифры от 1 до 9.

Следует учитывать, что нуль может быть как значащей, так и незначащей цифрой.

Нуль, стоящий в начале числа, не является значимым, а только указывает местоположение других цифр. Например, в числе 0,0627 только три значащие цифры (627).

Нуль, стоящий между цифрами (т. е. в середине числа), является значимым. Например, в числе 0,4065 четыре значащие цифры.

Нуль, стоящий в конце числа, может быть значимым и незначимым. Например, в числе 10,0 три значащие цифры (измерение выполнено с точностью до 0,1).

В других случаях нуль указывает порядок величины. Например, число 700 содержит одну (7), две (7 и 0), три (7, 0, 0) значащие цифры. Общепринято в таком случае представлять число в виде $n \cdot 10^n$. В нашем случае $7 \cdot 10^2$ — если одна значащая цифра; $7,0 \cdot 10^2$ — если две значащие цифры; $7,00 \cdot 10^2$ — если три значащие цифры.

Суммирование и вычитание. Перед суммированием или вычитанием необходимо округлить все числа так, чтобы каждое из них справа от десятичной запятой имело такое количество знаков, как у числа с минимальным количеством знаков после десятичной запятой. Например, при суммировании чисел $143,3 + 305,16 + 2,76 + 351,443$ число 143,3 имеет минимальное число знаков после десятичной запятой (только один знак), поэтому округляем каждое число до сотых, затем их суммируем: $143,3 + 305,2 + 2,8 + 351,4 = 802,7$.

Необходимо помнить:

1) если стоящая следом за округляемой цифра больше 5, то округляемая цифра увеличивается на единицу (2,76 округляем до 2,8);

2) если стоящая за округляемой цифра меньше 5, то округляемая цифра не изменяется (351,443 округляется до 351,4);

3) если стоящая следом за округляемой цифра равна 5, то нечетную цифру повышают на единицу (2,75 округляют до 2,8), а четную округляемую цифру оставляют без изменения (4,45 округляют до 4,4).

При суммировании или вычитании чисел в степенной форме надо преобразовать числа таким образом, чтобы показатели степени 10 были одинаковыми.

Например, $7,023 \cdot 10^{21} + 3,79 \cdot 10^{19} = 702,3 \cdot 10^{19} + 3,79 \cdot 10^{19} = (702,3 + 3,79) \cdot 10^{19} = 706,09 \cdot 10^{19} = 7,06 \cdot 10^{21}$.



Умножение и деление. Результат должен иметь такое число значащих цифр, какое содержится в числе с минимальным количеством значащих цифр. Например, $3,141 : 1,32$ — результат следует округлить, принимая во внимание, что делитель содержит три значащие цифры (2,38).



Ответы

1.18. 40 г. 1.22. 0,86 моль/л. 1.30. 36,31 мл. 1.33. 169,2 мл.
1.36. $c(\text{FeCl}_2) = 0,05$ моль/л; $c(\text{FeCl}_3) = 0,25$ моль/л. 1.38. $c(1/2 \text{Na}_2\text{PO}_4) = 0,1$ моль/л; $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,05$ моль/л. 1.41. 15 л. 1.51. 15,3 мл.
1.55. 4,6 мл. 1.56. 95,2 мл. 1.63. 42 мл. 1.66. 1,28 г. 1.69. 0,39.
1.71. 0,05 моль/л. 1.74. 0,9946. 1.76. 0,858. 1.79. 0,00668 г.

2.33. Для первой. 2.46. -887 кДж/моль. 2.63. 71,5 кДж.
2.86. 435,7 кДж/моль. 2.90. 0,323 К. 2.93. $K = 58,45$; практически обратима. 2.100. Система в равновесии. 2.104. Равновесие смещено в сторону исходных веществ. 2.105. $k_2 = 20$. 2.110. $k_2 = 45,6$.

3.20. 1) для всех реакций k уменьшится в 60 раз; 2) k_1 уменьшится в 1000 раз, k_2 увеличится в 1000 раз, k_3 не изменится. 3.51. $2,25 \times 10^{-10}$ моль/(л · с). 3.54. 0,3125 моль/(л · с). 3.58. 92,45 сут. 3.63. 2,9 %.
3.66. 25,16 %. 3.69. 0,35 год (≈ 128 сут.). 3.70. $\tau_{0,5}(1)/\tau_{0,5}(2) = 333$ раза.
3.78. 1) -90 мин; 2) -45 мин; 3) $-180,67$ мин. 3.82. 63 255 раз.
3.86. 1934 час. 3.90. 0,154 час. 3.94. 630 кДж/моль. 3.98. 239,6 кДж/моль.
3.111. $\Delta H = -190$ кДж/моль. 3.115. $8 \cdot 10^{11}$ раз. 3.118. 160 кДж/моль.
3.122. $1,97 \cdot 10^{11}$.

