

10
ГОУ ВПО
«Красноярский государственный медицинский университет им. профессора В.Ф.
Войно-Ясенецкого
Министерства здравоохранения и социального
развития Российской Федерации»

Кафедра биохимии с курсами медицинской, фармацевтической
и токсикологической химии

Вайс Е.Ф.,
А.Б.Салмина

Физическая химия

Учебное пособие для самостоятельной работы
студентов специальности «фармация»

Красноярск
2010

ГОУ ВПО
«Красноярский государственный медицинский университет им. профессора В.Ф.
Войно-Ясенецкого
Министерства здравоохранения и социального
развития Российской Федерации»

Кафедра биохимии с курсами медицинской, фармацевтической
и токсикологической химии

Вайс Е.Ф.,
А.Б.Салмина

Физическая химия

Учебное пособие для самостоятельной работы
студентов специальности «фармация»

УДК
ББК
В

Вайс Е.Ф. **Физическая химия**. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов специальности «Фармация» / Е.Ф. Вайс, А.Б.Салмина. – Красноярск, изд-во «...», 2010. – 61стр.

Учебное пособие полностью соответствует требованиям государственного стандарта по специальности «Фармация» (2002 г.), учебного плана (2006). Учебный материал адаптирован к образовательным технологиям с учетом специфики обучения на фармацевтическом факультете; для каждой темы имеются ситуационные задачи, исследовательские практические задания, контрольные вопросы для защиты изучаемой темы. Дан краткий теоретический материал, иллюстрированный рисунками, схемами и таблицами..

Рецензенты: д.х.н., профессор, акад. РАЕН, зав. кафедрой физической и неорганической химии СибГТУ В.А. Федоров
д.х.н., профессор кафедры физической и неорганической химии СибГТУ А.М. Робов

Утверждено к печати ЦКМС (протокол № 25 от 24.03.2010)

© КрасГМУ, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Указания по технике безопасности	
Требования к оформлению лабораторных работ	4
Тема 1. Химическая термодинамика	6
Калориметрические измерения	
Работа № 1.1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации	9
Работа № 1.2. Определение теплоты реакции нейтрализации	
Тема 2. Кинетика. Химическое равновесие	13
Работа 2.1. Изучение кинетики реакции взаимодействия хлорида железа с йодидом калия	
Работа 2.2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации	
Работа 2.3. Влияние температуры на скорость реакций	
Работа 2.4. Влияние концентрации вещества на смещение химического равновесия	22
Тема 3. Буферные растворы	
Работа 3.1. Приготовление буферного раствора с заданным значением pH	
Работа 3.2. Влияние разветвления на pH буфера	
Работа 3.3. Приготовление буферных смесей	
Работа 3.4. Влияние кислоты и щелочи на pH буферного раствора	
Работа 3.5. Определение буферной емкости сыворотки крови	31
Тема 4. Коллигативные свойства растворов	37
Тема 5. Растворимость веществ. Фазовое равновесие.	
Работа 5.1. Определение критической температуры растворения системы «фенол – вода»	
Работа 5.2. Определение коэффициента распределения третьего компонента между двумя жидкими фазами	47
Тема 6. Кондуктометрия.	
Работа 6.1. Определение константы и степени диссоциации (ионизации) слабых электролитов в водных растворах	
Работа 6.2. Определение растворимости и произведение растворимости трудно растворимой соли	
Тема 7. Электропроводность растворов χ , κ	
Тема 8. Электрохимия. Потенциометрия.	54
Работа 8.2. Титрование глицина	

Введение

Настоящее пособие предназначено для студентов фармацевтического факультета, занимающихся на очной и заочной форме. При составлении пособия учитывалась специфика самостоятельной работы студентов-заочников, которые практически не имеют возможности прослушать весь курс лекций по органической химии, поэтому авторы стремились излагать материал в наиболее доступной форме, иллюстрировав теоретические положения примерами из медицины, биохимии, физиологии, фармации. Главную задачу выделили в раскрытии физической сущности рассматриваемых теоретических положений, в указании их практического применения в медицине и фармации. Физическая химия устанавливает общие закономерности процессов, зависящие как от химических свойств, что позволяет в конечном итоге сформировать общие принципы протекания химических реакций. Достижения физической химии широко используются в химическом промышленности, клинической медицине, терапевтической практике, фармации (извлечение БАВ из растительного сырья, каталитический синтез препаратов, определение сроков хранения лекарственных веществ и т.д.).

Авторы заранее благодарны всем лицам, которые выскажут свои критические замечания, которые будут учтены в дальнейшей работе над пособием.

Авторы приносят глубокую признательность рецензенту-существенные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

за

Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории.

Перед началом работы в новом семестре студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности, расписаться в журнале.

1. В учебной комнате, студенту предоставляется определенное место для занятий, необходимое оборудование, посуда, реактивы необходимые для выполнения лабораторной работы.

2. Вход студентов в лабораторию до подготовки ее к работе не разрешается.

3. Трогать химические реактивы, приборы, приготовленные для занятий, до инструктажа преподавателя запрещается.

4. Перед началом работы каждый студент обязан прочитать ее описание, познакомиться с инструкцией по работе приборов. При возникновении вопросов необходимо выяснять их с преподавателем и только после этого разрешается приступать к работе.

5. Все лабораторные работы должны производиться в строгой последовательности, предусмотренной в разделе Проведение опыта. Студент обязан беспрекословно выполнять распоряжения и указания преподавателя. Староста назначает дежурного, в обязанность которого входит следить за порядком в учебной комнате. Он же и принимает у студентов рабочее место.

6. При работе в лаборатории студент обязан соблюдать тишину и порядок, поддерживать частоту на рабочем месте.

7. Категорически запрещается курить, принимать пищу, пробовать на вкус исследуемые вещества.

8. Строго воспрещается выносить из лаборатории приборы, предметы оборудования и реактивы.

9. После выполнения работы студент обязан показать результаты преподавателю и привести в порядок свое рабочее место, а именно:

- тщательно вымыть и ополоснуть дистиллированной водой посуду своего комплекта,
- выключить из сети электрические приборы,
- проверить выключение воды,
- сдать свое рабочее место дежурному студенту.

10. Дежурные студенты обязаны:

- получать у лаборанта необходимое оборудование, реактивы для группы, а после окончания занятия сдавать его,
- принимать рабочие места у студентов после окончания занятия,
- приводить в порядок оборудование на общих рабочих местах,
- приводить в порядок лабораторию после занятия и сдавать ее лаборанту.

Требования к оформлению лабораторных работ

При оформлении лабораторных работ к отчету предъявляются следующие требования:

1. Под датой четко пишется и подчеркивается название работы.
2. Из методических указаний в журнал обязательно переносятся следующие разделы:
 - цель работы

- студент должен знать

- студент должен уметь

- методика выполнения эксперимента

3. Таблицы экспериментальных данных заполняются четко, без помарок и исправлений.

4. Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.

5. Работа должна завершаться выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки, например:

Выводы:

1. Освоена методика потенциометрического титрования при помощи прибора pH - метра и двух электродов: стеклянного и хлорид - серебряного.
2. Измерены pH растворов глицерина при добавлении определенных порций соляной кислоты 0,1э и 0,1э раствора NaOH.
3. Построены кривые титрования.
4. По кривым титрования определены рКа глицина, рКв глицина, ИЭТ глицина.

Правила табулирования величин

Экспериментальные данные для удобства обработки заносятся в таблицу (табулируются). При этом следует руководствоваться следующими правилами:

- В заголовки столбцов должны быть четко вписаны названия и размерности приводимых величин.

- Данные относящиеся к растворам одного и того же вещества с различной концентрацией, следует располагать сверху вниз в порядке возрастания концентрации. Описание растворителя следует располагать в левой строке столбца.

- Если в одной графе приводятся величины с одинаковым десятичным множителем, его удобнее вынести в заголовок столбца. При этом знак степени, в которую возводится число 10, меняется на противоположный. Пример равнозначной записи данных:

a	a	a*10 ²
0,017	1,7*10 ⁻²	1,7
0,038	3,8*10 ⁻²	3,8
0,045	4,5*10 ⁻²	4,5
0,069	6,9*10 ⁻²	6,9

Правила построения графиков

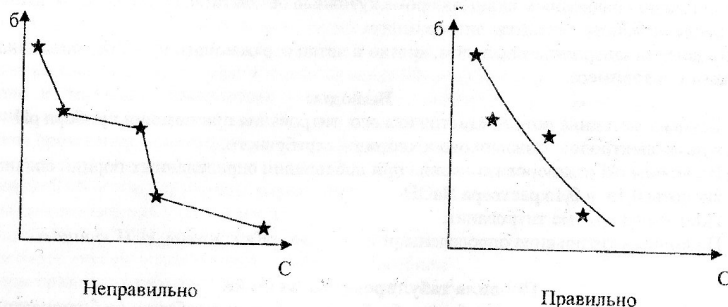
В большинстве лабораторных работ по физической химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод.

Поскольку точность численных величин определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

- График строится, как правило, на миллиметровой (координатной) бумаге.
- Для обозначения осей координат должны использоваться общепринятые обозначения величин с обязательным указанием их размерности (если она имеется) значение независимой переменной откладывается по оси абсцисс, зависимой по оси ординат.
- Масштаб выбирается так, чтобы график по возможности занимал все координатное поле.
- На осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным.
- Экспериментальные точки наносятся на координатное поле остро заточенным карандашом. Они должны быть ясно видны, даже если на них накладывается линия. При необходимости точки, принадлежавшие разным функциям, могут быть выделены цветом, конфигурацией (например $\square, \Delta$) и т.п. Как правило, точки не соединяются посторонними линиями с осями координат.

- Экспериментальные точки соединяются плавными усредняющими кривыми, проводимыми с помощью лекал, или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке.

Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):



Тема 1. Химическая термодинамика

Значение темы для фармации: Большинство лекарственных веществ получается на фармацевтических заводах синтетическим путем. Реакции, используемые в синтезе, сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Процессы получения лекарств из природного сырья также включают в себя стадии, сопровождаемые тепловыми эффектами. Знание тепловых эффектов реакции помогает правильно подбирать условия проведения синтеза лекарственных веществ, поскольку они влияют на выход продуктов реакции.

Термохимические измерения являются базой для расчета термодинамических функций химических реакций, в том числе и протекающих в организме. Поэтому они служат важнейшим средством для проверки теоретических предсказаний во многих областях физической химии, в том числе в учении о химических и фазовых равновесиях, в теории растворов и др.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, студент должен знать:

- виды тепловых эффектов при химических реакциях и растворении;
- связь величины и знака теплового эффекта с химическим строением и кристаллической структурой веществ;
- экспериментальные и расчетные способы определения тепловых эффектов;
- закон Гесса и его следствия;
- устройство и принцип работы калориметра.

Студент должен уметь:

- собирать простейшую калориметрическую установку, определять ее тепловое значение и проводить термохимические измерения;
- графически определять изменение температуры в ходе процесса;
- рассчитывать тепловой эффект растворения, теплоту гидратации (сольватации), теплоту нейтрализации;
- определять калориметрическими методами значение pK слабых электролитов, величину pH и концентрацию растворов.

Студент должен приобрести навыки:

- приготовления, разбавления и отмеривания растворов, заданной концентрации;
- измерения температуры;
- титрования;
- построения графика и таблиц, анализа графиков;
- пользования справочной литературой.

Вопросы к самоконтролю.

1. Предмет физической химии. Значение ее для фармации, биологии, медицины. Место физической химии среди других химических дисциплин. Краткий исторический очерк развития физической химии.
2. Разделы физической химии. Методы исследования, используемые в ней. Химическая термодинамика. Предмет и теоретическая база. Особенности законов термодинамики.
3. Термодинамические системы. Определение и классификация. Внутренняя энергия. Определение, составляющие, размерность.
4. Параметры состояния. Факторы, характеризующие термодинамический процесс. Функция состояния. Температура, теплообмен и работа, как формы передачи энергии. Сходство и различие между теплотой и работой.
5. Нулевое начало термодинамики.
6. Первое начало термодинамики. Различные формулировки. Математическое выражение и его анализ.
7. Термохимия. Калориметрические измерения. Термохимические уравнения. Тепловой эффект химической реакции. Знак теплового эффекта, экзо- или эндотермичность реакции.
8. Связь изохорного теплового эффекта с изменением внутренней энергии. Энтальпия. Связь изобарного теплового эффекта с энтальпией.
9. Теплота сгорания. Расчет тепловых эффектов реакций с использованием теплот сгорания.
10. Теплота образования. Расчет тепловых эффектов реакций с использованием теплот образования.
11. Закон Гесса – основной закон термохимии. Формулировка и иллюстрация на примере.
12. Следствия закона Гесса.
13. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Вывод уравнения Кирхгофа для малого интервала температур. Теплоемкость.
14. Уравнение Кирхгофа для больших интервалов температур.
15. Теплота растворения. Теплота гидратации (сольватации).
16. Обратимые и необратимые реакции. Критерии самопроизвольности протекания процессов. Термодинамическая вероятность состояния системы.
17. Энтропия. Ее связь с термодинамической вероятностью. Уравнение Больцмана. Закон возрастания энтропии.
18. Второе начало термодинамики. Различные формулировки и математическое выражение.
19. Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии. Расчет энтропий для химических реакций.
20. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Вывод математического выражения. Связь с максимальной полезной работой.

Калориметрические измерения.

В основе калориметрических измерений лежат законы Гесса и Кирхгофа.

Содержание калориметрии – измерение тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, измерения теплоемкостей систем различного состава, установление зависимости тепловых эффектов от параметров состояния.

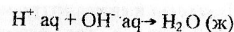
На практическом занятии студенты будут измерять теплоту растворения соли и теплоту реакции нейтрализации.

Интегральной теплотой растворения $\Delta H_{р-р (м)}$ называется теплота, выделяющаяся (поглощаемая) при растворении 1 моля вещества в такой массе растворителя, чтобы получился раствор концентрации m (выражаемой в молях растворенного вещества на килограмм растворителя).

Теплоты растворения твердых веществ, в том числе ионных кристаллов, складываются из поглощаемой теплоты разрушения кристаллической решетки с удалением образовавшихся частиц на расстояние, отвечающее объему раствора, и выделяемой теплотой гидратации (или сольватации в неводных растворах). Знак суммарного теплового эффекта зависит от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине.

Интегральная теплота растворения зависит от концентрации полученного раствора.

Теплота нейтрализации. Установлено, что реакция нейтрализации моля любой сильной одноосновной кислоты (соляной, азотной и др.) с сильными основаниями в достаточно одинаковом экзотермическом тепловом эффектом, приблизительно равным – 55,9 кДж/моль при температуре 298 К. Этот тепловой эффект отвечает реакции образования жидкой воды из гидратированных ионов водорода (гидроксония) и гидроксил-аниона:



Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{дисс}}$ (теплота диссоциации). Вследствие этого теплота нейтрализации в данном случае отличается от теплоты образования воды из ионов на величину $\Delta H_{\text{дисс}}$. Теплоту диссоциации можно вычислить по уравнению:

$$\Delta H_{\text{дисс}} = \Delta H_{\text{сильн}} - \Delta H_{\text{слаб}}$$

где $\Delta H_{\text{слаб}}$ и $\Delta H_{\text{сильн}}$ — соответственно теплоты нейтрализации слабого и сильного электролита (кислоты или основания).

Для измерений тепловых эффектов служат калориметры (или калориметрические системы).

Существует много различных типов калориметров. Однако все они включают в себя следующие основные составные части:

- 1,3 — калориметрический сосуд с реакционной смесью;
- 2 — термометр;
- 4 — мешалка;
- 5 — воронка для заливания реакционной смеси.

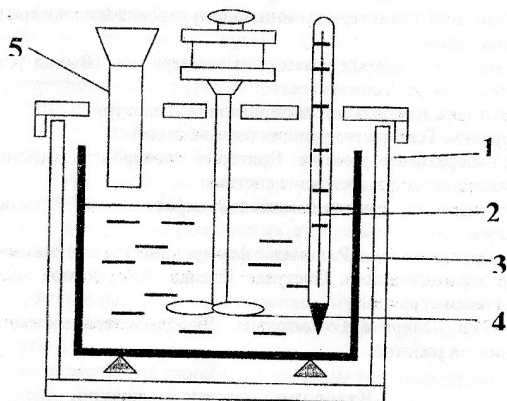


Рис. 1 Схема калориметра

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (для сведения которого к минимуму служит термоизолирующая оболочка).

Характер теплообмена определяют по изменению температуры в ходе опыта.

Весь опыт делят на три периода:

- **предварительный**, длящийся не менее 5 минут (установление теплового равновесия между частями калориметра),
- **главный**, с продолжительностью, зависящий от скорости изучаемого процесса и интенсивности перемешивания,
- **заключительный**, продолжающийся также не менее 5 минут.

Главная цель термохимического эксперимента — измерение разности температуры системы ΔT в главном периоде (см. лабораторную работу №1).

Изучаемый тепловой эффект рассчитывается с помощью ΔT и поправки (постоянная калориметра — K , представляющею собой количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1 градус). Значение K определяется в ходе эксперимента.

Лабораторная работа №1.

Опыт №1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации.

Цель работы: определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и теплоты растворения соли.

Целевые задачи: освоить технику термохимического эксперимента, определить графически изменение температуры в опыте, рассчитать теплоту нейтрализации и теплоту растворения соли.

Реактивы и оборудование.

1. Калориметрический сосуд.
2. Термометр.
3. Магнитная мешалка.
4. Цилиндр на 20 мл.
5. Секундомер.
6. KCl сух. (высушенный и тщательно измельченный).
7. 0,5 н. раствор NaOH.
8. (35-38%) HCl.

При выполнении данной работы используют калориметр с изотермической оболочкой (рис. 1). Калориметром называется прибор, измеряющий количество выделившейся или поглощенной веществом теплоты при охлаждении (или нагревании) или в процессах фазовых либо химических превращений. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется подлежащее определению тепло, называется калориметрической системой.

Поскольку во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, то

$$-Q_p = \Delta H \quad (1)$$

Здесь использована термохимическая система знаков (экзотермический процесс $Q_p > 0$). Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса Q_p приводит к изменению температуры ΔT калориметрической системы. Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением

$$Q_p = (\sum m_i c_i) \cdot \Delta T \quad (2)$$

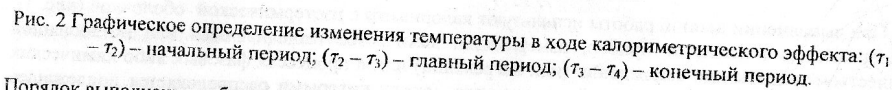
где m_i и c_i — массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, воды, калориметрического сосуда, вспомогательных устройств (мешалки, термометра и т.п.); ΔT — изменение температуры для процесса, протекающего в условиях теплообмена с окружающей средой (для эндотермического процесса $\Delta T < 0$)

$$Q_p = -\Delta H \cdot V \quad (3)$$

$$\Delta H = -\frac{1}{V} \cdot K \cdot \Delta T \quad (4)$$

Постоянная калориметра K — количество тепла, которое необходимо сообщить калориметрической системе, чтобы изменить температуру на 1 градус. Значение K можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение K получают экспериментально. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например путем растворения точного количества KCl, интегральная теплота растворения которого известна. Определив ΔT , вычисляют по уравнению (4) значение K .

Определение ΔT . При определении ΔT необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, т.е. получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена — графический. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая ABCD (рис. 2). Участок AB называется начальным периодом, BC — главным, CD — конечным. Экстраполируют зависимость температуры от времени начального и конечного периодов на время главного периода (линии AF и GD). На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pp, пересечение которой с линией ABCD дает точку L. Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с линиями AF и GD. Отрезок fg и будет равен ΔT . Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от перемешивания), наклон кривых AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, оп виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.



Порядок выполнения работы:

- Для определения теплоты реакции нейтрализации:
Повторить пункты 1-3.