4.25. Глюкоза. 4.28. а) уменьшится; б) увеличится. 4.43. $1,76 \cdot 10^{-3}$.
4.45. $4,78 \cdot 10^{-2}$. 4.47. 0,146 моль/л. 4.50. 0,145. 4.54. 1 — 0,003 моль/л;
2 — 0,0049 моль/л; 3 — 0,006 моль/л. 4.59. $t_{\text{зам}} = -0,11$ °С; $t_{\text{кип}} = 100,03$ °С.
4.65. 182,35 г/моль. 4.69. $n = 4$. 4.72. $m = 32,9$ г; $t_{\text{зам}} = -0,715$ °С. 4.73. 3,2 %.
4.77. $p_{\text{осм}} = 782,6$ кПа; изотоничен с д); гипотоничен с г); гипертоничен с а)—в). 4.82. Гемолиз ($p_{\text{осм}} = 620$ кПа). 4.87. $i = 1,8$. 4.90. $t_{\text{зам}} = -5,5$ °С;
 $t_{\text{кип}} = 101,54$ °С. 4.93. $i = 1,78$. 4.96. Раствор KCl гипотоничен. $p_{\text{осм}} = 50,5$ кПа. 4.99. 1,41 осмоль/л. 4.108. Раствор гипертоничен по отношению к морской воде.

5.49. 6,8. 5.51. 10^{-8} . 5.54. 0,7. 5.55. 1) pH 12,502; 2) pH 12,497. 5.56. 1,36.
5.57. 3,88. 5.60. 11,2. 5.61. pH 12. 5.62. 0,0218 моль/л. 5.67. $\alpha = 0,738$ (α)
 $\alpha = 0,183$ (γ). 5.69. $1,52 \cdot 10^{-10}$. 5.72. $1,86 \cdot 10^{-2}$. 5.74. а) $3,5 \cdot 10^{-5}$; б) $5,75 \cdot 10^{-5}$;
в) 0,117; г) $1,74 \cdot 10^5$. 5.78. 15,32 л. 5.82. 1,53. 5.85. 1,98. 5.86. 3,62.
5.90. 5,75 моль/л. 5.92. $\alpha = 0,87$. 5.94. 12,4. 5.97. 7,8. 5.100. б), в).
5.107. $v(\text{NH}_3) : v(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3,63$. 5.109. $v(\text{NH}_3) : v(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,74$.
5.111. $m(\text{K}_2\text{HPO}_4)/m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4,04$ раза. 5.113. pH 2,7; 72,35 г.
5.120. HCOONa 0,206 л; HCOOH 0,044 л. 5.123. 390 мл. 5.125. 0,0182 —



0,182 моль. 5.126. ΔpH 0,125. 5.128. а), г), в), б). 5.131. 0,01 моль/л. 5.133. $\beta_b = 0,038$ моль/л, $\beta_a = 0,1035$ моль/л. 5.137. $\beta = 0,042$ моль/л.

6.20. $9,8 \cdot 10^{-16}$. 6.25. $2,18 \cdot 10^{-4}$. 6.30. 0,385 г. 6.34. а) нет; б) да. 6.37. 12,72 л. 6.39. 12 544 раз. 6.42. $K_s(\text{AgClO}_2)$ в 252,8 раз больше. 6.43. а) обратима $1,28 \cdot 10^{-2}$; б) обратима $3,64 \cdot 10^{-4}$; в) практически обратима $1,37 \cdot 10^{-4}$. 6.45. $1,69 \cdot 10^{-4}$ г. 6.47. $c(\text{Ca}^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $m(\text{Ca}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-2}$ г. 6.50. В 5,3 раза. 6.54. Осадок образуется. 6.56. 0,936 г. 6.60. Осадок образуется. 6.64. Осадок образуется. 6.66. $7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 6.71. $7,06 \cdot 10^{-16}$ моль/л.

7.26. а) $K = 1,6 \cdot 10^{-3}$, направление обратное; б) $K = 21$, прямое направление; обе реакции обратимы. 7.27. $1,76 \cdot 10^{-13}$. 7.28. $4,06 \times 10^{-25}$. 7.33. $-8,25$ кДж/моль. 7.37. В 38,9 раза. 7.40. 1,57 раза. 7.45. $6,07 \times 10^{-17}$ моль/л. 7.58. $8,36 \cdot 10^{-17}$ моль/л. 7.59. В свободном виде $8,14 \times 10^{-8}$ моль/л, в связанном — 0,15 моль/л. 7.66. $5,01 \cdot 10^{43}$. 7.67. $4,01 \times 10^{-17}$ г/л. 7.71. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 1/10^7$. 7.73. а) вправо (комплексобразование); б) влево (диссоциация).