9. Рассчитать теплоту нейтрализации по формуле:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = - \frac{K \cdot \Delta T}{V}$$

10. Рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта, сравнивая полученные значения со справочными. ($\Delta H_{\text{нейтр}}$ при 298 К – 55,9 кДж/моль).

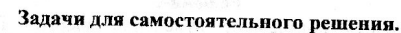
11. Сформулировать выводы.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Контрольные вопросы.

1. Почему тепловые эффекты реакций, протекающих при постоянном объеме и давлении, являются функциями состояния системы?
2. Что такое...

3. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ?



- Ответ: 15320 кДж.

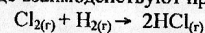
- Ответ: 181,4 Дж/г.

- Ответ: -16,4 кДж/моль

- Ответ: 56,1 кДж/г.

5. Рассчитать $\Delta G_{\text{реакции}}$ и определить ее направление при стандартных условиях:
 $\text{CaCO}_{3(\text{т})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
 Если: $\Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} = -394 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta G^{\circ}_{\text{CaO}} = -604 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta G^{\circ}_{\text{CaCO}_3} = -1129 \text{ кДж/моль}$

Пример 1. Газообразный водород и хлор при 25 °С поступают в реактор синтеза хлороводорода, где взаимодействуют при 725 °С по реакции:



Определите изменение энтропии системы, начиная с момента поступления газов в реактор, если их объемный расход одинаков.

Процесс состоит из трех стадий: смешения исходных веществ, нагревания их до 725 °С и химического превращения. В соответствии с этим, изменение энтропии: смешения ($\Delta S_{см}$); изобарического нагревания компонентов (ΔS_{pH_2} и ΔS_{pCl_2}) и реакции (ΔS_p).

Расчет будем вести на 1 пробег реакции.

Исходная смесь состоит из 1 моль $\text{H}_{2(g)}$ и 1 моль $\text{Cl}_{2(g)}$, следовательно, молярные доли компонентов перед началом реакции одинаковы и равны: $x_1 = x_2 = 0,50$. Отсюда имеем $\Delta S_{\text{см}} = -8,314 (1 \ln 0,5 + 1 \ln 0,5) = 11,53 \text{ Дж/(К·проб)}$.

По формуле $\Delta S_p = n C_{p,m} \ln(T_2/T_1)$; определяем изменение энтропии при изобарном нагревании компонентов системы по отдельности:

Для H_2 - $\Delta S_{pH_2} = 29,57 \ln(998/298) = 35,74$ Дж/(К·проб);

Для $\text{Cl}_2 - \Delta S_{p, \text{Cl}_2} = 36,50 \ln(998/298) = 44,12 \text{ Дж/(К·проб)}$; где 29,57 и 36,50 – значение изобарных теплоемкостей водорода и хлора, в Дж/(моль·К), средние в температурном интервале 25-725 °С (98-998 К).

Изменение энтропии системы на стадии химического превращения определяем по закону Гесса. Из табл. S_{298}^0 для водорода = 130,52 Дж/(моль·К):

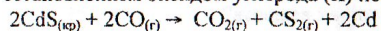
Для хлора - $S^0_{298} = 228,98 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$:

Для хлороводорода - $S^0_{298} = 186,79 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Отсюда, воспользовавшись следствием закона Гесса, имеем:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{\text{pH}_2} + \Delta S_{\text{pCl}_2} + \Delta S_{\text{p}} = 11,53 + 35,74 + 44,12 + 20,08 = 111,47 \text{ Дж/(К·проб)}.$$

Пример 2. Выясните возможность получения металлического кадмия из сульфида кадмия (II) установлением оксидом углерода (II) по реакции:



Решение.

Здесь достаточно определить нормальное изменение энергии Гиббса, происходящее в результате рассматриваемой реакции.

Проще всего для этого воспользоваться значениями энергии Гиббса образования:

$$\text{Для } \text{CO}_{2(\text{г})} - \Delta G^{\circ}_{\text{обр } 298} = -394,37 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Для } \text{CS}_{2(\text{г})} - \Delta G^{\circ}_{\text{обр } 298} = 66,65 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Для } \text{Cd} - \Delta G^{\circ}_{\text{обр } 298} \approx 0,00 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Для } \text{CdS}_{(\text{кр})} - \Delta G^{\circ}_{\text{обр } 298} = -153,16 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Для } \text{CO}_{(\text{г})} - \Delta G^{\circ}_{\text{обр } 298} = -137,15 \text{ кДж/моль}.$$

Воспользовавшись следствием из закона Гесса, получаем:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{р}} = -394,37 + 66,65 + 2 \cdot 0,00 - [2 \cdot (-153,16) + 2 \cdot (-137,15)] = 252,88 \text{ кДж/проб} > 0.$$

Таким образом, данная реакция при нормальных условиях самопроизвольно протекать не может.

Пример 3. Практический коэффициент полезного действия (КПД) двигателя внутреннего сгорания равен $\approx 28\%$. Насколько можно повысить КПД этого двигателя, если температура газов сгорания в его цилиндрах равна 1200 К, а температура выхлопных газов – 400 К?

Решение.

Рассчитаем термодинамический КПД этого двигателя:

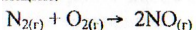
$$\eta_{\text{т}} = (1200 - 400) / 1200 = 0,6667 = 66,67\%$$

Отсюда следует, что КПД данного двигателя может быть повышен на $(66,67 - 28) = 38,7\%$.

Задачи и упражнения.

1. Известно, что рост растений под действием солнечного света происходит самопроизвольно и сопровождается накоплением биомассы, увеличением энергии и убывлю энтропии. Как гласует это явление со вторым законом термодинамики? Ответ: растение – открытая система.

2. При низких температурах (вблизи стандартной температуры) окисление азот кислородом по реакции:



не происходит, а при высоких температурах эта реакция идет самопроизвольно. Объясните это явление и определите температуру, выше которой эта реакция может быть использована в химической технологии. Ответ: $T = 7377 \text{ К}$.

3. Что определяет второе начало термодинамики?

4. Какие термодинамические факторы определяют направление химических реакций?

5. Как изменяются изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы в самопроизвольно идущем процессе?

6. Как рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала в реакции? Какие начальные термодинамические величины необходимы для расчета?

7. Вычислить энергию Гиббса тепловой денатурации трипсина при 50°C , если $\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = +283 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^{\circ}_{\text{р-ции}} = +288 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов. Ответ: $\Delta G^{\circ}_{\text{р-ии}} > 0$, реакция эндэргоническая за счет энтальпийного фактора.

8. Пользуясь справочными данными, рассчитать изменение энтропии, энергии Гиббса и гальвани в процессе усвоения в организме человека сахарозы, которой сводится к ее окислению: $\text{H}_{12}\text{O}_{11(\text{кр})} + 12\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 12\text{CO}_{2(\text{г})} + 11 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Ответ: $\Delta H^{\circ} = -5652 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S^{\circ} = 518 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $\Delta G^{\circ} = 5790 \text{ кДж/моль}$, реакция экзэргоническая.

9. Проверить, нет ли угрозы, что оксид азота (I), применяемый в медицине в качестве эжотического средства, будет окисляться кислородом воздуха до весьма токсичного оксида та (II): $2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{NO}_{(\text{г})}$

Ответ: так как $\Delta G^{\circ} > 0$, то окисление N_2O до NO происходить не может.

10. Может ли самопроизвольно протекать процесс, идущий с увеличением энтальпии?

11. Могут ли происходить самопроизвольно процессы, в которых энтропия не увеличивается, а ижается?

12. Назовите два стимула для самопроизвольного изменения термодинамической системы.

13. Назовите несколько формулировок второго начала термодинамики.

14. Дайте формулировку третьего начала термодинамики.

15. Меняется ли энтропия системы в обратимых адиабатических процессах.

16. Дать понятие термодинамического потенциала.

17. Энергия Гиббса, от каких параметров зависит?

18. Дать понятие химического потенциала: в изотермо-изобарном и изотермо-изохорном процессах.

Тема 2. Кинетика. Химическое равновесие.

Значимость темы:

Химическая кинетика устанавливает законы, определяющие скорость химических процессов, и выясняет роль различных факторов, влияющих на скорость и механизм реакций. Практическое значение ее очевидно, ибо только зная законы кинетики и механизм реакций можно управлять химическими процессами. От скорости химической реакции зависит выход продуктов, т.е. производительность труда и аппаратуры.

Большое значение имеет кинетика и для фармации. Действие различных лекарственных веществ обуславливается в значительной степени скоростью реакций, проходящих в организме. При хранении лекарственных препаратов могут протекать различные реакции, скорость которых определяет срок годности лекарств.

Такие составляющие действия лекарств, как высвобождение, всасывание из пищеварительного тракта и через кожу, диффузия через клеточные мембраны, взаимодействие с рецептором и т.п. описываются кинетическими уравнениями; их изучением занимаются специальные фармакологические дисциплины – фармакокинетика и фармакодинамика.

Присутствие катализаторов сказывается не только на процессах получения, но и на реакциях разложения веществ, в том числе лекарственных. При этом различные примеси, в том числе продукты разложения, материал сосуда или упаковки могут являться как катализаторами, так и ингибиторами.

Ингибиторы в ряде случаев специально вводятся в лекарственные препараты для продления сроков годности.

Реакции в организме осуществляются с помощью биологических катализаторов – ферментов (энзимов). На основе ферментов создано много лекарственных препаратов, применяемых главным образом для стимуляции обменных процессов.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, студент должен **ЗНАТЬ:**

- виды скорости химических реакций, факторы, влияющие на нее;
- закон действующих масс;
- кинетическую классификацию химических реакций;
- понятие о молекулярности и порядке (псевдопорядке) реакций;
- методы определения порядка реакций;
- кинетические уравнения реакций 1 и 2 порядков;
- способы расчета сроков годности и времени полупревращения веществ в реакциях 1 и 2 порядков;
- правило Вант – Гоффа;
- понятие о температурном коэффициенте скорости;
- уравнение Аррениуса, его практическое значение для расчета сроков годности лекарственных веществ методом ускоренного старения.

Студент должен **УМЕТЬ:**

- определять скорость химических реакций;
- определять порядок реакции;
- рассчитывать константы скорости реакций 1 и 2 порядка;
- рассчитывать энергию активации реакции;
- рассчитывать сроки годности лекарственных веществ.

Студент должен **приобрести или закрепить навыки:**

- титрования растворов;
- работы с поляриметром;
- пользования мерной посудой и лабораторным оборудованием;
- кинетических расчетов по различным уравнениям;

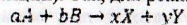
- построения графиков и интерпретации экспериментальных и расчетных данных;
- пользования справочной литературой.

Физико – химические основы кинетики.

Любая химическая реакция представляет собой совокупность элементарных актов химического превращения, каждый из которых есть превращение одной или нескольких частиц реагентов в частицы продуктов.

В зависимости от числа частиц, принимающих участие в элементарном акте, они подразделяются на моно-, би-, и тримолекулярные реакции.

Согласно закону действующих масс – скорость простых реакций прямо пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, возведенных в степени (как правило, совпадающие со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции). Так, для реакции вида:



скорость прямой реакции можно рассчитать по уравнению

$$v = k[A]^a[B]^b, \text{ где } k - \text{константа скорости реакции, представляющая собой скорость ее}$$

при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л при данной температуре.

Показатели степени при концентрациях определяют порядок реакции по данному веществу, а их сумма – общий (суммарный) порядок реакции.

Порядок реакции может изменяться в зависимости от условий. Главным образом на него влияет соотношение концентраций реагентов. Поэтому порядок реакции нельзя предсказать априори, только по виду уравнения реакции. В каждом конкретном случае порядок реакции должен определяться экспериментально.

Для определения порядка существуют различные методы, например:

1. **Метод подстановки.** По экспериментальным данным для различных отрезков времени рассчитывается несколько значений констант скорости по кинетическим уравнениям 1, 2, 3 порядков. Если близкие друг другу значения получаются при использовании уравнений 1 порядка, то принимается, что реакция имеет порядок 1. Если же при использовании определенного уравнения получаются различные по величине значения k , то необходимо провести расчет по уравнениям для других порядков. В том случае, когда ни одно из уравнений не позволяет получить близкие значения k принимается, что реакция имеет дробный порядок и сложный механизм.

2. **Графический метод.** Подбирается вид уравнения, при котором график зависимости концентрации реагентов от времени представляет собой прямую линию. Для первого порядка это уравнение $\lg C - t$, для второго $1/C - t$ и т.д.

3. **Метод времени полупревращения.** Для характеристики протекания реакции во времени, кроме скорости и константы скорости, используют и другие величины, например, время полупревращения $t_{1/2}$, за которое концентрация реагента уменьшается в 2 раза. По виду уравнения, связывающего $t_{1/2}$ с константой скорости, можно судить о порядке реакций.

Одной из важнейших характеристик лекарственных препаратов является срок годности, представляющий собой время, за которое основное действующее лекарственное вещество в нем разложится не более чем на 10%. Срок годности может быть определен с помощью кинетического уравнения реакции разложения данного вещества (при известной константе скорости).

Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, зависящий от частоты столкновения частиц и их взаимной ориентации;

E^* – энергия активации реакции, представляющая собой разность между энергией, необходимой для протекания данной реакции, и средней энергией молекул исходных веществ.

Для упрощения расчетов, уравнение Аррениуса, логарифмируют, затем дифференцируют по температуре и затем интегрируют в интервале температур от T_1 до T_2 . При этом получается выражение:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно, R – универсальная газовая постоянная.

Графическим отображением уравнения Аррениуса является прямая линия в координатах $\ln k - 1/T$ (аррениусовская зависимость). Эта зависимость лежит в основе определения сроков годности лекарств в растворах методом ускоренного старения. Метод заключается в том, что определяется несколько констант скорости реакции разложения лекарственного вещества при высоких температурах (когда в соответствии с правилом Вант – Гоффа скорость разложения резко возрастает) и затем с помощью экстраполяции находится k при температуре хранения. Исходя из ее значения рассчитывается срок годности.

Вопросы для самоподготовки (к внеаудиторному занятию):

1. Предмет химической кинетики. Ее значение для фармации, медицины, биологии.
2. Скорость химической реакции, факторы на нее влияющие.
3. Кинетическая классификация химических реакций. Молекулярность и порядок реакции (по данному веществу и в целом по процессу).
4. Способы определения порядка реакции.
5. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант – Гоффа. Температурный коэффициент скорости.
6. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Закон действующих масс. Константа скорости.
7. Реакции 1 – го порядка. Вывод кинетического уравнения. Время полупревращения.
8. Расчет срока годности лекарственных препаратов. Метод ускоренного старения.
9. Основные положения теории активных столкновений. Энергия активации реакции. Лимитирующая стадия.
10. Уравнение Аррениуса (вывод). Расчет констант скорости реакции при различных температурах.
11. Можно ли предсказать зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов?
12. Как изменится скорость химической реакции при уменьшении энергии активации? Какова скорость реакции, если энергия активации равна нулю?
13. Сложные реакции (последовательные, цепные, параллельные, сопряженные). Примеры сложных реакций.
14. Особенности протекания гетерогенных реакций. Примеры.
15. Фотохимия. Фотохимические реакции (примеры). Основные законы фотохимии (закон Гроттуса – Дрейпера, закон Бунзена – Роско, закон Штарка – Эйнштейна). Фотохимические реакции в фармации.
16. Катализ. Значение катализа в фармации и биологии. Виды катализа (гомогенный и гетерогенный). Катализаторы, ингибиторы, промоторы, каталитические яды.
17. Механизм действия катализатора. Его влияние на энергию активации реакции. Примеры гомогенного катализа. Кислотно – основной катализ в фармации, медицине, биологии.
18. Гетерогенный катализ. Активные центры. Мультиплетная теория Баландина.
19. Катализ на носителях. Теория активных ансамблей Кобозева.
20. Ферментативный катализ. Ферменты.

Решение типовых задач.

Задача 1. Вычислите срок годности инъекционного раствора, если константа скорости разложения лекарственного вещества в нем при 60°C равна $1,64 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а при 90°C – $4,2 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Решение:

Для расчета срока годности нужно знать константу скорости разложения вещества при 20°C. Воспользуемся для ее нахождения уравнением Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости соответственно при температурах T_1 и T_2 (в К);

E^* – энергия активации реакции;

R – универсальная газовая постоянная.

Найдем значение энергии активации:

$$E^* = \frac{R \ln(k_2/k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \ln(4,2 \times 10^{-6} / 1,64 \times 10^{-6}) \times 333 \times 363}{363 - 333} = 31502,69 \text{ Дж/моль}$$

Зная E^* , можно определить константу скорости при 20°C k_{20} (принимая, что $k_1 = k_{90}$) по этому же уравнению:

$$\ln \frac{k_{90}}{k_{20}} = \frac{100184,04}{8,314} \times \frac{363 - 293}{293 \times 363} = 2,494;$$

$$k_{90}/k_{20} = e^{2,494} = 12,107;$$

$$\text{отсюда } k_{20} = k_{90} / 12,107 = 4,2 \times 10^{-6} / 12,107 = 3,47 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}.$$

Считая, что разложение препарата идет по кинетике первого порядка, рассчитаем срок годности $t_{1/10}$ как время разложения на 10%.

$$t_{1/10} = \frac{1}{k} \ln \frac{100}{100 - 90} = \frac{1}{k} \times \ln 1,11 = \frac{0,1054}{3,47 \times 10^{-7}} = 303740 \text{ с} \approx 3,5 \text{ сут.}$$

Задача 2. Содержание изотопа ^{14}C в бивне мамонта составляет 5,25% от его содержания в живых тканях растительности на месте находки. Сколько времени прошло после гибели мамонта? Период полураспада ^{14}C 5600 лет.

Решение:

Считая, что изотоп ^{14}C распадается по кинетике 1 порядка, рассчитаем по соответствующему уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_1}$$

Определим константу скорости распада ^{14}C :

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5600} = 1,2375 \times 10^{-4} \text{ год}^{-1}$$

Зная k , определим, искомое время:

$$\tau = \frac{1}{k} \times \ln \frac{100}{5,25} = 23814 \text{ лет}$$

Задача 3. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298K, если энергию активации (E_A) уменьшить на 4 кДж/моль?

Решение:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E^*}{RT} \quad (\text{уравнение Аррениуса})$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{4 \times 10^3 \text{ Дж/моль}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \times \text{K)} \times 298 \text{ K}} = 1,61$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 5,03$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 5 раз.

Задача 4. Вычислить температурный коэффициент (γ) константы скорости реакции разложения пероксида водорода в температурном интервале 25°C - 55°C при $E^* = 75,4$ кДж/моль.

Решение:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2,3 \times R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad - \text{уравнение Аррениуса:}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma$$

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{75,4 \times 10^3 \text{ Дж/моль}}{2,3 \times 8,31 \text{ Дж/(моль} \times \text{K)} \times 298} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{328} \right) = 1,24$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 16,2; \quad 16,2 = \gamma \Rightarrow \gamma = 2,53$$

Ответ: $\gamma = 2,53$

Задача 5. При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий - ^{192}Ir . Рассчитайте, какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 суток.

Решение:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \text{ где} \quad (1)$$

$t_{1/2}$ - период полупревращения (справочная величина);

k - константа скорости реакций первого порядка, к которым относятся реакции радиоактивного распада.

$$C = C_0 \times e^{-kt}, \text{ где} \quad (2)$$

C - концентрация радиоактивного вещества через время t ;

C_0 - исходная концентрация радиоактивного вещества;

k - константа скорости реакции радиоактивного распада.

Из уравнения (1):

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{74,08 \text{ сут}} = 9,35 \times 10^{-3} \text{ сут}^{-1}.$$

Уравнение (2) в логарифмической форме: $\ln C = \ln C_0 - kt \Rightarrow$

$$\Rightarrow \ln C - \ln C_0 = -kt \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -9,35 \times 10^{-3} \text{ сут}^{-1} \times 10 \text{ сут} = -9,35 \times 10^{-2};$$

$$\frac{C}{C_0} = 0,91, \text{ т.е. } 91\%.$$

Ответ: 91% введенного радионуклида останется в опухоли через 10 суток.