8.19. а), б). 8.37. $-0,273$ В. 8.38. $-0,156$ В. 8.43. $\varphi_{r1} = -0,236$ В; $\varphi_{r2} = -0,252$ В. 8.46. 0,089 В. 8.49. 0,135 В. 8.53. 0,542 В. 8.55. а) 1,57 моль/л; б) 0,104 моль/л. 8.56. 49,5 : 1. 8.59. 123,2 г/л. 8.61. а) $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,24$ моль/л; $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,11$ моль/л; б) $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,11$ моль/л; $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,24$ моль/л. 8.64. $E^0 = 0,49$ В; на катоде — восстановление ионов Cu^{2+} . 8.65. $\varphi_{r1} = -0,24$ В; $c((\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-3})$ уменьшается; $\varphi_{r2} = 0,968$, $c((\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-1})$ увеличивается. 8.68. $\Delta G^0 = -324,2$ кДж/моль. 8.69. а) $K = 0,21$; б) $K = 6,03 \times 10^{-14}$, процесс невозможен. 8.72. $1,86 \cdot 10^6$. 8.76. $-339,6$ кДж/моль. 8.79. 246 кДж/моль. 8.83. $-13,7$ кДж/моль. 8.86. $E_{\max} = 0,769$ В; $E_{\min} = 0,569$ В. 8.90. 4,28. 8.94. При $E^0 + 5\% E^0$; соотношение $c(\text{Red})/c(\text{Ox}) = \text{а}) 0,5 \Rightarrow x = 6,4$; б) $5 \Rightarrow x = 0,66$; при $E^0 - 5\% E^0$; соотношение $c(\text{Red})/c(\text{Ox}) = \text{а}) 0,5 \Rightarrow x = 0,62$; б) $5 \Rightarrow x = 0,063$. 8.98. Увеличивается на 0,005 В или 5 мВ. 8.102. $-0,564$ В. 8.105. Увеличивается на 0,4. 8.108. От 0,730 до 0,734 В (от 0,714 до 0,7208). 8.111. 7,09 (6,2). 8.113. 0,204 В. 8.116. 0,118 В.

9.21. а) образование осадка AgI ; б) процесс не идет; в) растворение осадка (образование комплекса). 9.29. а) $K = 1,27 \cdot 10^{10}$, процесс возможен; б) $K = 3,02 \cdot 10^{-2}$, процесс возможен при избытке лигандов. 9.31. $K_1 = 4,32 \cdot 10^8$, реакция необратима; $K_2 = 1,13 \cdot 10^5$, реакция необратима. 9.36. а) $\Delta G^0 = 142,9$ кДж/моль; б) ΔG^0 кДж/моль оба процесса невозможны. 9.37. а) $4,67 \cdot 10^{-8}$; б) $8,53 \cdot 10^{-9}$, обе реакции необратимы. 9.38. Растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в NH_4Cl невозможно, $K = 1,83 \cdot 10^{-18}$; растворение $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в NH_4Cl возможно при избытке NH_4Cl ; $K = 1,45 \times 10^{12}$. 9.43. Растворение MgCO_3 ; $\Delta G = -1,58$ кДж/моль. 9.45. а) $\Delta G = -7,16$ кДж/моль, прямое направление; б) $\Delta G = 4,25$ кДж/моль, обратное направление. 9.49. $K_1 = 1,15 \cdot 10^{54}$; $K_2 = 3,3 \cdot 10^{19}$, растворение возможно. 9.52. $c(\text{Na}_2\text{S}) > 8,47 \cdot 10^{-15}$ моль/л. 9.55. $m(\text{NaCl}) > 1,76 \cdot 10^{-3}$ г.



10.30. Уменьшается: $172,8 > 84,8 > 57,6$ мН · л / (моль · м). **10.35.** Г изо-
 масляной к-ты = $4,43 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; Г изовалериановой к-ты = $5,05 \times$
 $\times 10^{-6}$ моль/м². **10.37.** Увеличится в 8 раз. **10.40.** В 27—43 раза или
 в среднем в \approx в 33 раза. **10.42.** $8,1 \cdot 10^{-6}$ моль · м². **10.43.** $2,58 \cdot 10^{-19}$ м²,
 влияет. **10.46.** 0,72 мл. **10.48.** $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г. **10.49.** $m(\text{холестерина}) =$
 $= 189$ мкг, адсорбция увеличивается на 0,017 мкмоль/г. **10.51.** $K_{\text{адс}} / K_{\text{дес}} =$
 $= 19,4$. **10.52.** 0,25 моль/г. **10.54.** $a_1 = 3,31 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $a_2 = 5,94 \times$
 $\times 10^{-4}$ моль/г; $a_3 = 10,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г. С увеличением исходной концен-
 трации величина адсорбции увеличивается.

11.38. $\text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. **11.43.** Заряд кол-
 лoidalных частиц положительный, $c_{\text{пор}}(\text{CrCl}_3) < c_{\text{пор}}(\text{FeSO}_4), c_{\text{пор}}(\text{CrCl}_3) <$
 $< c_{\text{пор}}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$. **11.47.** $\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})], \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
11.52. При смешивании этих зольей будет наблюдаться взаимная коагу-
 ляция, так как гранулы первого и второго зольей имеют разные по знаку
 заряды. Формула мицелл: 1 золь: $\{m\text{AgInI}^-(n-x)\text{K}^+\}_x^- \text{K}^+$; 2 золь:
 $\{m\text{AgInAg}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}_x^+ \text{NO}_3^-$. **11.55.** $V(\text{AgNO}_3) > 20$ мл. **11.56.** $V((\text{NH}_4)_2\text{S}) >$
 > 45 мл. **11.57.** 45 мл. **11.59.** 0,02 : 1,11 : 0,02, частицы золя заряжены
 отрицательно. **11.63.** 0,21 ммоль/л. **11.66.** 0,87 мл. **11.69.** 6,04 мл.

12.21. К аноду. **12.22.** К аноду. **12.23.** 4,64. **12.24.** К аноду.
12.25. К катоду. **12.28.** $5,2 < \text{pH} < 6,6$; при pH 5,2 движение электро-
 нов к катоду; при pH 6,7 — к аноду. **12.29.** 25,76 кПа. **12.32.** 0,03 мг.
12.34. Радиус молекул гемоглобина больше, чем миоглобина, в 1,64 раза,
 а объем — в 4,4 раза. **12.37.** Набухание минимальное; для интенсифика-
 ции можно: а) повысить температуру; б) измерить pH.



Новые издания по дисциплине «Общая химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

2. *Англо-русский словарь химико-технологических терминов / Е. С. Бушмелева, Л. К. Генг, А. А. Карпова, Т. П. Рассказова.* — М. : Издательство Юрайт, 2018.

3. *Анфиногенова, И. В.* Химия для непрофильных направлений : учебник и практикум для академического бакалавриата / И. В. Анфиногенова, А. В. Бабков, В. А. Попков. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

4. *Апарнев, А. И.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, А. А. Казакова, Л. В. Шевницына. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. *Апарнев, А. И.* Общая химия. Сборник заданий с примерами решений : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Л. И. Афонина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. *Бабков, А. В.* Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова ; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

8. *Гаршин, А. П.* Химические термины. Словарь : учеб. пособие для вузов / А. П. Гаршин, В. В. Морковкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

9. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

10. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. В 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

11. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. В 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.



12. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. Книга 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

13. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. Книга 2 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

14. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

15. *Зайцев, О. С.* Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

16. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

17. *Менделеев, Д. И.* Основы химии. В 4 т. Том 1 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

18. *Менделеев, Д. И.* Основы химии. В 4 т. Том 2 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

19. *Менделеев, Д. И.* Основы химии. В 4 т. Том 3 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

20. *Менделеев, Д. И.* Основы химии. В 4 т. Том 4 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

21. *Москва, В. В.* Органическая химия: базовые принципы : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Москва. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

22. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1, теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

23. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

24. *Никольский, А. Б.* Общая и неорганическая химия. В 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

25. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

26. *Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель ; под ред. Э. Т. Оганесяна.* — М. : Издательство Юрайт, 2019.

27. *Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов : учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ.*

ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

28. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

29. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

30. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

31. Петровская, Т. С. Английский язык для инженеров-химиков : учеб. пособие для академического бакалавриата / Т. С. Петровская, И. Е. Рыманова, А. В. Макаровских. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

32. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, Л. И. Трофимова, С. А. Пузаков ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

33. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

34. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

35. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

36. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

37. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

38. Росин, И. В. Химия. Учебник и задачник : для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

39. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

40. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. В 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.



41. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. Вопросы и задачи : учеб. пособие для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

42. Тупикин, Е. И. Химия в сельском хозяйстве : учеб. пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

43. Тупикин, Е. И. Химия в строительстве : учеб. пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

44. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Часть 1. Общая и неорганическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

45. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

46. Химия элементов : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

47. Химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

48. Щербаков, В. В. Неорганическая химия. Вопросы и задачи : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, А. А. Фирер, Н. Н. Барботина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

49. Щербаков, В. В. Общая химия. Сборник задач : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Влащенко. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Пузаков Сергей Аркадьевич,
Попков Владимир Андреевич,
Филиппова Алла Анатольевна**

ОБЩАЯ ХИМИЯ, СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100 ¹/₁₆.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 19,47

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