Задача 6. В системе $2 \text{ NO(g)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2(\text{г})$ равновесие концентрации веществ составляют $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,4$ моль/л. Рассчитать $K_{\text{равн}}$ и оценить положения равновесия.

Решение:

В соответствии с законом действующих масс для обратимых реакций:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2]}; \quad K_{\text{равн}} = \frac{(0,4)^2}{(0,2)^2 \times (0,3)} = 13,3$$

Ответ: $K_{\text{равн}} > 1$, следовательно, равновесие смещено вправо.

Задача 7. Обратима ли реакция гидролиза глицил - глицина при 310K, если ΔG° реакции равна -15,08 кДж/моль?

Решение:

$$\Delta G^\circ \text{ реакции} = -2,3 \times R \times T \times \lg K_{\text{равн}};$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{\Delta G^\circ}{-2,3 \times R \times T} = \frac{-15,08 \times 10^3 \text{ Дж/моль}}{-2,3 \times 8,31 \text{ Дж/(моль} \times \text{K)} \times 310 \text{ K}} = 2,55$$

Ответ: $K_{\text{равн}} = 2,55$; $K_{\text{равн}} > 1$, следовательно, продуктов реакции больше, чем исходных, однако глубина смещения равновесия невелика, реакция практически обратима.

Задачи для самостоятельного решения.

1. Как изменится скорость прямой реакции $2 \text{ NO(g)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2(\text{г})$ при увеличении давления в 2 раза? (Ответ: увеличится в 8 раз).
2. Сравните величину константы равновесия для обратимой реакции $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$, если при состоянии равновесия $[\text{NO}] = 0,056$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,02$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,044$ моль/л. (Ответ: $K_{\text{равн}} = 30,87$).
3. Как возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20°C до 100°C, если температурный коэффициент скорости равен 2? (Ответ: 0,246 моля; 9,69 кДж).
4. Рассчитайте тепловой эффект реакции образования метана из простых веществ при постоянном объеме, если при постоянном давлении он равен -74,85 кДж/моль. (Ответ: -77,327 кДж/моль).
5. Константа равновесия K_p реакции $2 \text{ HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ при 1100 K равна $1,39 \times 10^{-3}$. Рассчитайте равновесный выход продуктов реакции (в молях), если в реакцию вступает 1,5 моля HBr. (Ответ: по 0,054 моля).
6. Во сколько раз уменьшается скорость окисления глюкозы при гипотермии, если температура тела падает с 36,6°C до 27°C, а температурный коэффициент данной реакции равен 1,3? (Ответ: в 12,4 раза).

7. При хранении таблеток аналгина установлено, что константа скорости разложения при 20°C составляет $1,5 \times 10^{-2}$. Определите срок хранения таблеток (время разложения 10% вещества) при 20°C. (Ответ: 812, 5 сут. $\approx$ 813 сут.).

8. Энергия активации реакции кислотного гидролиза сахарозы при 37°C равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента сахарозы энергия активации снижается до 35 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента. (Ответ: в присутствии фермента скорость реакции гидролиза сахарозы возросла в $1,97 \times 10^{11}$ раз).

9. Рассчитайте время разложения 10% спазмолитина в растворе при pH = 4,9; T = 293K, если энергия активации процесса разложения равна 75,7 кДж/моль, а период полупревращения при 353K равен 90 мин. Реакция разложения первого порядка. (Ответ: 10% спазмолитина в растворе разложится при pH = 4,9 и T = 293K за 45ч.).

Экспериментальная часть.

Лабораторная работа.

«Скорость химических реакций и химическое равновесие».

Реактивы и оборудование:

1. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ C = 25г/л;
2. H_2SO_4 – 10мл/л; ρ = 1,84 г/мл;
3. FeCl_3 и KCNS – конц. и разб.;
4. KCl – кристаллический;
5. Колбы и стаканчики на 25 мл и на 50 мл;
6. Мерные пробирки;
7. Часы с секундной стрелкой или секундомер;
8. Пипетки на 5 мл;
9. Термометры;
10. Горячая вода; снег или холодильник;
11. Шпательки для KCl ;
12. Миллиметровая бумага;
13. Таблицы на величины ПР или справочники по физической химии.

Опыт 1. Изучение кинетики реакции взаимодействия хлорида железа с йодидом калия.

Опыт 2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации.

Опыт 3. Влияние температуры на скорость реакций.

Опыт 4. Влияние концентрации вещества на смещение химического равновесия.

*Опыты описаны в литературе стр. 100 – 101.

Цель работы: Изучение кинетических характеристик реакции второго порядка (при одинаковых начальных концентраций реагентов).

Целевые задачи: Овладение способом определения кинетических характеристик с использованием фотоколориметрии; освоение расчета кинетических характеристик реакции (порядок, энергия активации, время полупревращения).

Реакция $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$ является бимолекулярной и её скорость зависит от концентрации обоих реагентов:

$$U = k \cdot C_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{KI}}$$

Поскольку концентрации обоих реагентов в данном случае берутся равными друг другу ($C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{KI}} = C$), то можно записать $U = kC^2$. Кинетическое уравнение в этом случае выглядит так:

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{x}{C_0(C_0 - x)}$$

где C_0 – начальная концентрация реагентов;

x – часть концентрации, на которую уменьшилось количество реагентов за время t ;

$(C_0 - x)$ – концентрация исходных веществ, оставшихся по истечении времени t .

В ходе реакции выделяется йод, поэтому за ней удобно следить по его накоплению в реакционной смеси. Это делается с помощью фотоколориметра.

Оснащение рабочего места:

Фотоколориметр
Стаканы на 100мл
Мерная посуда
Салфетки

Секундомер

Растворы KJ и FeCl_3 C/210⁻³ моль/л.

Устройство и принцип действия фотоколориметра.

Принципиальная схема прибора изображена на рисунке 1.

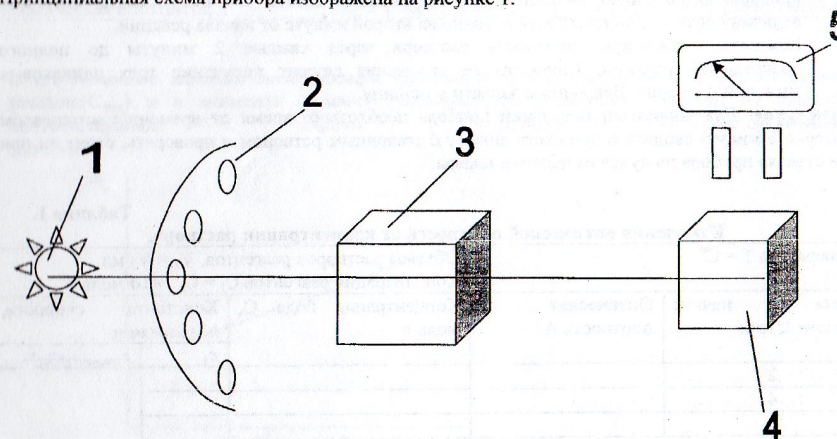


Рис. 1. Схема устройства фотоколориметра.

Луч света от источника(1) проходит через светофильтр(2) и попадает в кювету с исследуемым раствором(3). В растворе часть светового потока поглощается, ослабленный луч попадает на фотоэлемент(4), преобразующий световой сигнал в электрический, который передается на показывающий прибор(5).

Измерения с помощью фотоколориметра сводятся к следующему:

1. Прибор включается в сеть и прогревается в течение примерно 20 минут. Во время прогрева крышка кюветного отделения должна быть открытой.
2. Специальным переключателем подбирается светофильтр, обеспечивающий максимальное поглощение света в исследуемом растворе. Как правило, цвет светофильтра должен быть дополнительным к цвету исследуемого раствора.
3. Перед началом работы прибор балансируется. Для этого в кюветодержатель помещается кювета с эталонным раствором и стрелка показывающего прибора устанавливается на нуль регуляторами «Установка нуля», «Грубо» и «Точно».
4. Кювета с исследуемым раствором помещается во второй кювете, кюветодержатель вводится в световой луч и с помощью показывающего прибора определяется его оптическая плотность.

Ход выполнения работы:

1. Проверить оснащение рабочего места. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.
2. Подготовить фотоколориметр к работе в соответствии с инструкцией. Включить прибор и дать ему прогреться не менее 20 минут. Установить светофильтр с длиной волны света 490 нм.
3. Приготовить эталонный раствор для балансировки прибора. Для этого смешать равные объемы исходного раствора FeCl_3 и дистиллированной воды.
4. Залить эталонный раствор в кювету и установить её в один из кюветодержателей фотоколориметра так, чтобы луч света проходил сквозь кювету. Закрывать крышку кюветного отделения и регуляторами «Установка нуля», «Грубо» и «Точно» установить стрелку показывающего прибора на нуль шкалы оптической плотности А.

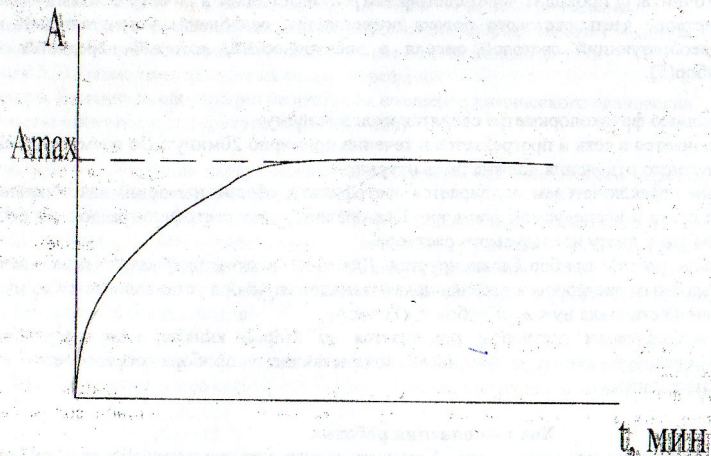
- Отмерить по указанию преподавателя равные объемы растворов хлорида железа (III) и йодида калия. Слить эти растворы и тщательно перемешать. В момент сливания начать отсчет времени.
- Полученной смесью заполнить кювету и установить ее во второй кюветодержатель прибора. С помощью соответствующего рычажка ввести его в луч света. Измерить величину оптической плотности A точно на второй минуте от начала реакции.
- Измерять оптическую плотность раствора через каждые 2 минуты до полного прекращения реакции. Сигналом ее окончания служит получение трех одинаковых значений A подряд. Все данные занести в таблицу.

Примечание. Для коррекции показаний прибора необходимо время от времени (с интервалом примерно 6 минут) вводить в луч света кювету с эталонным раствором и проверять, стоит ли при этом стрелка прибора на нулевом делении шкалы.

Таблица 1.

Изменения оптической плотности от концентрации раствора.		Объемы растворов реагентов, $V_1 = V_2$ мл	
Температура $T = C^\circ$		Концентрация реагентов $C_1 = C_2 \times 10^3$ моль/л	
Время от начала реакции t , мин	Оптическая плотность A	Концентрация йода C, моль/л	Константа скорости, л/моль×мин
			K_1 $K_{\text{средн.}}$
2			
4			
6			
...			
∞			

- Сверить полученные данные у преподавателя.
- Выключить прибор. Привести в порядок рабочее место. По экспериментальным данным построить график зависимости $A = f(t)$ (см. рисунок) и определить по нему A_{max} .

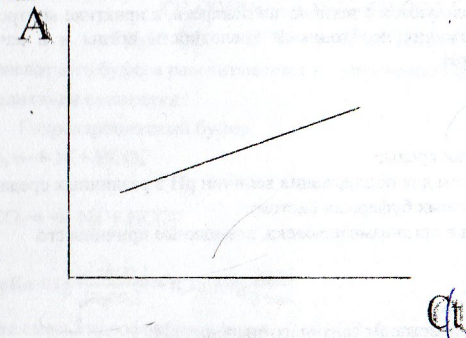


- По данным, приведенным в таблице, построить градуировочный график зависимости $D = f(C)$.

Таблица 2.

Концентрация йода, $C \times 10^3$, моль/л	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Оптическая плотность, D	0,12	0,20	0,28	0,37	0,44	0,52	0,59	0,66	0,74	0,81

С его помощью методом интерполяции определить концентрации йода в момент окончания реакции (C_{max}) и в моменты времени, указанные преподавателем. Занести их значения в соответствующие строки таблицы экспериментальных значений.



- Пользуясь уравнением

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{C_1}{C_{\text{max}}(C_{\text{max}} - C_1)}$$

рассчитать константу скорости реакции в каждый момент времени и вычислить среднее арифметическое. Занести результат в таблицу.

- Рассчитать время полупревращения для изучаемой реакции по уравнению

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_{\text{ср}} \times C_{\text{max}}}$$

- Рассчитать энергию активации реакции, принимая, что при температуре $T_2 = 320\text{K}$ константа скорости $k_2 = 2,8 \times 10^2$;

$$E_{\text{акт}} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \times \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Где T_1 – температура опыта.

- Сформулировать выводы.

Рекомендуемая литература:

- Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого. СПб. Химиздат. 2005.
- Ершов Ю.А., Понков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М., Высшая школа, 2000.
- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лукин В.В. Задачи по физической химии. М. Издательство «Экзамен», 2003.
- Н.Н. Мушкабаров. Физическая и коллоидная химия. М. Издательский дом «ГЭОТАР – МЕД», 2001.

Дополнительная литература:

- К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1990.
- И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. Физическая и коллоидная химия. Киев, «Высшая школа», 1983.
- Р.А. Дулицкая, Р.И. Фельмаг. Практикум по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1979.

Тема 3. Буферные растворы.

Актуальность темы: Все физиологические и биологические процессы протекают при строго определенных значениях pH. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH (показатель активной кислотности) биологических жидкостей, тканей и органов – кислотно-основной или протолитический гомеостаз.

Для уяснения природы протолитического гомеостаза, причин его нарушения, пути коррекции необходимо знать особенности поведения, механизм действия буферных систем и растворов, которые способны поддерживать практически на постоянном уровне заданный параметр, влияющий на биохимические процессы, протекающие в организме.

Кислотно-основные буферные системы, различных типов, поддерживающие практически неизменным значение pH при разбавлении водой и добавлении небольших количеств кислот и оснований в раствор, также широко используются в технологии лекарств, в практике контрольно-аналитических лабораторий для поддержания необходимой кислотности среды и в качестве стандартных растворов для определения pH.

Цель занятия:

студент должен ЗНАТЬ:

- количественные показатели реакции среды;
- принципы подбора буферных систем для поддержания величин pH в различных средах;
- механизм действия кислотно-основных буферных систем;
- суть протолитического гомеостаза в организме человека, возможные причины его нарушения и методы коррекции.

УМЕТЬ:

- рассчитывать величины pH, pOH, pK;
- составлять буферные смеси для поддержания заданного значения pH;
- определять буферную емкость.

Для усвоения данной темы студентам необходимо знать:

1. Свойства растворов сильных и слабых электролитов;
2. Ионное произведение воды, pH растворов;
3. Химическое равновесие, принцип Ле-Шателье.

Учебно-целевые вопросы к занятию:

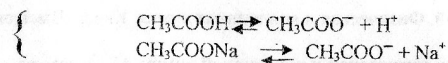
1. Определение, классификация и состав буферных растворов.
2. Механизм действия буферных растворов.
3. Расчет pH буферных растворов. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха.
4. Буферная емкость и факторы, влияющие на неё.
5. Биологическая роль буферных систем.
6. Кислотно-основное равновесие (КОР) в организме. Его нарушения.

Кислотно-основными буферными растворами называются растворы, величина pH которых мало изменяется при добавлении к ним разбавленных кислот и щелочей, а также при разбавлении.

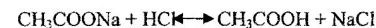
По составу буферные растворы можно разделить на два типа. Они обычно состоят из двух компонентов – слабой кислоты и её соли (кислотный буфер) или слабого основания и его соли (основной буфер). Растворы некоторых солей, например тетрабората натрия, карбоната аммония и др., также обладают буферными свойствами, которые объясняются сильным гидролизом этих солей и образованием компонентов, необходимых для буферного действия.

Растворы, содержащие слабую кислоту и её соль.

Примером может служить ацетатный буферный раствор:

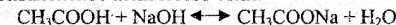


При добавлении к такому раствору кислоты она взаимодействует с солью и выделяет эквивалентное количество слабой кислоты:



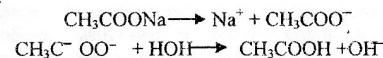
В растворе вместо сильной образуется слабая, и поэтому величина pH уменьшается незначительно.

Если к этому раствору добавить щелочь, она нейтрализуется слабой кислотой, и в растворе образуется эквивалентное количество соли:



В результате pH почти не увеличивается.

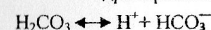
Ацетат натрия полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:



pH кислотного буфера рассчитывается по уравнению Гендерсона-Гассельбаха.

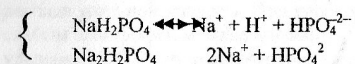
К кислотным относятся:

Гидрокарбонатный буфер:



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,35 + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{к-мк}]}$$

а также смесь гидрофосфата натрия – NaH_2PO_4 (в роли кислоты) и гидрофосфата натрия – NaH_2PO_4 (соль):



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]} = 6,8 + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{к-мк}]}$$

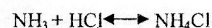
В общем виде для кислотных буферных растворов:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{к-мк}}}$$

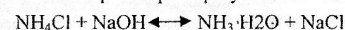
Растворы, содержащие слабое основание и его соль.

Примером может служить аммонийный буферный раствор, содержащий аммиак и хлорид аммония ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$).

При добавлении к этой смеси сильной кислоты она будет нейтрализована присутствующим основанием:



При добавлении щелочи она взаимодействует с солью и в результате вместо сильного основания в растворе образуется эквивалентное количество слабого основания:



В итоге величина pH в обоих случаях меняется незначительно.

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_{\text{основ}}}{C_{\text{соль}}}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \lg \frac{C_{\text{основ}}}{C_{\text{основной соли}}}$$

$$pH = 14 - [pK_b + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{основания}}}]$$

Буферная емкость.

Количественной мерой устойчивости буферных систем является буферная емкость. Буферной емкостью (В) называется количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Она выражается в моль/л или чаще ммоль/л и определяется по формуле:

$$B = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{\Delta pH \cdot V_0}, \text{ где}$$

B – буферная емкость (моль/л);

C – концентрация сильной кислоты или основания (моль/л);

V – объем добавленного сильного электролита (мл)

V₀ – объем буферного раствора (мл)

ΔpH – изменение pH

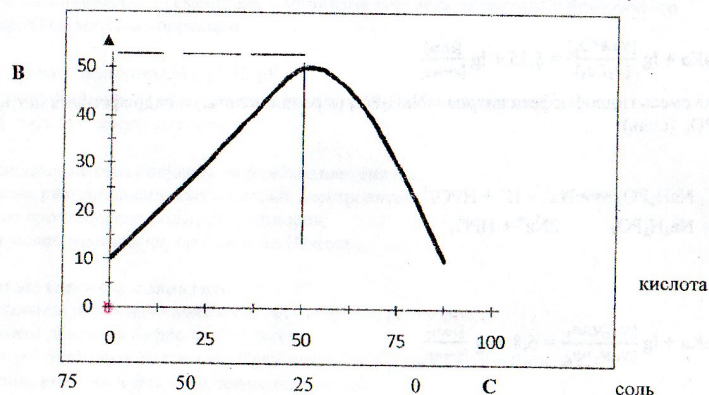


рис. 1. Изменение буферной емкости в зависимости от величины отношения $\frac{[соль]}{[кислота]}$

Как видно на рис. 1 наибольшая величина буферной емкости достигается при равенстве концентраций обоих компонентов, когда $pH = pK$. Поэтому применение любой буферной смеси ограничено определенной областью pH, а именно:

$$pH = pK \pm 1$$

Следовательно, для обеспечения облегчения буферной емкости надо выбрать такие кислоты, у которых pK наиболее близко к заданному значению pH. При работе с основными буферными растворами необходимо сравнивать требуемое значение с величиной "14 - pK_b".

Буферная емкость зависит не только от отношения концентраций компонентов буферного раствора, но и от общей концентрации буферной смеси.

Например, даны два буферных раствора, один из которых содержит по 100, а другой – по 10 ммоль уксусной кислоты и ацетата натрия. Сравним, как изменяются их pH при добавлении к 1 л каждого раствора 5 ммоль соляной кислоты:

$$pH_1 = pK + \lg \frac{100}{100} \Rightarrow \text{после } + k\text{-ты } pK + \lg \frac{105}{100} \quad pH \text{ почти не изменилось}$$

$$pH_2 = pK + \lg \frac{10}{10} \Rightarrow \text{после добавления кислоты}$$

$$pH_2 = pK + \lg \frac{15}{10} = pK + \lg 1,5 = pH + 0,176$$

Следовательно, в первом растворе, так как pH изменяется меньше, он обладает большей буферной емкостью.

Влияние разбавления на pH буферных растворов.

В медицинской практике буферные растворы приходится разбавлять, особенно при измерении pH малых объемов биологических сред (кровь, моча и др.). При разбавлении растворов концентрация обоих компонентов смеси уменьшается в одинаковое количество раз. Следовательно, по уравнению Гендерсона-Гассельбаха величина pH буферных растворов при этом не должна изменяться.

$$[H^+] = K \cdot \frac{0,1}{0,1} = K \cdot \frac{0,01}{0,01} = K \cdot \frac{0,001}{0,001}$$

Кислотно-основное равновесие в организме (КОР).

Кислотно-основное состояние – неотъемлемая часть гомеостаза внутренней среды организма, который обеспечивает оптимальные условия правильного течения обмена веществ.

Физиологические системы регуляции кислотно-основного состояния связаны с функциональной активностью легких и почек.

Процессы, происходящие в легких, связаны с тем, что образование оксигемоглобина приводит к освобождению иона водорода из гемоглобина. Ион водорода ассоциирует с бикарбонатом. Образующаяся угольная кислота распадается в легких под действием фермента карбоангидразы, и удаления CO₂ в атмосферу смещает равновесие, этой реакции в сторону распада угольной кислоты. Ион водорода при этом оказывается в составе воды, которая является слабым электролитом, мало способной к диссоциации. В результате этих процессов идет активное удаление HCO₃⁻, потери которого восполняются его ресинтезом в почках.

Роль почек заключается в удалении из организма ионов водорода и насыщении плазмы крови гидрокарбонат-ионом. При этом важнейшую роль играет фермент карбоангидраза клеток канальцев почек, имеющая ту особенность, что быстро образует угольную кислоту и значительно медленно ее разлагает, вне зависимости от концентрации CO₂ и H₂O. Принципиальную роль имеет биосинтез аммиака в почках и фосфатная буферная система мочи.

В результате ферментативной реакции дезаминирования (т.е. отщепления аммиака) глутаминовой кислоты образуется аммиак, который связывает протоны, превращаясь в ион аммония: $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$. Процесс замены натрия на аммоний в дигидрофосфате приводит к изменению соотношения гидрофосфат/дегидрофосфат от 1:4 в крови до 1:50 в почках.

Способность почек выводить из организма ионы водорода настолько велика, что в итоге соотношения между концентрациями водородных ионов в моче в крови может составить 800:1.

Рассмотренные буферные и физиологические механизмы в норме обеспечивают стабильное значение pH. Дисбаланс между образованием и (или) удалением ионов водорода, когда вышеуказанные механизмы стабилизации их концентрации не справляются с нагрузкой, приводит к снижению или повышению pH.

В первом случае (при снижении pH) состояние называется ацидозом. Во втором случае (при повышении pH) – алкалозом. В зависимости от механизма развития расстройств кислотно-основного состояния выделяют дыхательный и метаболический ацидозы и алкалозы.

Метаболический ацидоз характеризуется нарушением метаболизма, которое приводит к некомпенсированному или частично компенсированному падению pH крови. Метаболический ацидоз наступает вследствие:

а) избыточного введения или образования стойких кислот (поступание кетокислот при голодании и диабете, повышенное образование молочной кислоты при шоке, повышенное образование серной кислоты при усиленном катаболизме, то есть в процессе распада биомолекул и др.);

б) неполного удаления кислот при почечной недостаточности;

и) избыточной потери гидрокарбонат-иона в результате поноса, колита, язвы кишечника.

Процессы компенсации связаны с нейтрализацией ионов водорода HCO_3^- (гидрокарбонат ионом) и усилением легочной вентиляции.

Метаболический алкалоз, характеризуется нарушением метаболизма, которое приводит к некомпенсированному или частично компенсированному увеличению pH крови.

Метаболический алкалоз наступает вследствие:

а) потери водородных ионов (высокая кишечная непроницаемость, рвота и др.)

б) увеличение концентрации бикарбоната (потеря воды, избыточное введение бикарбонат-иона при метаболическом ацидозе, введение солей органических кислот-молочной, уксусной, лимонной, метаболизирующихся с поглощением ионов водорода и др.)

Компенсация этого явления достигается снижением легочной вентиляции (соответственно задержки CO_2), удалением гидрокарбонат-иона почками.

Дыхательный ацидоз – это не компенсируемое или частично компенсированное снижение pH в результате гиповентиляции из-за:

а) заболевания легких или дыхательных путей (пневмония, отек легких, инородные тела в верхних дыхательных путях);

б) повреждение (заболевание) дыхательной мускулатуры;

в) угнетение дыхательного центра лекарственными средствами или наркотиками-барбитуратами и др.

Дыхательный алкалоз – это некомпенсированное или частично компенсированное повышение pH в результате гипервентиляции из-за лихорадочного состояния или истерии. Процессы компенсации осуществляются буферными системами, повышенным выведением гидрокарбонат-иона почками.

Для коррекции кислотно-щелочного равновесия при ацидозах обычно используют 4-х % раствор гидрокарбоната натрия, который вводят внутривенно.

Коррекция кислотно-щелочного равновесия при алкалозах более сложна.

В качестве одной из временных мер целесообразно применять введение 5%-го раствора аскорбиновой кислоты.

Печень регулирует КОР несколькими путями:

1. Окислением органических кислот до конечных продуктов (H_2O и CO_2).
2. Синтезом нейтрального вещества – мочевины из азотистых шлаков.
3. Выделением избытка кислых и щелочных продуктов обмена с желчью.

Желудочно-кишечный тракт участвует в регуляции путем обмена иона Cl^- , поступающего из плазмы для образования в желудке соляной кислоты, на ионы $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$.

Определение показателя КОР.

1. pH-определяется в капиллярной крови взятой из пальца. **Норма** – 7,36÷7,44.
2. $p\text{CO}_2$ – парциальное давление CO_2 над жидкостью. **Норма** 36–44 мм.рт.ст. (5,3 кПа).
3. SB- стандартный гидрокарбонат – содержание HCO_3^- в крови, приведенной к стандартным условиям ($p\text{CO}_2 = 40$ мм.рт.ст.; $T = 38^\circ\text{C}$). **Норма** – 24 ммоль/л.
4. BB- сумма буферных оснований. **Норма** – 50 ммоль/л.
5. BE- дефицит буферных оснований. $\text{BE} = \text{BB} - \text{NBB}$, где NBB сумма буферных оснований крови, но исследованной при стандартных условиях ($p\text{H} = 7,4$; $p\text{CO}_2 = 40$ мм.рт.ст., $T = 38^\circ\text{C}$).

Нарушение $p\text{CO}_2$ говорит о дыхательной патологии, изменения же SB, BB, BE характерны для метаболических нарушений.

Судить о характере нарушения КОР можно лишь при сопоставлении всех показателей.

Если изменены показатели КОР, при нормальном pH, то такое нарушение является компенсированным. Если и pH изменен, то это декомпенсированное нарушение.

Пример решения задач:

Рассчитайте изменение pH среды, вызванное прибавлением 0,01 моля соляной кислоты к

а) 1 литру чистой воды

б) 1 литру раствора, содержащего 1 моль молочной (2-гидрокси-пропановой) кислоты и 1 моль лактата натрия (соль молочной кислоты).

Решение:

а) В чистой воде при 298K $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, поэтому водородный показатель среды

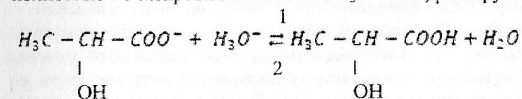
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[1 \cdot 10^{-7}] = 7.$$

В растворах сильных кислот и оснований pH зависит от концентрации кислоты и основания. Так, в растворе соляной кислоты $[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{HCl}}$, где α – степень диссоциации ≈ 1 для предельно разбавленного раствора кислоты.

В результате прибавления 0,01 моля соляной кислоты к 1 литру воды водородный показатель среды примет значение

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2, \text{ следовательно, изменение pH среды составляет } \Delta\text{pH} = 7 - 2 = 5.$$

б) В случае раствора, содержащего молочную кислоту и лактат натрия, соляная кислота, полностью ионизированная на ионы H_3O^+ и Cl^- , реагирует с лактатом натрия:



Равновесие сильно смещено в направлении 1 с образованием слабой органической кислоты. Следовательно, практически образуется 0,01 моля молочной кислоты и исчезает 0,01 моля лактата натрия.

Концентрация ионов H_3O^+ определяется соотношением:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]} = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Значение pH среда составляет

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кислота}}} = -\lg K_a + \lg \frac{1-0,01}{1+0,01} = -\lg(1,38 \cdot 10^{-4}) + \lg \frac{0,99}{1,01} = 3,86 - 0,13 = 3,73$$

Эта величина сравнима с величиной pH, соответствующей буферному раствору, содержащему 1 моль/л кислоты и соли, то есть:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{1}{1} = \text{p}K_a = 3,86$$

Следовательно, изменение pH среды незначительно.

Чем меньше изменение pH при добавлении в буферный раствор кислоты или основания, тем сильнее выражено буферное свойство раствора.

Задачи для самостоятельного решения.

Задача 1.

Вычислите pH и pOH раствора, полученного при растворении таблетки аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) массой 0,5 г., если объем раствора 0,4 л. ($K_{\text{аскорбиновой кислоты}} = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Задача 2.

Два буферных раствора с pH 7 получены из растворов Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 :

а) 0,62 моль/дм³ Na_2HPO_4 и 1 моль/дм³ NaH_2PO_4 ;

б) 0,155 моль/дм³ Na_2HPO_4 и 0,25 моль/дм³ NaH_2PO_4 .

К каждому раствору добавили 0,05 моль/дм³ NaOH. Рассчитайте изменение pH в каждом случае и максимальную буферную емкость.

Рассмотрите механизм буферного действия. Укажите интервал (зону) действия буферной системы.

Задача 3.

Основную часть белков плазмы крови (90%) составляют альбумины и глобулины. Буферная емкость, определяемая белками плазмы, значительно выше по кислоте (B_k) чем по щелочи (B_{sh}). Для альбуминов $B_k = 10$ ммоль/дм³. Рассчитайте, сколько миллилитров соляной кислоты с концентрацией 0,1 м можно прилить к 50 мм крови, чтобы в результате действия альбуминовой буферной системы изменение pH составило 0,5 единицы.

Примеры решения задач.

Задача 4.

В каком соотношении находятся исходные компоненты фосфатной и бикарбонатной буферных систем в плазме крови при pH = 7,36, если для плазмы pH ($H_2PO_4^-$) = 6,8; pH (H_2CO_3) = 6,1.

Решение:

$$pH (\text{ф.б.}) = pK (H_2PO_4^-) + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$pH (\text{б.б.}) = pH (H_2CO_3) + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$\lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,36 - 6,8 = 0,56;$$

$$\lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 7,36 - 6,1 = 1,26;$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 3,63;$$

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 18,2$$

и в фосфатной, и в бикарбонатной буферных системах сопряженных оснований больше, чем кислот, что необходимо для живых организмов, в результате метаболизма которых образуется значительно больше кислот, чем оснований.
Ответ: исходные компоненты фосфатной и бикарбонатной буферных систем (основание: кислота) находятся соответственно в соотношениях 3,63 : 1 и 18,2 : 1.

Задача 5.

К 100 мл крови для изменения pH 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?

Решение:

Буферная емкость (В) определяется числом моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое надо добавить к 1 л. буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу:

$$B = \frac{\Delta H^+ \cdot V}{\Delta pH};$$

$$\Delta HCl = \Delta_{\text{нов}}(HCl) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$B = \frac{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,36 \cdot 0,1} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Ответ: Буферная емкость по кислоте составляет 0,01 моль/л.

Ситуационные задачи.

Задача № 1.

Гидрокарбонатный буфер представляет собой основную буферную систему плазмы и крови и является системой быстрого реагирования на появление кислых продуктов метаболизма. Ее буферная емкость по кислоте составляет $B_k = 40$ ммоль/л плазмы крови, а буферная емкость по щелочи $B_{sh} = 1-2$ ммоль/л.

Рассчитайте, какое количество кислоты (в пересчете на сильную одноосновную, концентрации 1 моль/дм³) может быть нейтрализовано гидрокарбонатным буфером, если изменение pH на 0,6 единиц в любую сторону приводит к гибели организма.

Задача № 2.

Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,4 – 0,5%.

Рассчитайте примерную величину pH желудочного сока, приняв его плотность за 1 г/мл. Объясните, можно ли использовать гидрокарбонатную буферную систему для поддержания такого значения pH желудочного сока, если $K_{H_2CO_3} = 4,3 \cdot 10^{-7}$.

Лабораторно-практические работы.

Работа № 1. Приготовление буферного раствора с заданным значением pH.

Каждый студент получает от преподавателя индивидуальное значение pH буфера, который он должен приготовить в объеме 20 мл. Затем он выбирает наиболее оптимальную буферную систему, производит необходимые расчеты по уравнению Гендерсона - Гассельбаха. После проверки расчетов у преподавателя он сливает нужные объемы компонентов в колбу. Уточняет pH при помощи ионметра. Буфер остается для проведения второго опыта. Предлагаемые буферные смеси:

1. Ацетатная. Компоненты: CH_3COOH и CH_3COONa Кд (CH_3COOH) = $1,8 \cdot 10^{-5}$, $pK_d = 4,76$.
2. Фосфатная. Компоненты: NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 Кд (NaH_2PO_4) $1,6 \cdot 10^{-7}$, $pK = 6,8$.

Пример расчета:

Задание: приготовить 20мл 0,1 М буфера с pH=7.

Выбираем фосфорную смесь, так как для данного pH будет обладать наибольшей буферной емкостью.

Молярные концентрации обоих компонентов одинаковы и в расчетах не учитываются.

Расчет производим по уравнению:

$$pH = pK_d + \lg \frac{V(\text{осн.})}{V(\text{кисл.})}$$

$$7,0 = 6,8 + \lg \frac{V(Na_2HPO_4)}{V(NaH_2PO_4)}; \quad \lg \frac{V(Na_2HPO_4)}{V(NaH_2PO_4)} = 0,2$$

По таблице антилогарифм, получаем $\frac{V(Na_2HPO_4)}{V(NaH_2PO_4)} = 1,6$ для удобства делим на единицу и получаем

$$\text{соотношение объемов: } \frac{V(Na_2HPO_4)}{V(NaH_2PO_4)} = \frac{1,6}{1}$$

Для расчета конкретных объемов 20 мл делим на сумму частей буфера 20:2,6=7,7 мл. это объем одной части буфера. Следовательно, необходимо слить 7,7 мл- NaH_2PO_4 и 12,3 мл- Na_2HPO_4 .

Работа № 2. Влияние разведения на pH буфера.

В одну колбочку налить 10 мл, а во вторую 1мл приготовленного буфера.

Раствор в первой колбе развести в два раза, а во второй в десять раз. При помощи иономера или универсального индикатора убедиться, а том, что pH практически не изменился.

Записать вывод, в котором объяснить данное свойство буфера.

Работа № 3. Приготовление буферных смесей.

В 7 одинаковых пробирок налейте указанный в таблице 1 количества 0,1 М растворов уксусной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и её натриевой соли (ацетата натрия) 0,1 М.

Характеристики ацетатной буферной смеси.

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
V кислоты, мл	9	7	5	4	2	1	0,5
V соли, мл	1	3	5	6	8	9	9,5
pH (вычисленный)							
окраска							

- В каждую пробирку прибавьте по 3 капли индикатора метилового красного, перемешайте и отметьте в таблице окраску раствора (цветовая эталонная шкала).
- Вычислите pH каждой буферной смеси и внесите значения в Таблицу 1.
- На миллиметровой бумаге постройте буферную кривую, откладывая значения pH на оси абсцисс, а на оси ординат – V соли, мл.
- Определите координаты точки перегиба кривой.
- Отметьте зону буферного действия.
- Определите состав ацетатной буферной смеси, позволяющей поддерживать значение pH=5.

Работа № 4. Влияние кислоты и щелочи на pH буферного раствора.

В 3 пробирки налейте растворы в указанных в таблице 2 количествах и перемешайте. Добавьте в пробирки указанные реагенты и перемешайте. Сравните окраску растворов при добавлении 2 капель индикатора метилового красного.

Таблица 2.

№ пробирки	1	2	3
Содержимое пробирки	5 мл 0,1 M CH_3COOH 5 мл 0,1 M CH_3COONa	5 мл 0,1 M CH_3COOH 5 мл 0,1 M CH_3COONa	5 мл 0,1 M CH_3COOH 5 мл 0,1 M CH_3COONa
Реагент	5 капель 0,1 M HCl	5 капель 0,1 M NaOH	5 капель 0,1 M $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$
pH реагента			
Цвет раствора с индикатором			

- Сделайте вывод о влиянии небольших количеств сильных кислот и оснований на pH буферной смеси.
- Запишите уравнения реакций, позволяющих объяснить механизм поддержания pH на одном уровне с помощью ацетатного буфера.

Работа № 5. Определение буферной емкости сыворотки крови.

В две колбочки наливают по 5 мл сыворотки крови, pH которой = 7,4. В одну колбу добавляют две капли фенолфталеина и титруют 0,1 M гидроксидом натрия до появления розовой окраски (pH примерно 9,4). В другую колбочку 5 мл сыворотки и 2-3 капли метилоранжа и титруют 0,1 M соляной кислоты до появления оранжевой окраски (pH примерно 3,4). Вычисляют буферную емкость по кислоте и по основанию.

- Объясните, почему буферная емкость по кислоте больше, чем по щелочи.

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы.

- Чем руководствуются при выборе буферной смеси?
- Объясните влияние разведения буферного раствора на pH буфера и величину буферной емкости.
- Какие буферные системы поддерживают pH крови? Чему равен pH крови в норме?

Таблица 1.

- Сможете ли вы, имея уксусную кислоту неизвестной концентрации и 0,1 э NaOH, приготовить буфер с pH 4,7? Если да, то как?
- К 25 мл ацетатного буфера с pH = 4,0 прибавили 5,0 мл 0,1 э HCl, что привело к снижению pH до 3,7. Рассчитайте буферную емкость.

Рекомендуемая литература.

- Литвинова Т.Н. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. Ростов-на-Дону «Феникс» 2001, стр. 61 – 63.
- Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. Глава XII, §1, задачи 1,4 (с. 199). М. «Высшая школа», 2003г.
- Мушкабаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. М. Издательский Дом «ГЭОТАТ – МЕД», 2001.
- Слесарев В.Н. Химия. Основы химии живого СПб. Химиздат. 2005.

Тема 4. Коллигативные свойства растворов.

Актуальность изучаемой темы: Растворы играют в жизнедеятельности человека очень большую роль. Ряд свойств растворов обусловлены не природой компонентов, а количеством кинетических единиц, т.е. концентрацией. Такие свойства называются коллигативными (колла - частица). К ним относятся диффузия, осмотическое давление, понижение упругости пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.

Студентам – фармацевтам необходимо знание свойств растворов для того, чтобы умело пользоваться ими в своей практической деятельности.

Осмотическое давление играет большую роль в процессах жизнедеятельности живого организма, а процессы усвоения пищи, обмена веществ и т.д. тесно связаны с проницаемостью тканей для воды и тех или иных растворенных веществ.

Студенты должны иметь четкое представление о том, что осмотическое давление играет роль механизма, подающего клеткам питательные растворы и воду.

Студенты должны быть знакомы с изотоническими, гипертоническими и гипотоническими растворами, с явлениями гемолиза и плазмолиза возникающими при действии осмотического давления.

Студенты должны уметь:

- готовить физиологические растворы (NaCl, глюкозы и др.);
- проводить экспериментальные исследования, связанные с определением осмотического давления; молекулярной массы вещества с помощью законов Рауля и Вант-гоффа; температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов лекарственных препаратов.

Учебно – целевые вопросы:

- Какие свойства растворов называются коллигативными?
- Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-гоффа.
- Расчет осмотического давления для растворов электролитов и неэлектролитов.
- Осмотическое давление крови. Онкотическое давление.
- Изотонический коэффициент Вант-гоффа.
- Понятия: физиологический, изотонический, гипо- и гипертонический растворы. Плазмолиз, гемолиз, цитолиз.
- Закон Рауля для растворов электролитов и неэлектролитов.
- Следствие из закона Рауля (или 2^{ой} закон Рауля).
- Криоскопическая и эбулиоскопические константы растворителей.
- Осмометрия, эбулиометрия, криометрия – как методы определения и расчета молярных масс вещества.

Коллигативные свойства растворов.

К коллигативным относят диффузию, осмос, понижение давления насыщенного пара над раствором в сравнении с чистым растворителем, повышение температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов.

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворенного вещества в результате теплового движения частиц (молекул, ионов). Происходит одновременная диффузия, как частиц растворителя, так и растворенных веществ.

Осмос и осмотическое давление.

Осмос – явление односторонней диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану.

Многие клеточные мембраны обладают свойством полупроницаемости, т.е. могут пропускать, например, только молекулы воды, а задерживать все другие частицы. Полупроницаемыми свойствами обладают животные и растительные мембраны, пленки из коллодия, целлофана и др. Диффузия молекул растворителя возможна только в сторону более концентрированного раствора. Итак, осмос возможен при наличии:

- полупроницаемой мембраны;
- разницы концентрации по обе стороны мембраны.

Сила, заставляющая растворитель переходить через мембрану, называется **осмотическим давлением**.

Явление осмоса наблюдается при помощи прибора – **осмометра**. Для расчета осмотического давления Вант-Гофф предложил применять законы, описывающие свойства идеальных газов

$$P_{ос} = C_m \cdot R \cdot T; \quad C_m = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V}$$

C_m – молярная (осмолярная) концентрация;
 T – абсолютная температура по шкале Кельвина;
 R – газовая постоянная.

Осмотическое давление при $T = \text{const}$ прямо пропорционально концентрации растворенного вещества, а при постоянной концентрации – пропорционально абсолютной температуре.

В растворах электролитов количество частиц в единице объема больше, т.к. каждая молекула диссоциирует на определенное число ионов. Поэтому и $P_{осм}$ в растворах электролитов значительно больше, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Формула для расчета $P_{осм}$ растворов **электролитов** имеет вид:

$$P_{ос} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T; \quad P_{ос} = i \cdot R \cdot T \cdot \frac{m(x)}{M(x) \cdot V}$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, зависит от степени диссоциации электролита (α), числа ионов S , на которые диссоциирует электролит:

$$i = 1 + \alpha(S-1)$$

i для растворов электролитов всегда больше 1, для неэлектролитов $i=1$; $i < 1$ – для веществ, склонных к ассоциации.

Приняв условно степень диссоциации за 1, получим $i_{\text{max}} = 1 + 1(4-1) = 4$

NaCl	CaCl ₂	Na ₃ PO ₄
2	3	4

Метод измерения осмотического давления растворов называется **осмометрией**. Он используется для определения молекулярных масс вещества (см. формулы выше).

Осмолярная концентрация.

Ее физический смысл: суммарное содержание молей всех кинетически активных частиц (т.е. способных к независимому самостоятельному движению) в 1 л. раствора.

При введении лекарственных препаратов в кровь необходимо, чтобы осмолярная концентрация препарата для инъекций совпадала осмолярной концентрацией плазмы крови (0,3 моль/л).

Осмолярная концентрация раствора, содержащего одно вещество равна:

$$C_{осм} = i \cdot C_m(x)$$

Если раствор содержит несколько веществ, то осмолярная концентрация раствора равна сумме молярных концентраций с учетом их изотонических коэффициентов.

Например, если 1 л. раствора содержит 9,0 г. глюкозы и 7,3 г. хлорида натрия, то

$$C_{осм} = i(C_6H_{12}O_6) \cdot C_m(C_6H_{12}O_6) + i(NaCl) \cdot C_m(NaCl) = i \cdot \frac{m(C_6H_{12}O_6)}{M(C_6H_{12}O_6)} + i \cdot \frac{m(NaCl)}{M(NaCl)} = 1 \cdot \frac{9}{180} + 2 \cdot \frac{7,3}{58,5} = 0,3 \text{ моль/л}$$

Изотонические, гипертонические и гипотонические растворы и их роль в организме.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **изотоническими**, в медицине – физиологическими.

Растворы с большим осмотическим давлением, чем какой-то стандарт – **гипертонические**, а с меньшим – **гипотоническими**.

Осмотическое давление плазмы крови человека достаточно постоянно. Оно равно 780 кПа (7,7 атм.). Такое высокое осмотическое давление крови обусловлено наличием в ней большого числа ионов, низко- и высокомолекулярных соединений.

Часть осмотического давления крови, обусловленная высокомолекулярными соединениями (альбуминами, глобулинами) называется **онкотическим давлением**. Оно составляет 0,5% осмотического давления и равно 3,5-3,9 кПа.

Если растительную или животную клетку поместить в гипертонический раствор, наблюдается **плазмолиз**, т.к. молекулы воды переходят в более концентрированный раствор и клетка уменьшается в объеме – сжимается. В гипотонических растворах с клетками эритроцитов происходит **гемолиз**, т.к. из-за осмоса молекулы растворителя переходят в клетку, вследствие чего она увеличивается в объеме и может разрушиться.

В медицинской практике для возмещения больших потерь крови и при обезвоживании организма внутривенно вводят физиологические растворы изотонической крови. Чаще всего это 0,9% NaCl или 4,5 – 5% раствор глюкозы. Есть и многокомпонентные физиологические растворы, по составу приближающиеся к крови.

Эффективным осмотическим препаратом является почка. Основная метаболическая функция почки состоит в удалении продуктов обмена из крови. Почка регулирует также содержание воды в организме. В этом процессе проницаемость ее мембраны зависит от содержания антидиуретического гормона АДГ. При недостатке АДГ с мочой выделяется больше воды, иногда в 10 раз больше нормы. При избытке АДГ воды выводится меньше.

Если бы осмотические явления в организме не регулировались, то даже купание ни в пресной, ни в соленой воде было бы невозможно. При отмирании клеток способность к избирательной проницаемости и полупроницаемости пропадает.

Осмотическое давление мочи, сохраняя норму, может меняться от 690 – 2400 кПа (от 7,0 до 25 атм.).

Давление насыщенного пара.

Давление пара, при котором скорость парообразования равна скорости его конденсации, называется **давлением насыщенного пара**.

Давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем, т.к. меньше скорость испарения растворителя при данной температуре из-за:

- межмолекулярного взаимодействия между растворителем и веществом;
- уменьшения поверхности испарения;
- уменьшения молярной доли растворителя.

С давлением насыщенного пара связаны повышение температуры кипения раствора, и понижение температуры замерзания раствора. Эти свойства изучал Рауль. Его выводы следующие:

Закон Рауля: при $T = \text{const}$ относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N$$

P_0 – давление насыщенного пара над растворителем;

P – давление насыщенного пара над раствором;

N – молярная доля растворенного вещества.

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

n – число молей растворенного вещества;

n_0 – число молей растворителя;

i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, поправочный коэффициент для электролитов.

$$i = 1 + \alpha(S-1)$$

$i = 1$ для растворов неэлектролитов.

Для очень разбавленных растворов допустимо равенство

$$N = \frac{n}{n_0} \cdot i$$

II закон Рауля (или следствие из I закона Рауля).

Повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$), а также понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) растворов прямопропорционально моляльной концентрации раствора.

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m \cdot i = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p\text{-ля})}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m \cdot i = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p\text{-ля})}$$

E – эбулиоскопическая константа;

K – криоскопическая константа;

i – изотонический коэффициент, для неэлектролитов $i=1$

$$C_m(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p\text{-ля})}$$

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

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

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

Константы E и K зависят от природы растворителя (см. таблицу)

Растворитель	E	K	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3,22	5,87	184,4	-5,96
Ацетон CH_3COCH_3	1,48	2,4	56,6	-94,6
Бензол C_6H_6	2,57	5,12	80,1	5,53
Вода	0,51	1,86	100	0
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,23	-	78,4	-

E и K показывают на сколько градусов повышается температура кипения раствора или понижается температура замерзания раствора в сравнении с чистым растворителем, если раствор содержит 1 моль вещества в 1000 г растворителя.

Методы исследования растворов путем измерения и вычисления $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{зам}}$ называются **криоскопия** и **эбулиометрия** («эбулио» – вскипание, «крио» – холод).

Методы эбулио- и криоскопии применяют с целью определения молярных масс неизвестных веществ, степени поляризации, степени диссоциации электролитов.

$$T_{\text{кип. p-ра}} = T_{\text{кип. p-ля}} + \Delta T_{\text{кип.}}$$

$$T_{\text{зам. p-ра}} = T_{\text{зам. p-ля}} - \Delta T_{\text{зам.}}$$

$$M = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m(p\text{-ля})}$$

Кипение представляет собой фазовый переход из жидкого состояния в пар.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению. Нормальная температура кипения соответствует давлению 101,3 кПа.

Решение типовых задач.

Задача №1. Рассчитать осмотическое давление раствора, в 200 мл которого содержится 11,4 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Температура раствора 7°C .

Решение.

По закону Вант-Гоффа

$$P_{\text{ос}} = C_m \cdot R \cdot T, \text{ где}$$

C_m – молярная концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

Сахар, неэлектролит, значит $i=1$.

$$P_{\text{ос}} = C_m \cdot R \cdot T = \frac{m(x) \cdot R \cdot T}{M(x) \cdot V(p\text{-ра})} = \frac{11,4 \cdot 8,31 \cdot (273+7)}{342 \cdot 0,2} = 388 \text{ кПа}$$

Задача №2. Вычислить осмотическое давление 2%-го раствора глюкозы при 0°C . Плотность (ρ) раствора = 1 г/мл.

Решение.

Глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) – неэлектролит, $i=1$.

По закону Вант-Гоффа

$$P_{\text{ос}} = C_m \cdot R \cdot T, \text{ где}$$

C_m – молярная концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

$R = 8,31 \text{ Дж/моль}$

$$C_m = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(x)}{M(x)}$$

$$P_{\text{ос}} = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(x)}{M(x)} \cdot R \cdot T = \frac{10 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 8,31 \cdot 273 \cdot 10^{-3}}{180} = 2,52 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Задача №3. Определить концентрацию раствора глюкозы, если раствор ее при 18°C изотоничен с раствором, содержащим 0,5 моль CaCl_2 , $\alpha(\text{CaCl}_2) = 65,4\%$

Решение.

$$P_{\text{осм}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = C_m \cdot R \cdot T;$$

$$P_{\text{осм}}(\text{CaCl}_2) = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{осм}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = P_{\text{осм}}(\text{CaCl}_2), \text{ т.к. изотоничны т.е.:}$$

$$C_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot R \cdot T = i(\text{CaCl}_2) \cdot C_m(\text{CaCl}_2) \cdot R \cdot T$$

$$C_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = i \cdot C_m(\text{CaCl}_2)$$

$$i(\text{CaCl}_2) = 1 + \alpha(S - 1) = 1 + 0,654(3 - 1) = 2,308$$

$$C_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 2,308 \cdot C_m(\text{CaCl}_2) = 2,308 \cdot 0,5 = 1,154$$

$$C_m(\text{глюкозы}) = 1,154 \text{ (моль/л)}$$

Задача №4. Осмотическое давление раствора, содержащего 0,2г мочевины в 333мл раствора при 27°C равно 0,246 атм. Вычислить молярную массу мочевины.

Решение.

Вычисление молярной массы по осмотическому давлению называется осмометрией.

$$P_{\text{ос}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V(p\text{-ра})} \cdot R \cdot T; \quad M(x) = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot (273+27)}{0,246 \cdot 0,33} = 60 \text{ (г/моль)}$$

Задача №5. Рассчитать молярную массу гемоглобина, если раствор, содержащий 80г гемоглобина в 1л его раствора, имеет $P_{\text{осм}} = 0,026 \text{ атм.}$ при $t = 4^\circ\text{C}$.

Решение.

$$M = \frac{m(\text{гем.}) \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм}} \cdot V(p\text{-ра})} = \frac{80 \cdot 0,082 \cdot 277}{0,026 \cdot 1} = 70000 \text{ (г/моль)}$$

Задача №6. Рассчитать молярную массу углеводов если при растворении 0,9г его в 50г воды получен раствор с $t_{\text{кип.}} = 100,52^\circ\text{C}$.

Решение.

$$\Delta t_{p\text{-ра}} = t_{\text{кип. p-ра}} - t_{\text{кип. p-ля}} = 100,52^\circ - 100^\circ = 0,52^\circ$$

$$\Delta t_{p\text{-ра}} = E_{\text{об}} \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot 50}$$

$$M(x) = \frac{0,51 \cdot 0,5 \cdot 1000}{0,52 \cdot 50} = 180 \text{ (г/моль)}$$

Задача №7. Рассчитать $\alpha_{\text{дисс.}}$ (CaCl_2) $M_{\text{CaCl}_2} = 111 \text{ г/моль}$ в 2,5% водном р-ре, если $t_{\text{зам. р-ра}} = -1,2^\circ \text{C}$.

Решение.

$$\Delta t_{\text{зам.}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m; C_m - \text{моляльная концентрация.}$$

$$C_m(x) = \frac{m(\text{CaCl}_2) \cdot 1000}{M(\text{CaCl}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2,5 \cdot 1000}{111 \cdot 97,5} = 0,231 \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г р-ра}}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{CaCl}_2) = 100 - 2,5 = 97,5 \text{ (г)}$$

$$\Delta t_{\text{р-ра}} = t_{\text{зам. р-ра}} - t_{\text{зам. р-ра}} = 0^\circ - (-1,2^\circ) = 1,2^\circ$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам. р-ра}}}{K_{\text{кр}} \cdot C_m} = \frac{1,2}{1,86 \cdot 0,231} = 2,8$$

$$\alpha_{\text{дисс.}} = \frac{i-1}{s-1} = \frac{2,8-1}{3-1} = 0,9 \text{ или } 90\%$$

Задача №8. Рассчитать молярную массу неэлектролита, если 28,5 г его растворено в 785 г воды. Понижение давления пара над этим раствором на 52,37 Па. Давление водяного пара над чистым растворителем (водой) равно 7375,9 Па.

Решение.

т.к. вещество – неэлектролит, воспользуемся формулой.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n_0 + n}$$

$$n_0 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{785}{18} = 43,56 \text{ (моль)}$$

$$n = \frac{m(x)}{M(x)} = \frac{28,5}{M(x)}; P_0 - P = 52,37 \text{ (Па)}$$

$$\frac{52,37}{7375,9} = \frac{28,5}{M(x) \cdot (43,56 + \frac{28,5}{M(x)})}$$

$$0,31 \cdot M(x) + 0,202 + 28,5 \cdot M(x) = 91,5 \text{ г/моль.}$$

Задачи для самостоятельного решения.

Задача №1. Что произойдет с эритроцитами при 310 К в 2%-ном растворе глюкозы ($\rho = 1,006 \text{ г/мл}$)?

Задача №2. Какова степень электролитической диссоциации (α) дихлоруксусной кислоты в водном растворе, в котором $C_m(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0,01 \text{ моль/л}$, если при 300 К этот р-р создает осмотическое давление 43,6 кПа?

Ответ: степень диссоциации или дихлоруксусной кислоты равна 0,75

Задача №3. При сахарном диабете выделяются большие объемы разбавленной мочи, осмолярность которой снижается до 0,06 осмоль/л. Вычислить осмотическое давление такой мочи при 310 К.

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

Задача №4. Вычислить температуру кипения и заморзания водного раствора фруктозы ($\omega_{\text{фр}} = 5\%$).

Ответ: 5% -ный р-р фруктозы закипит при 100,15 $^\circ\text{C}$, а замораживает при $-0,54^\circ \text{C}$.

Рекомендуемая литература.

1. В.И. Слесарев «Основы всего живого», Санкт-Петербург, «Химиздат», 2005 г.

2. Ю.А. Ершов и др. «Общая химия», М., «Высшая школа», 2002 г.

3. Т.Н. Литвинова «Задачи по общей химии (с медико-биологической направленностью)», Ростов-на-Дону, «Феникс», 2001 г.

Тема 5. Фазовое равновесие.

Учение о фазовом равновесии рассматривает вопросы, связанные с физико-химией фазовых переходов (испарение, кипение, сублимация, плавление, отвердевание, конденсация пара, растворения, кристаллизация из растворов, экстракция и т.д.) в одно- и многокомпонентных системах.

Уже из этого перечисления видна тесная связь учения о фазовом равновесии с фармацевтической практикой, в особенности в области фармацевтической технологии и анализа. Так, в частности, термодинамика фазовых переходов является теоретической базой перелонки (простой, фракционной, ректификации, перелонки с водяным паром), жидкостной экстракции, получения настоек, вымораживания и других процессов, применяемых для получения лекарственных веществ из растительного сырья.

Определение с помощью термического анализа температур плавления эвтектических смесей лекарственных веществ позволяет предусмотреть их физическую совместимость или несовместимость. Изучение диаграмм плавления и свойств эвтектических смесей, образующихся при отвердевании двойных смесей, позволяет улучшить качество лекарств, повысить их биодоступность.

Закон распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями лежит в основе не только жидкостной экстракции, как технологического метода выделения веществ из растворов, но и распределительной хроматографии (в том числе хроматографии на бумаге). Коэффициент распределения веществ между водой и *n*-октанолом и его логарифм (параметр гидрофобности) являются важнейшими параметрами при изучении всасывания лекарственных веществ и проникновения их сквозь клеточные мембраны.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, студент должен ЗНАТЬ:

- основные понятия теории фазовых равновесий (фаза, компонент, число независимых компонентов, вариантность);
- правило фаз Гиббса;
- виды фазовых диаграмм и принципы их построения;
- законы Нериста, Рауля, Коновалова, Дальтона, правило Алексева;
- физико-химические основы экстракции и различных видов перегонки;
- причины образования свойства азеотропных растворов и эвтектических смесей.

Студент должен УМЕТЬ:

- строить и анализировать диаграммы кипения, плавления, растворения;
- проводить жидкостную экстракцию;
- рассчитывать коэффициент распределения и степень диссоциации веществ в растворе;
- рассчитывать число операций экстрагирования, необходимых для достижения заданной степени извлечения растворенного вещества;
- определять температуру гетерогенизации и критическую температуру растворения жидкостных смесей;
- с помощью правила рычага определять соотношение масс различных фаз в гетерогенных системах;
- определять состав эвтектик и азеотропов и температуры их фазовых переходов;
- с помощью правила фаз рассчитывать вариантность (число степеней свободы) гетерогенных систем.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

- приготовления и отмеривания растворов;
- титрования;
- пользования термометрами;
- пользования справочной литературой;
- табулирования экспериментальных данных;

- построения и анализа графиков (диаграмм).

Вопросы для самоподготовки.

1. Фазовое равновесие. Основные понятия (фаза, компонент, число независимых компонентов, вариантность системы, фазовые переходы). Правило фаз Гиббса.
2. Фазовые диаграммы (диаграммы состояния). Диаграмма состояния однокомпонентной системы и ее анализ (на примере воды).
3. Уравнение Клапейрона для фазовых переходов (вывод).
4. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процесса кипения (вывод).
5. Растворы. Способы выражения концентрации и соотношения между ними. Растворы в фармации.
6. Двухкомпонентные (бинарные) смеси летучих жидкостей. Идеальные растворы. Закон Рауля.
7. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля. Диаграмма кипения. Первый закон Коновалова.
8. Простая перегонка и ректификация бинарных смесей.
9. Второй закон Коновалова. Азеотропные смеси, их виды. Примеры. Способы разделения азеотропных смесей. Получение абсолютизированного спирта.
10. Ограниченно растворимые друг в друге жидкости. Диаграмма растворимости. Критическая температура растворения (КТР). Правило Алексеева.
11. Несмешивающиеся жидкости. Закон Дальтона. Перегонка с водяным паром. Управление для коэффициента расхода пара (вывод).
12. Третий компонент в системе из двух несмешивающихся жидкостей. Закон распределения Нерста. Коэффициент распределения. Жидкостная экстракция в фармации.
13. Уравнение для расчета массы растворенного вещества, переходящего в экстракт и остающегося в первоначальном растворе (вывод). Степень извлечения. Расчет числа операций экстрагирования для достижения заданной степени извлечения.
14. Диаграммы плавления бинарных смесей, кривые охлаждения. Термический анализ.
15. Диаграммы плавления смесей веществ, образующих химические соединения. Диаграммы плавления тройных смесей.

Решение типовых задач.

Задача №1. Для предотвращения частичного размножения лекарственного препарата в кипящем водном растворе при отгонке воды необходимо снизить температуру кипения на 20 °С. Вычислить, какое давление при этом надо поддерживать в перегонном аппарате. Теплота испарения воды 40,66 кДж/моль.

Решение.

Используем для расчета уравнение Клапейрона – Клаузиуса: где T_1 и T_2 – температуры кипения при давлениях P_1 и P_2 соответственно.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Считая, что при нормальном атмосферном давлении $P_2 = 101325$ Па температура кипения раствора $T_2 \approx 100^\circ$ (373 К), подставим значения:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{40660}{8.314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{393} \right) = 0,7428$$

Отсюда, $\ln P_1 = \ln 101325 - 0,7428 = 11,5261 - 0,7428 = 10,7833$
и, значит, $P_1 = e^{10,7833} = 48208,95$ Па = 0,48 атм.

Задача №2. Рассчитать вариантность систем:

- а) водный раствор NaCl и KCl + водяной пар + лед + кристаллы NaCl + кристаллы KCl;
- б) водный раствор KOH и CO₂ + водяной пар.

Решение.

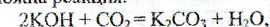
Вариантность (число степеней свободы) рассчитывается по правилу фаз Гиббса $C = K - \Phi + n$, где K – число независимых компонентов, Φ – число фаз, n – число внешних факторов влияющих

на состояние системы. Для систем, на состояние которых влияют только температура и давление, $n=2$.

- а) В системе 3 компонента (вода и две соли), между которыми не происходит химической реакции, 5 фаз (раствор, пар, лед и кристаллы двух солей), значит:

$$C = 3 - 5 + 2 = 0;$$

- б) В этом случае в системе возможна реакция:

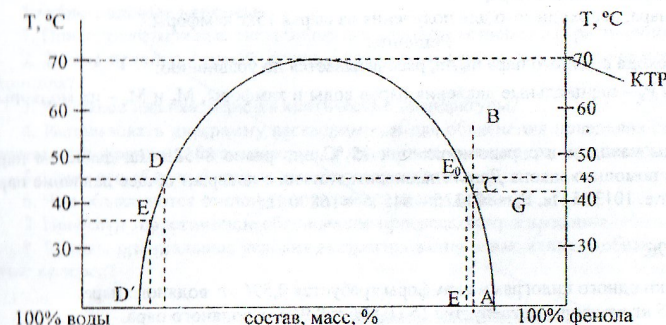


при этом появляется еще один компонент K₂CO₃. число независимых компонентов равно общему числу компонентов минус, число протекающих в системе реакций, и значит:

$$C = (4 - 1) - 2 + 2 = 3.$$

Задача №3. С помощью диаграммы растворимости определить:

- а) критическую температуру растворения (КТР) в системе «фенол + вода»;
- б) температуру гомогенизации смеси, содержащей 70% фенола и 30% воды;
- в) составы сопряженных растворов при температуре 45 °С;
- г) пределы растворимости компонентов при температуре 37 °С.



Решение.

- а) КТР определяется по максимуму кривой растворения; КТР = 68 °С;
- б) нагревание этой смеси отображается движением фигуративной точки вверх по линии АВ. Точка С, соответствующая переходу из гетерогенной области в гомогенную, соответствует некоей температуре гомогенизации (≈ 41 °С);
- в) точки D и E, отвечающие пересечению конноды (части изотермы, «стягивающей» ветви кривой) с ветвями линии расслоения при 45 °С, позволяют определить составы D' и E' сопряженных растворов, сосуществующих при равновесии:
D': 14% фенола + 86% воды;
E': 69% фенола + 31% воды.
- г) задание аналогично п. в); при 37 °С возможно существование гомогенных растворов, содержащих от 0 до $\approx 28\%$ воды в фенольном растворе (область G) и от 0 до 12% (область F).

Задача №4. В 1л (V₁) водного раствора содержится 0,15г йода. Рассчитать:

- а) сколько грамм йода будет извлечено из этого раствора при однократной экстракции с помощью 40мл (V₂) CCl₄;
- б) при четырехкратной экстракции порциями (V₂) по 10мл CCl₄;
- в) степень извлечения, в обоих случаях;
- г) число экстракций порциями по 10мл CCl₄, необходимых для извлечения 99% йода. Коэффициент распределения йода между водой и CCl₄ K = 0,0117.

Решение.

- а) Количество йода, экстрагированного при однократном извлечении:

$$m_1 = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV_2}{KV_1 + V_2} \right) \right] = 0,15 \left[1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} \right) \right] = 0,116 \text{ г.}$$

- б) Количество йода, экстрагированного при четырехкратном извлечении:

$$m_4 = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV_2}{KV_1 + V_2} \right)^4 \right] = 0,15 \left[1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 10} \right)^4 \right] = 0,137 \text{ г.}$$

в) Степень извлечения в первом случае:

$$\alpha_1 = \frac{m_2}{m_0} = \frac{0,115}{0,15} = 0,773 \text{ (или 77,3\%)}$$

г) Решим уравнение для количества экстрагированного вещества

$$m_2 = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV_2}{KV_1 + V_2} \right)^n \right]$$

$$\alpha_1 = \frac{m_2}{m_0} = 1 - \left(\frac{KV_2}{KV_1 + V_2} \right)^n; 0,99 = 1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 10} \right)^n;$$

относительно числа экстракции (заменяя m_2/m_0 на α);

$(0,5391)^n = 1 - 0,99 = 0,01$. Для удобства дальнейшего решения логарифмируем полученное выражение:

$$n \lg 0,5391 = \lg 0,01$$

$$\text{отсюда } n = \lg 0,01 / \lg 0,5391 = -2 / -0,2683 = 7,46$$

Поскольку возможно проведение только целого числа экстракций, примем $n = 8$.

Задача №5. Камфора $C_{10}H_{16}O$ перегоняется при нормальном атмосферном давлении и температуре 95 °С с водяным паром. Рассчитайте:

а) коэффициент расхода водяного пара,

б) массу водяного пара, необходимого для получения из сырья 15 кг камфоры.

Решение.

а) Коэффициент расхода водяного пара m_w/m_k рассчитывается по уравнению:

$$\frac{m_w}{m_k} = \frac{P_k \cdot M_k}{P_w \cdot M_w}, \text{ где } P_w \text{ и } P_k - \text{парциальные давления паров воды и камфоры, } M_w \text{ и } M_k - \text{их молярные}$$

массы.

Давление пара воды находим в справочнике: при 95 °С оно равно 84525 Па; давление пара камфоры определим с помощью закона Дальтона, в соответствии с которым общее давление пара равно атмосферному, т.е. 101325 Па, $P_k = 101325 - 84525 = 16800$ Па

$$\text{Отсюда } \frac{m_w}{m_k} = \frac{84525 \cdot 16}{16800 \cdot 152} = 0,596,$$

то есть для перегонки одного килограмма камфоры требуется 0,596 кг водяного пара.

б) Для получения 15 кг камфоры потребуется $15 \cdot 0,596 = 8,940$ кг водяного пара.

Задачи для самостоятельного решения.

Задача №1.

Для очистки анилина от примесей его перегоняют с водяным паром при нормальном атмосферном давлении и температуре 98,4 °С. Давление пара воды при этом равно 96258,5 Па. Вычислить расход пара на 1 кг анилина.

Ответ: 3,67 кг пара.

Задача №2.

Вычислите концентрацию йода в амиловом спирте, находящемся в равновесии с водным раствором, содержащим при 25 °С 0,340 г/л йода. Коэффициент растворения йода между спиртом и водой $K = 230$.

Ответ: 78,2 г/л

Задача №3.

Коэффициент распределения салицилового альдегида между водой и тетрахлометаном равен 0,0125. 0,5 л водного раствора, салицилового альдегида с концентрацией 1,0 г/л взбалтывают с 0,02 л CCl_4 . Рассчитайте массу (г) экстрагированного салицилового альдегида и его концентрацию в водном растворе после экстракции.

Ответ: 0,381 г; 0,238 г/л.

Задача №4.

Построить (схематически) диаграмму плавкости системы $KCl - AgCl$ с одной эвтектикой по следующим данным: $T_{пл} KCl$ 768 °С, $AgCl$ – 455 °С, эвтектическая температура 310 °С, состав эвтектики 70 мольн. % $AgCl$.

а) Определить, что представляет собой система из 40 мольн. % $AgCl$ и 60 мольн. % KCl ;

б) Какое вещество выкристаллизуется первым при охлаждении этой системы;

в) При какой температуре закончится кристаллизация системы. Чему равен состав последних ее капель;

г) Описать изменение состояния системы при охлаждении ее до 250 °С;

д) Каким будет фазовый состав той же системы, если ее охладить до 450 °С (при общей массе системы 3 кг). Рассчитать по правилу фаз Гиббса вариантность этой системы (принимая $n = 1$).

Ответ к пункту «д»: 0,625 г кристаллов KCl , жидкая фаза 71 масс. % $AgCl$; $C = 1$.

Экспериментальная часть:

Системы из ограниченно смешивающихся веществ.

Цель занятия:

1. Изучить распределение вещества H_2O_2 между водой и изоамиловым спиртом при разных концентрациях.
2. Определить равновесие концентрации уксусной кислоты в воде и бензоле.
3. Изучить процесс экстрагирования йода в бензоле.

Учебно-целевые вопросы:

1. Привести возможные типы бинарных жидких растворов с ограниченной растворимостью.
2. В чем правило прямой линии Алексеева и каково его практическое значение? Что такое коннода?
3. Что такое нижняя, верхняя критические температуры?
4. Использовать диаграмму растворимости для объяснения поведения системы при изменении состава при постоянной температуре, и изменении температуры при постоянном составе.
5. Привести общую формулу закона распределения.
6. Чем объясняются отклонения от закона распределения?
7. Привести теоретическое обоснование процесса экстрагирования.
8. Каковы оптимальные условия экстрагирования и как влияет добавка различных веществ на этот процесс?

Экспериментальная часть.

Реактивы, посуда, приборы

1. 3-4% раствор H_2O_2
2. 0,13 н $Na_2S_2O_3$
3. 10% раствор KI
4. 30% H_2SO_4
5. Изоамиловый спирт
6. 0,5; 1,0; 1,5 н растворы уксусной кислоты
7. Бензол
8. 0,5 н раствор $NaOH$
9. 0,02 н раствор $NaOH$
10. Фенолфталеин
11. 0,05 н раствор I_2 в бензоле
12. 0,01 н $Na_2S_2O_3$

1. Колбы с притертыми пробками
2. Делительные воронки
3. Бюретки для титрования
4. Пипетки на 5 мл
5. Цилиндры
6. Воронки
7. Аппарат для встряхивания
8. Термометр
9. Груша

Опыт 1. Определение коэффициента распределения.

Цель опыта:

1. Изучить распределение вещества H_2O_2 между водой и изоамиловым спиртом при разных концентрациях.
2. Рассчитать коэффициент распределения и выяснить применимость формулы Нернста к данной системе.
3. Рассчитать массу извлеченной H_2O_2 по формуле: $m_1 = m_0 [KV / (KV_1 + V_2)]$, где m_1 – масса вещества, оставшегося в растворителе 1 после однократного извлечения его растворителем 2; V_1 и V_2 – объем растворителей 1 и 2; m_0 – исходное количество вещества в растворителе 1, и сравнить ее с экспериментально найденными величинами.

Выполнение работы.

Разбавить исходный раствор H_2O_2 в 2, 4, 8 раз. В пронумерованные колбы с притертыми пробками или пробирки с притертыми пробками поместить по 20 мл растворов. Добавить к ним по 20 мл изоамилового спирта и плотно закрыть пробками. Поставить на 20 мин для расслоения жидкостей. Слить нижний (водный) слой, открыв сначала пробку, а затем кран в делительной воронке. Определить концентрацию H_2O_2 в начальных водных растворах, и после экстракции титрованием 0,13 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для титрования отобрать 5 мл раствора H_2O_2 , добавить 5 мл 10% раствора KI и 5 мл 30%-ной H_2SO_4 . Каждый раствор оттитровать 2-3 раза и взять среднее.

Концентрацию раствора в изоамиловом спирте рассчитать по разности концентраций исходных и равновесных водных растворов перекиси.

Концентрацию C_1 равновесного водного раствора H_2O_2 рассчитывают по формуле $C_1 = C_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot V_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot V_1$.

Концентрацию $C_2 = (a_1 - a_2) \cdot C_3 \cdot V$, где a_1 – объем мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование исходного раствора перекиси; a_2 – объем тиосульфата, пошедший на титрование равновесного раствора перекиси.

Результаты опыта оформить в виде таблицы.

Количество израсходованного на титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл						C_1			C_2		
Исходного р-ра			Равновесного			1	2	3	1	2	3
1	2	3	1	2	3						

Опыт №2. Определение степени ассоциации уксусной кислоты в бензоле.

Уксусная кислота в органическом растворителе находится в виде двойных молекул или даже в более высокой степени агрегации за счет водородных связей. В воде уксусная кислота диссоциирует незначительно и ее диссоциацией можно пренебречь. При экстрагировании в бензольном растворе устанавливается равновесие димер-мономер, а между бензольным и водным растворами идет обмен только молекулами мономера. В системе уксусная кислота-бензол-вода отношение равновесных концентраций кислоты в воде и в бензоле C_6H_6 снижается с повышением их концентрации и коэффициент распределения рассчитывают по уравнению $K = C_1^n / C_2$ или $K = C_1 / \sqrt{C_2}$ где n – отношение средних молекулярных весов в первом и во втором растворителе:

$$n = M_1 / M_2$$

Цель опыта:

1. Определить равновесные концентрации уксусной кислоты в воде и бензоле.
2. Рассчитать коэффициент распределения по уравнению $K = C_1 / C_2$, где C_1 и C_2 – равновесные концентрации растворенного вещества в обеих фазах и $K = C_1^n / C_2$ или $K = C_1 / \sqrt{C_2}$.
3. Сделать заключение о состоянии молекул уксусной кислоты в органическом растворителе.
4. Рассчитать процентное содержание кислоты, извлеченной бензолом.

Выполнение работы.

Приготовить три раствора уксусной кислоты 1,5; 1,0; и 0,5 н. в делительной воронке (или пробирки) емкостью 100 мл отобрать по 25 мл каждого раствора. Добавить по 25 мл бензола. Воронки плотно закрыть притертыми пробками и поместить на 30-40 мин в аппарат для расслаивания. Затем слить нижний (водный) слой, открывая сначала пробку, а затем кран. Пипеткой отобрать по 5 мл равновесного водного раствора и оттитровать его 0,5 н раствором NaOH по фенолфталеину.

Пробы из органического слоя отбирать грушей по 5 мл. Добавить по 15-20 мл воды и оттитровать 0,02 н раствором щелочи, встряхивая до появления не исчезающей слабо-розовой окраски. Результаты свести в таблицу по форме:

Номер раств.	Объем щелочи, израсходованного на титрование, мл							$\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_2\text{O}/\sqrt{\text{C}_6\text{H}_6}$
	Водный слой			CH_2O	Бензольный слой				
	1	2	3		1	2	3		

Опыт №3. Изучение процесса экстрагирования.

Цель опыта: Определить количество извлеченного вещества при однократном и многократном извлечении одним и тем же объемом растворителя.

Выполнение работы.

Отмерить по 5 мл 0,05 н раствора йода в бензоле в две делительные воронки на 100 мл. В первую добавить 45 мл, во вторую 15 мл дистиллированной воды. После интенсивного встряхивания в аппарате (30 мин) и расслоения растворов (20 мин) слить водные слои в колбы. Во вторую воронку добавить к оставшемуся бензольному слою еще 15 мл воды. Определить концентрацию равновесных водных и бензольных слоев титрованием 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Бензольный раствор из второй воронки титровать после последнего извлечения. Водные слои из второй воронки после третьего извлечения слить вместе и оттитровать.

По результатам титрования слоев из первой воронки рассчитать коэффициент распределения K по уравнению: $K = C_1 / C_2$. По уравнению $m_1 = m_0 [KV / (KV_1 + V_2)]$, где m_1 – масса вещества, оставшегося в растворителе 1 после однократного извлечения его растворителем 2; V_1 и V_2 – объем растворителей 1 и 2; m_0 – исходное количество вещества в растворителе 1.

Рассчитать количество оставшегося вещества при однократном и многократном извлечении. Сравнить рассчитанные и опытные данные и сделать вывод об оптимальных условиях экстрагирования.

Построение диаграмм кипения, плавления, растворения.

Работа №1. Построение диаграммы плавления бинарной смеси.

Цель работы: построение диаграммы плавления и ее анализ.

Целевые задачи: освоение принципов построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем и их анализа.

Если два твердых вещества смешать друг с другом в определенных пропорциях смесь нагреть до высокой температуры, то, как правило, образуется однородная жидкость (расплав), представляющая собой раствор одного компонента в другом. При охлаждении такого расплава до определенной температуры он начнет кристаллизоваться, поскольку растворимость веществ друг в друге с понижением температуры уменьшается.

При кристаллизации жидких систем могут выделяться как чистые компоненты и образуемые ими химические соединения, так и твердые растворы. В зависимости от того, какая фаза выделяется из раствора, двухкомпонентные системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии могут быть разделены на типы, из которых для изучения лекарственных веществ наиболее важны следующие:

1. Без химических соединений и твердых растворов.
2. С образованием устойчивого химического соединения (плавящегося конгруэнтно).
3. С образованием неустойчивого химического соединения (плавящегося инконгруэнтно).
4. С неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Диаграммы состояния изображают равновесия между всеми фазами, образуемыми компонентами системы при различных концентрациях и температурах и при постоянном давлении.

В случае изображения равновесий между расплавом и твердыми фазами такие диаграммы называются **диаграммами плавления (плавкости)**.

Диаграммы плавления обычно строятся на основе данных термического анализа. Из способов термического анализа рассмотрим построение кривых охлаждения.

Кривые охлаждения строятся на основании эксперимента по охлаждению расплавленных веществ с непрерывным контролем температуры (см. рис. 1).

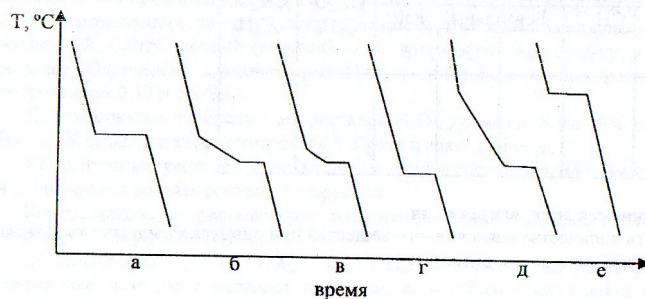


Рис. 1 Кривые охлаждения: а – чистый компонент А; б – 10% компонента В; в – чистый компонент В; г – 20% компонента В; д – 60% компонента В; е – 80% компонента В.

На основе данных, полученных с помощью кривых охлаждения строятся диаграммы плавления в координатах температура – состав:

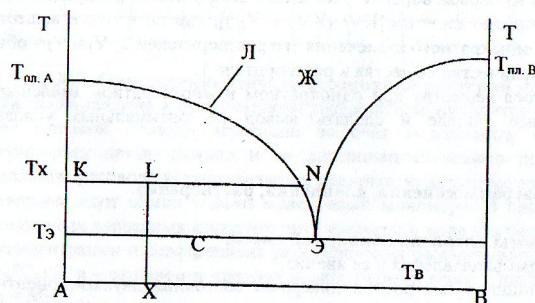


Рис. 2 Диаграмма плавления. Э – эвтектическая точка; Л – линия ликвидуса; Тэ – температура эвтектики; С – линия солидуса; Ж – жидкая фаза; Тв – твердая фаза.

Для построения диаграммы плавкости на нее наносят точки, отвечающие температурам изломов и ступенек на кривых охлаждения смесей с соответствующим составом (в массовых или мольных процентах), которые затем соединяют линиями ликвидуса и солидуса. Область на диаграмме выше ликвидуса отвечает жидким расплавам, область ниже солидуса – твердым кристаллам обоих компонентов (две твердые фазы), области между ликвидусами и солидусом – гетерогенным системам (жидким расплавам, в которые погружены кристаллы одного из компонентов, а именно того, который присутствует в количестве, большем по сравнению с его содержанием в эвтектике). Точка Э на диаграмме плавления, в которой пересекаются ликвидусы и солидус, соответствует эвтектической смеси (или эвтектике). Она представляет собой смесь компонентов с определенным составом, плавящуюся и отвердевающую подобно чистым веществам при постоянной температуре (температуре эвтектики).

Соотношение масс жидкой и твердой фазы в гетерогенной системе можно определить по правилу рычага. Например, для системы с составом X при температуре Тх, если состав выражен в массовых процентах,

$$\frac{\text{Масса жидкой фазы}}{\text{Масса твердой фазы}} = \frac{KL}{LM}$$

(при этом длина отрезка KM пропорциональна общей массе смеси).

В том случае, когда компоненты смеси А и В образуют устойчивое химическое соединение, которое может быть выделено в твердом виде, на диаграмме плавления появляются максимум,

отвечающий составу этого соединения и его температуре плавления. Такие соединения называют конгруэнтно плавящимися (рис. 3). В таких системах имеются две точки эвтектики (Э₁ и Э₂).

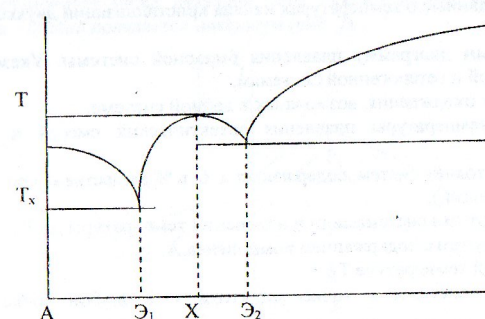


Рис. 3 Состав. X – состав устойчивого химического соединения; Тх – его температура плавления.

Для систем с химическим соединением состав на диаграммах удобнее указывать в мольных процентах (или мольных долях), так как при этом можно легко определить состав соединения. Например, если максимум соответствует составу 50 мольн. % А + 50 мольн. % В, то соединению отвечает формула А · В, а если максимум приходится на состав 25 мольн. % А + 75 мольн. % В, то соединение имеет формулу А · 3В (или АВ₃).

При образовании в системе неустойчивого химического соединения (плавящегося инконгруэнтно) на одном из ликвидусов появляется излом, положение которого отвечает составу этого соединения (рис. 4).

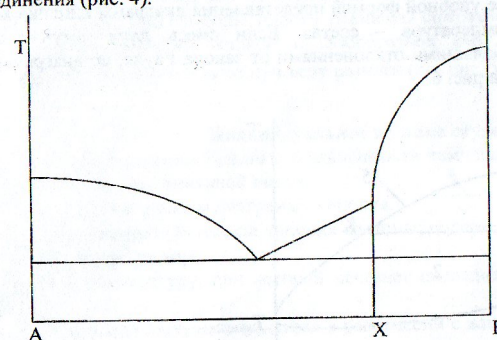


Рис. 4 Состав.

Если компоненты смеси не выделяются из расплава в виде самостоятельной фазы, а образуют смешанные кристаллы неопределенного состава (изморфные смеси или твердые растворы), то диаграммы плавления таких смесей принимают вид (рис. 5).

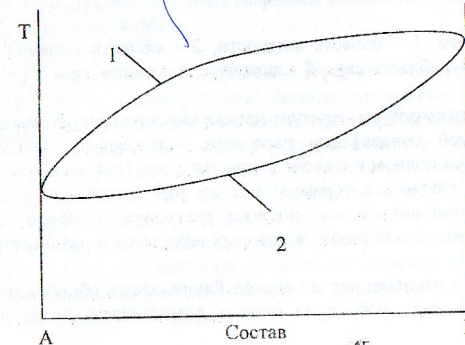


Рис. 5 Состав. 1 – кривая затвердевания расплава; 2 – кривая плавления твердого раствора.

Индивидуальное задание студенту.

1. Получить у преподавателя данные о температурах начала кристаллизации двухкомпонентной системы.
2. Построить по этим данным диаграмму плавления бинарной системы. Указать области, соответствующие жидкой, твердой и гетерогенной системам.
3. Вычертить все типы кривых охлаждения, возможных в данной системе.
4. Определить составы и температуры плавления эвтектических смесей и химических соединений.
5. Определить физическое состояние систем, содержащих а, б, в % вещества А при температуре T_1 (см. таблицу с исходными данными).
6. Показать, что произойдет с этими системами при изменении температуры до T_2 .
7. Определить вариантизм систем с содержанием компонента А: а) 95 мольн. % и б) 5 мольн. % при температуре T_1 .
8. Определить вариантизм системы в точке эвтектики и в любой точке, указанной преподавателем.
9. Определить при какой температуре начнет плавиться смесь, содержащая а% вещества А, и при какой температуре она расплавится полностью.
10. Показать результаты анализа диаграммы плавления преподавателю.
11. сформулировать выводы.

Работа №2. Построение диаграммы кипения бинарной смеси.

Цель работы: построение и анализ диаграммы кипения бинарной смеси.

Целевые задачи: освоение принципа построения диаграмм кипения бинарной смеси; их анализ.

Диаграммы состояния, отражающие равновесие жидких и парообразных фаз, называются **диаграммами кипения**. Наиболее удобной формой представления диаграмм кипения является их изображение в координатах температура – состав. Если смесь двух летучих жидкостей представляет собой раствор с небольшими отклонениями от закона Рауля, ее диаграмма кипения будет иметь вид, изображенный на рис. 6.

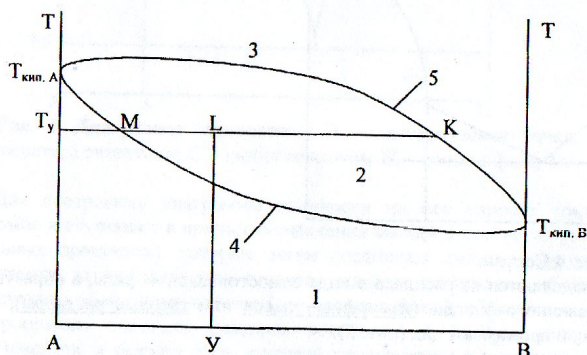


Рис. 6 Состав. Диаграмма кипения: 1 – область жидкости, 2 – область кипящей жидкости, находящейся в равновесии с паром, 3 – область пара, 4 – ликвидус, 5 – линия пара.

Каждая точка линии ликвидуса 4 отвечает температуре начала кипения при нагревании смеси с определенным составом (или полной конденсации пара при охлаждении). Точки линии 5 соответствуют окончанию кипения при полном переходе жидкости в пар (или началу конденсации пара в жидкость при охлаждении). Область диаграммы над линией 5 отвечает парообразным (газообразным) системам, область под линией 4 – жидким раствором. Фазовое поле между линиями 4 и 5 соответствует гетерогенным системам, в которых находятся в равновесии кипящая жидкость и пар.

При значительных положительных отклонениях от закона Рауля, когда общее давление пара над раствором превышает давление пара любого из чистых компонентов, на диаграммах

температура – состав появляется минимум, две ветви ликвидуса сходятся в точке Х с линией пара. При значительных отрицательных отклонениях от закона Рауля, когда общее давление пара над раствором становится ниже давления пара любого из чистых компонентов, на диаграммах температура – состав появляется максимум (рис. 7).

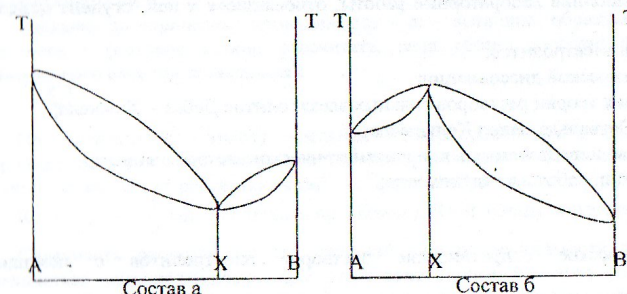


Рис. 7 Диаграммы кипения.

а) положительное отклонение от закона Рауля (минимум температуры кипения)

б) отрицательное отклонение от закона Рауля (максимум температуры кипения)

Растворы, состав которых отвечает этим экстремальным точкам, называются **азеотропными** (нераздельно кипящими или азеотропными) их состав не меняется при кипении, и температура остается постоянной до полного перехода жидкости в пар (или до полной конденсации пара в жидкость при охлаждении). Такие смеси, в отличие от остальных, нельзя разделить перегонкой. Примером азеотропа с минимумом температуры кипения является смесь, содержащая 96% (по объему) этилового спирта и 4% воды, иначе называемая **спиртом – ректификатом!**

Относительное количество жидкой и газообразной фаз для гетерогенной системы при температуре T_y можно рассчитать по **правилу рычага** (см. рис. 5):

$$\frac{\text{Масса жидкости}}{\text{Масса пара}} = \frac{KL}{KM}$$

Индивидуальное задание студенту.

1. Получить у преподавателя данные о зависимости температуры кипения от состава жидкой (Х) и газообразной (У) фаз бинарной смеси.
2. Построить по этим данным диаграмму кипения.
3. Определить температуру начала кипения системы, содержащей «а» мольн. % компонента А, и состав первого пузырька пара.
4. Определить температуру, при которой исчезнет последняя капля жидкости, и состав этой капли.
5. Определить состав пара, находящегося в равновесии с жидкой бинарной системой, кипящей при температуре T_1 .
6. Определить состав и температуру кипения азеотропа.
7. Определить вариантизм системы в азеотропной точке в любой точке, указанной преподавателем.
8. Показать результаты анализа диаграммы кипения преподавателю.
9. Сформулировать выводы.

Тема 6. Кондуктометрия.

Кондуктометрия – совокупность физико-химических методов исследования и анализа различных систем (главным образом водных растворов), основанных на измерении электрической проводимости. Кондуктометрический метод позволяет определить наличие или отсутствие диссоциации исследуемого вещества в растворе (т.е. является оно электролитом или нет), термодинамические характеристики электролитической диссоциации вещества (в частности, энергию диссоциации), растворимость труднорастворимых соединений, степень и константу диссоциации слабых электролитов, константы устойчивости комплексных ионов и др.

Зависимость электрической проводимости растворов от концентрации веществ лежит в основе одного из методов количественного анализа – кондуктометрического титрования.

Кондуктометрический метод имеет большое значение для фармацевтического анализа лекарственных веществ, для описания свойств новых веществ (как синтезированных, так и выделенных из растительного сырья), а также для изучения термодинамики и кинетики биохимических и физиологических процессов, связанных с проницаемостью биологических мембран, со свойствами аминокислот, белков и других, способных к ионизации соединений.

Изучив данную тему и выполнив лабораторные работы, относящиеся к ней, студент должен знать:

- свойства растворов электролитов;
- теорию электролитической диссоциации;
- основные положения теории растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля;
- закон разведения Оствальда, закон Кольрауша;
- расчетные формулы, используемые в кондуктометрическом методе анализа;
- устройство и принцип работы кондуктометра.

Студент должен уметь:

- измерять электрическое сопротивление растворов электролитов с помощью кондуктометра;
- рассчитывать константу ячейки кондуктометра;
- определять удельную и эквивалентную электрические проводимости, степень и константу диссоциации (ионизации) электролитов;
- проводить кондуктометрическое титрование;
- строить и анализировать кривые кондуктометрического титрования.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

- приготовления, разбавления и отмеривания растворов;
- расчета концентрации веществ в растворах;
- титрования;
- табулирования величин, построения и анализа графиков;
- пользования справочной литературой.

Вопросы для самоподготовки.

1. Электрохимия. Основные понятия. Электролитическая диссоциация. Теория растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля. Ионная сила растворов.
2. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель pH как мера активной реакции среды.
3. Активность ионов и ее связь с концентрацией электролита. Коэффициент активности. Константа диссоциации слабых электролитов. Степень диссоциации. Закон разведения Оствальда. Вывод его математического выражения.
4. Удельная и эквивалентная проводимость растворов. Зависимость электропроводности от различных факторов.
5. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.
6. Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации слабых электролитов.
7. Кондуктометрическое титрование.

Теоретическое обоснование темы.

Электрическая проводимость раствора – свойство, характеризующее способность проводить электрический ток. Она зависит от количества и природы ионов, природы растворителя и температуры раствора. Измерение электрической проводимости лежит в основе метода исследования и анализа, называемого **кондуктометрией**. Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

В **прямой кондуктометрии** по электрической проводимости находят степень и константу диссоциации электролитов, константу устойчивости комплексных соединений, произведение растворимости солей и т.д.

При **кондуктометрическом титровании** по изменению электрической проводимости контролируют ход взаимодействия титранта с определяемым веществом и находят эквивалентные точки реакций нейтрализации, осаждения, окисления, восстановления и др.

Электрическую проводимость определяют по сопротивлению, которое измеряют с помощью установки, состоящей из измерительного прибора – кондуктометра и кондуктометрической ячейки.

Растворы электролитов характеризуются удельной и эквивалентной электрическими проводимостями.

Удельная электрическая проводимость – κ – величина, обратная удельному сопротивлению раствора r (которое можно рассчитать, зная общее сопротивление R , длину и площадь поперечного сечения проводника):

$$\kappa = \frac{R \cdot S}{l}$$

По физическому смыслу удельная электропроводимость раствора электролита – это проводимость раствора объемом в 1 м^3 при расстоянии между электродами в 1 м обозначается буквой κ (каппа), ее размерность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или см/м [сименс на метр]

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}; \quad \kappa = \frac{1}{\rho}, \text{ где } l - \text{площадь проволочника, } S - \text{площадь поперечного сечения.}$$

Сравнивать растворы по их удельной электропроводимости трудно, так как они могут отличаться концентрациями. Для этой цели лучше пользоваться величиной эквивалентной (молярной) электропроводимости. Λ_v – проводимость объема раствора, содержащего 1 моль эквивалента исследуемого вещества, и заключенного в объеме между плоскими параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность Λ в системе СИ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, однако пользуются и другой размерностью ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Эквивалентная и удельная электропроводимости связаны между собой уравнением:

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}, \text{ где } 1000 - \text{пересчетный коэффициент из литров в см}^3.$$

Проводимость растворов зависит от концентрации, температуры, природы растворенного вещества и растворителя, вязкости, диэлектрической проницаемости и других факторов. Поэтому для характеристики свойств электролита в данном растворителе в кондуктометрии обычно используют эквивалентную (молярную) электрическую проводимость при бесконечном разведении Λ_∞ .

Она представляет собой предел, к которому стремится Λ с ростом разведения (или с уменьшением концентрации, стремящейся к нулю).

В соответствии с законом Кольрауша Λ_∞ может быть рассчитана, как **сумма ионных электрических проводимостей при бесконечном разведении (или, иначе, подвижностей ионов)**:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_+ + \Lambda_-.$$

Устройство кондуктометра и принцип его действия.

Кондуктометр состоит из измерительного прибора и кондуктометрической ячейки, в которую помещается исследуемый раствор электролита. Ячейка представляет собой стеклянный сосуд с смонтированными в него электродами.

Для высокоточных измерений используются платиновые электроды, покрытые для увеличения поверхности слоем тонкодисперсной платины (платиновой чернью).

Для учебных целей можно использовать электроды из других металлов (инертных по отношению к исследуемому раствору).

Поскольку невозможно изготовить ячейки с одинаковыми характеристиками, для получения сопоставимых результатов надо для каждой ячейки определить поправочный коэффициент (т.н. **константу ячейки**). Константа находится с помощью измерения сопротивления данной ячейки, заполненной эталонным раствором с известной электропроводимостью, обычно $0,02 \text{ М}$ раствором хлорида калия:

$$K_x = R_{\text{КСл}} \cdot \kappa_{\text{КСл}}, \text{ где } \kappa_{\text{КСл}} - \text{удельная проводимость раствора КСл при температуре опыта.}$$

В основе конструкции кондуктометра лежит схема четырехплечного уравновешенного моста (мост Уитстона) изображенная на рис. 1.

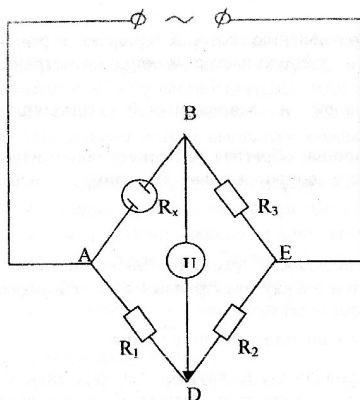


Рис. 1. Мост Уитстона

Сопротивление отрезков AB, BE, AD и DE соответственно равны R_4 , R_3 , R_1 , R_2 . Если к точкам В и D подключить нульиндикатор (гальванометр) U, то в том случае, когда падения напряжения на участках AB и AD и, соответственно, BE и DE будут одинаковы, он покажет отсутствие тока. При этом будет иметь место соотношение:

$$R_4/R_3 = R_1/R_2,$$

называемое уравнением баланса моста.

Сопротивления R_1 и R_2 выбираются таким образом, чтобы они были одного порядка с измеряемым сопротивлением, а в качестве R_3 берут магазин сопротивлений и реохорд. Если известны сопротивления R_1 , R_2 , R_3 , то можно определить и исследуемое сопротивление R_4 .

Лабораторная работа.

Опыт №1. Определение константы и степени диссоциации (ионизации) слабых электролитов водных растворах.

Цель опыта: определение степени и константы диссоциации (ионизации) слабых электролитов кондуктометрическим методом.

Целевые задачи: 1) освоение кондуктометрического метода; расчет константы ячейки (емкости сопротивления); 2) определение удельной «эквивалентной проводимости, степени» константы ионизации растворов электролитов.

Оснащение рабочего места.

1. Кондуктометр.
2. Ячейка для измерения электропроводности.
3. Мерные цилиндры на 50 мл.
4. Колбы или стаканы на 50 мл.
5. Бюретки, для титрования.
6. Термометр.
7. 0,02М раствора хлорида калия.
8. Растворы слабых электролитов.

Порядок выполнения работы:

1. Проверить оснащение рабочего места. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.
2. Приготовить методом разбавления вдвое растворы слабого электролита (по указанию преподавателя).

Для этого, например, отмерить в 4 колбы (пронумерованные, от №1 до №4) по 30 мл дистиллированной воды. Добавить в 4-ую колбу 30 мл исходного раствора электролита. После тщательного перемешивания перенести последовательно по 30 мл раствора из 4-й колбы в 3-ю, из 3-й во 2-ю, из 2-й в 1-ю. В колбу №5 отмерить 30 мл исходного раствора электролита.

3. Подготовить к работе кондуктометр, для чего не менее 3 раз промыть дистиллированной водой ячейку кондуктометра; подключить ее к клеммам «датчик», установить ручку

«термокомпенсация» в положение, соответствующее температуре опыта; включить прибор в сеть в соответствии с описанием и инструкцией.

4. Для определения константы ячейки $K_{\text{я}}$ поместить в ячейку эталонный 0,02М раствор хлорида калия и измерить его сопротивление $R_{\text{КС}}$.

5. Рассчитать константу ячейки: $K_{\text{я}} = R_{\text{КС}} \cdot \kappa_{\text{КС}}$.

Значение $\kappa_{\text{КС}}$ соответствует температуре опыта, взять из справочной таблицы:

T, °C	κ , ом ⁻¹ см ⁻¹	T, °C	κ , ом ⁻¹ см ⁻¹
15	0,002243	21	0,002553
16	0,002294	22	0,002606
17	0,002345	23	0,002659
18	0,002397	24	0,002712
19	0,002449	25	0,002765
20	0,002501		

6. Измерить сопротивление каждого из 5 растворов слабого электролита, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. Результаты показать преподавателю и занести в таблицу экспериментальных данных.

Исследуемый электролит					Температура, T - °C			
№	C моль/л	R ом	κ ом ⁻¹ см ⁻¹	λ ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	λ_{∞} ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	α	K	K _{средн}

7. Выключить прибор, привести в порядок рабочее место и сдать его дежурному.

Внимание! Все последующие расчеты проводить с точностью до 4-х знаков после запятой.

8. Рассчитать молярные электрические проводимости исследуемых растворов:

$$\kappa_j = K_{\text{я}} \cdot R_j$$

9. Рассчитать молярные электрические проводимости исследуемых растворов:

$$\lambda_{\text{в}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_j} = \frac{1000 \cdot (\kappa_{\text{р-р}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{C_j},$$

где $\kappa_{\text{р-р}}$ — удельная электропроводность исследуемого раствора (мСм/см²), C_j — молярная концентрация эквивалента электролита (моль/л) в ионном растворе, $\lambda_{\text{в}}$ — молярная электропроводность раствора мСм · см²/моль, $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ — удельная электропроводность воды, мСм/см.

10. Интерполяцией к температуре опыта рассчитать подвижности ионов (λ_i и λ_{∞}), на которые диссоциирует исследуемый электролит. С их помощью по закону Колляуша вычислить молярную электрическую проводимость исследуемого электролита при бесконечном разведении (ом⁻¹ см² моль⁻¹):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_i + \lambda_{\infty}$$

Значения λ_i и λ_{∞} (ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹) при различных температурах			при различных температурах	
Катион	18 °C	25 °C	Анион	18 °C 25 °C
H ⁺	315,0	349,8	ОН ⁻	171,0 198,3
Na ⁺	42,8	50,1	CH ₃ COO ⁻	34,0 40,9
K ⁺	63,9	73,5	C ₆ H ₅ COO ⁻	26,1 32,3
NH ₄ ⁺	63,9	73,5	HCOO ⁻	47,0 54,6

11. Рассчитать степень диссоциации (ионизации) электролита в каждом растворе:

$$\alpha = \lambda_{\text{в}} / \lambda_{\infty}$$

12. Рассчитать значения констант диссоциации по закону разведения Оствальда: $K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$ и вычислить среднее значение константы (для кислоты K_a , для основания K_b). Данные занести в таблицу.

13. Сравнить найденное значение константы со справочным.

14. Сформулировать выводы.

Опыт №2. Определение растворимости и произведения растворимости трудно растворимой соли.

Цель работы: определение растворимости и произведения растворимости трудно растворимой соли кондуктометрическим методом.

Целевые задачи: выяснение прикладных возможностей кондуктометрии; закрепление навыка пользования кондуктометром.

По значению удельной электрической проводимости насыщенного раствора трудно растворимой соли можно рассчитать ее концентрацию и, следовательно, вычислить растворимость и произведение растворимости.

Так как в насыщенном растворе трудно растворимой соли концентрация очень мала, его эквивалентная проводимость практически совпадают с λ_{∞} . Поэтому для данного случая можно принять:

$$C = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda_{\infty}} \quad (1)$$

Поскольку для бинарного электролита λ_{∞} равна сумме подвижностей ионов (закон Кольрауша), ее можно рассчитать с помощью справочных данных.

Ввиду малой удельной проводимости раствора в расчетное уравнение следует ввести поправку на проводимость воды. При этом получаем окончательное уравнение:

$$C = \frac{1000 (\kappa - \kappa_{H_2O})}{\lambda_{\infty}}$$

Примечание. Для прецизионных измерений используется бидистиллят, κ которого не должна превышать $210^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ такая вода получается и хранится в посуде из кварца или стекла марки «пирекс».

Если C – концентрация насыщенного раствора бинарного электролита, то его произведение растворимости будет равно:

$$IP = C^2 \quad (2)$$

Необходимые приборы и реактивы.

1. Кондуктометр.
2. Термометр.
3. Водяная баня.
4. Ячейка для определения электропроводности.
5. Растворы малорастворимых солей.

Проведение опыта.

1. Проверить оснащение рабочего места. Измерить и записать температуру, при которой проводится опыт.
2. Получить у преподавателя насыщенный раствор трудно растворимой соли.
3. Собрать кондуктометрическую установку. Ячейку промыть дистиллированной водой (не менее 3 раз) и измерить сопротивление дистиллированной воды. Рассчитать удельную электрическую проводимость воды. Результат занести в таблицу экспериментальных данных.
4. Залить в ячейку эталонный раствор KCl и измерить его сопротивление для расчета константы ячейки.
5. Вновь промыть не менее 5 раз ячейку дистиллированной водой. Заполнить ячейку исследуемым раствором соли. Измерить его сопротивление и рассчитать удельную проводимость.
6. Пользуясь справочными таблицами, рассчитать по закону Кольрауша эквивалентную электрическую проводимость соли при бесконечном разведении.
7. С помощью уравнений (1) и (2) рассчитать концентрацию насыщенного раствора соли (моль/л) и ее произведение растворимости.
8. Считая, что из-за малой концентрации раствора его плотность близка к плотности воды, и, следовательно, молярная концентрация приблизительно равна моляльности, вычислить растворимость (P) соли в г на 100г воды:

$$P = \frac{C \cdot M}{10}$$

где, M – молярная масса соли (г/моль); 10 – пересчетный коэффициент для перехода от 1000 к 100г воды.

9. Результаты сверить у преподавателя и занести в таблицу. Сравнить полученное значение со справочным.

Малорастворимая соль _____	Температура $T =$ _____ °C
Молярная масса $M =$ _____	
Константа ячейки $K_{\kappa} =$ _____	см ⁻¹
Сопротивление, Ом	Дистиллированной воды $R_{H_2O} =$ _____
	Исследуемого раствора $R =$ _____
Удельная электрическая проводимость, ом ⁻¹ см ⁻¹	Дистиллированной воды $\kappa_{H_2O} =$ _____
	Исследуемого раствора $\kappa =$ _____

Концентрация насыщенного раствора $C =$ _____ моль/л

Произведение растворимости $IP =$ _____

Растворимость $P =$ _____ г/100г воды

10. Сформулировать выводы.

Решение типовых задач.

Задача №1. Рассчитайте удельную электрическую проводимость 0,16 М раствора пропионовой кислоты при $t = 25$ °C ($K_a(C_2H_3COOH) = 1,34 \cdot 10^{-5}$).

Решение.

1. Определяем степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{K_a / C} = \sqrt{1,34 \cdot 10^{-5} / 0,16} = 0,00915$$

2. Определяем предельную молярную электрическую проводимость C_2H_3COOH по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty}^{C_2H_3COOH} = \lambda_{\infty}^{H^+} + \lambda_{\infty}^{C_2H_3COO^-}$$

$$\lambda_{\infty}^{C_2H_3COOH} = (349,8 + 35,8) \cdot 10^{-4} = 385,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

3. Определяем молярную электрическую проводимость раствора C_2H_3COOH :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; \lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty} = 0,00915 \cdot 385,6 \cdot 10^{-4} = 3,528 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

4. Определяем удельную электрическую проводимость раствора C_2H_3COOH :

$$\kappa(C_2H_3COOH) = \frac{\lambda}{C \cdot 1000};$$

$$\kappa_{C_2H_3COOH} = \lambda \cdot C \cdot 1000 = 3,528 \cdot 10^{-4} \cdot 0,16 \cdot 1000 = 5,65 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$$

Задача №2. Удельная электрическая проводимость 0,175 М раствора аммиака равна $0,476 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Подвижность ионов NH_4^+ и OH^- при 25 °C соответственно равны $73,5$ и $198,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать молярную проводимость, степень и константу ионизации аммиака pK_b , концентрацию ионов водорода в растворе и его pH.

Решение.

Удельная κ и молярная λ электрические проводимости связаны между собой соотношением $\lambda = \kappa / C$, где C – концентрация в моль/л.

Рассчитываем λ :

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} = 2,72 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Степень ионизации вычисляется с помощью уравнения: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$, где λ_{∞} – молярная (эквивалентная) проводимость при бесконечном разведении, которую определяют по закону Кольрауша: $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-$ (где λ_{∞}^+ и λ_{∞}^- – подвижности ионов).

$$\lambda_{\infty} = 73,5 + 198,3 = 271,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\text{отсюда: } \alpha = 2,72 / 271,8 = 0,01.$$

В соответствии с законом разведения Оствальда:

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

где K – константа ионизации электролита (в данном случае $K = K_b$ аммиака); C – концентрация в моль/л,

$$K_b = \frac{(0,01)^2 \cdot 0,175}{1 - 0,01} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Отсюда $pK_b = -\lg K_b = 4,752$

Концентрация ионов OH^- в растворе будет равна αC :

$$C_{\text{OH}^-} = 0,01 \cdot 0,175 = 0,00175 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Отсюда } \text{pOH} = -\lg 0,00175 = 2,76;$$

$$\text{pH} = 14 - 2,76 = 11,24.$$

Ответ: молярная проводимость раствора аммиака равна

$2,72 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; степень диссоциации $\alpha = 0,01$; $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$ и pH раствора равен 11,24.

Задача №3. Определить pH желудочного сока человека, если молярная электрическая проводимость его при 37°C равна $370 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($370 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$), а удельное сопротивление $0,9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Решение.

1. Определяем κ желудочного сока:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,9} = 1,11 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

2. Определяем молярную концентрацию HCl в желудочном соке:

$$\lambda_{\text{жел. сока}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda} = \frac{1,11}{370 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} = 0,03 \text{ моль/л.}$$

3. Определяем pH желудочного сока:

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

$[\text{H}^+] = C(\text{HCl})$, так как соляная кислота сильный электролит, поэтому $\text{pH} = -\lg C(\text{HCl}) = -\lg 0,03 = 1,52$

Ответ: pH желудочного сока равен 1,52

Задачи для самостоятельного решения.

Задача №1. Молярная электрическая проводимость раствора муравьиной кислоты при 25°C и разведении 1024 л/моль равна $143,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, а при бесконечном разведении – $406,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определите константу ионизации кислоты и pH раствора.
(Ответ: $\text{pH} = 3,47$; $K_a = 1,89 \cdot 10^{-4}$).

Задача №2. Определите относительное изменение, концентрации минеральных солей в моче при заболевании почек, если удельная электрическая проводимость мочи человека изменяется от $1,08 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,12 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а соотношение молярных электрических проводимостей $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0,6$

(Ответ: $\frac{C_1}{C_2} = 1,607$).

Задача №3. Вычислите степень и константу диссоциации масляной кислоты, если удельная электрическая проводимость раствора масляной кислоты с концентрацией $0,0156 \text{ моль/л}$ равна $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

(Ответ: $\alpha \text{ C}_3\text{H}_7\text{COOH} = 0,0316$, $K_a(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 1,61 \cdot 10^{-5}$).

Задача №4. Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении пикрата калия при 25°C равна $1,0397 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Подвижность иона калия $0,7358 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать подвижность пикрата – иона. Какова будет эквивалентная проводимость раствора при степени диссоциации пикрата калия, равной 0,2?

(Ответ: $0,3039 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $0,2079 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Список литературы по теме занятия.

1. Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого. СПб. Химиздат. 2005
2. Мумкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. Издательство Дол ГЭОТАР. Мед. М. 2001
3. Литвинова Т.Н. Задачи по общей химии. Ростов-на-Дону. Феникс. 2001.

Тема №7. Потенциометрия.

Актуальность темы: Потенциометрия, как и кондуктометрия, полярография, – один из электрохимических методов анализа, которые широко применяются в медико-биологических исследованиях.

В отличие от кондуктометрических определений потенциометрическим определениям не мешает присутствие в растворах электролитов. Измеряемая ЭДС не обладает тем свойством аддитивности, которое присуще электрической проводимости.

Потенциометрия, основанная на измерении электродвижущих сил (ЭДС) специально подобранной электродной парой (гальванический элемент), имеет огромные преимущества перед визуальными индикаторными методами, поскольку обладает высокой точностью, высокой чувствительностью, позволяет анализировать растворы с низкой концентрацией, мутные, окрашенные, гелеобразные, водные и неводные, двух- и многокомпонентные растворы. Имеется возможность автоматизации анализа, что облегчает контроль за ходом технологических процессов в медицинской и химико-фармацевтической промышленности.

Цель занятия:

Студент должен ЗНАТЬ:

- механизм возникновения и значение электродвижущих сил и электродных потенциалов;
- термодинамику электродных процессов;
- типы гальванических элементов и электродов (полуэлементов);
- теоретические основы потенциометрических определений и возможности их практического применения;
- устройство электродов 1-го и 2-го рода;
- уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванических элементов и электродных потенциалов.

УМЕТЬ:

- использовать справочные данные для подбора электродов, соответствующих целям исследования;
- прогнозировать характер влияния различных факторов на величину потенциала электрода и ЭДС элемента;
- рассчитывать заданные величины пользуясь уравнением Нернста;
- рассчитывать максимальную работу и константы равновесия электрохимических процессов.

Студент должен приобрести или закрепить навыки:

- работы с pH – метром;
- приготовления и отмеривания растворов;
- титрования;
- табулирования величин, построения и анализа графиков.

Вопросы для самоподготовки.

1. Химические источники тока (гальванические элементы), их виды.
2. Электроды, полуэлементы, цепи. Электродвижущая сила (ЭДС), ее связь с энергией Гиббса протекающей в элементе реакции.
3. Электродные потенциалы. Контактный и диффузионный потенциалы и способы сведения их к минимуму.
4. Уравнение Нернста для расчета электродных потенциалов и для расчета ЭДС.
5. Элемент Якоби-Даниэля и другие гальванические элементы. Чем химические элементы отличаются от концентрационных?
6. Используя принятые условные обозначения запишите схемы:
 - полуэлемента, состоящего из серебряного электрода, опущенного в раствор нитрата серебра;
 - гальванического элемента, состоящего из медного и цинкового электродов.
7. Укажите характер связи максимальной полезной работы химической реакции с ЭДС гальванического элемента. Запишите формулы, позволяющие по значению ЭДС рассчитать термодинамические функции ΔG , ΔS , ΔH и константу равновесия реакции.
8. Охарактеризуйте, связь между рядом напряжений металлов и значениями ϕ^0 по водородной шкале. Как используется ряд напряжений для прогнозирования направления окислительно – восстановительных реакций?
9. Запишите выражение для расчета стандартной ЭДС гальванического элемента (E^0) равна нулю?
10. Обратимые электроды 1-го рода. Формула записи, электродная полуреакция. Примеры. Водородный электрод, его применение в качестве стандартного.

11. Обратимые электроды 2-го рода. Формула записи, электродная полуреакция. Хлоридсеребряный и каломельный электроды (устройство и применение). Принципиальное устройство рН – метра. Потенциометрическое определение рН.

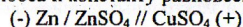
12. Ионоселективные электроды. Стекланный электрод (устройство и применение). Принципиальное устройство рН – метра. Потенциометрическое определение рН.

13. Концентрационные гальванические элементы и их применение для определения растворимости труднорастворимых солей.

14. Окислительно – восстановительные электроды и гальванические элементы. Применение их для расчета констант равновесия окислительно – восстановительных реакций.

Решение типовых задач.

Задача №1. Рассчитать электродные потенциалы, электродвижущую силу, изменение энергии Гиббса и константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе.



$$C=0,5 \text{ м} \quad C=1 \text{ м}$$

при замыкании цепи. Указать катод и анод. $T = 25^\circ \text{C}$.

Решение.

$$\text{Потенциалы электродов } E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \text{Me}^{n+} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \ln a \text{Me}^{n+},$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал;

$a \text{Me}^{n+}$ – активность ионов, участвующих в электродной реакции.

Коэффициент активности γ и стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ возьмем в справочнике:

$$a \text{Cu}^{2+} = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,043 \cdot 1 = 0,043 \text{ моль/л};$$

$$a \text{Zn}^{2+} = \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,063 \cdot 0,5 = 0,0315 \text{ моль/л};$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}; \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

Подставляем данные:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,037 + \frac{0,059}{2} \lg 0,043 = +0,297 \text{ В (E}_+);$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0315 = -0,807 \text{ В (E}_-).$$

ЭДС элемента равна разности потенциалов более положительного и более отрицательного электродов:

$$E = E_+ - E_-;$$

то есть в данном случае:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,297 - (-0,807) = 1,104 \text{ В}.$$

В гальваническом элементе катод заряжен положительно, а анод – отрицательно, значит, катодом является медный электрод, а анодом – цинковый. На катоде при замыкании цепи идет реакция восстановления меди, на аноде – реакция окисления цинка.

Зная ЭДС, можно рассчитать изменение энергии Гиббса в ходе реакции:

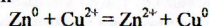
$$\Delta G^0 = -nFE, \text{ где } n - \text{число электронов, участвующих в реакции,}$$

F – число Фарадея.

Подставляем значения:

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 1,104 = -212300 \text{ Дж/моль}.$$

Так как $\Delta G^0 < 0$, равновесие в реакции



будет смещено вправо. По величине ΔG^0 можно вычислить константу равновесия реакции (так как в реакции не участвует газообразные вещества, то $K_p = K_c$):

$$\ln K_p = \ln K_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{-212300}{8,314 \cdot 298} = 85,6887.$$

$$\text{Отсюда } K_p = K_c = e^{85,6887} = 1,64 \cdot 10^{37}$$

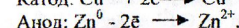
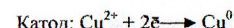
Задача №2. Составьте схему гальванического элемента из медного и цинкового электродов, погруженных в 1м раствора солей этих металлов. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Напишите уравнения электродных процессов. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001м раствора солей?

Решение.

Запишем табличные значения стандартного электродного потенциала меди:

$$\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,35 \text{ В} \text{ и цинка } \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}.$$

Так как $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$, то на медном электроде идет процесс восстановления – это катод, а на цинковом процесс окисления – это анод.



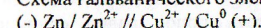
При работе такого элемента протекает реакция $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$.

ЭДС медно-цинкового гальванического элемента определим по формуле:

$$E^0 = \phi_{\text{катод}}^0 - \phi_{\text{анод}}^0$$

$$E^0 = 0,35 - (-0,76) = 1,11 \text{ В}.$$

Схема гальванического элемента:



Рассчитаем равновесный потенциал электродов при условиях, отличных от стандартных, по уравнению:

$$\phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \text{Me}^{n+},$$

где n – степень окисления металла,

a – активная концентрация, моль/л.

$a = \gamma \cdot c(x)$, γ – коэффициент активности.

$$\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,35 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,2615 \text{ В};$$

$$\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,8485 \text{ В}.$$

$$E = 0,2615 - (-0,8485) = 1,1 \text{ В}$$

Ответ: ЭДС не изменится.

Задача №3. Для измерения рН сока поджелудочной железы была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного (насыщенного) электродов. Измеренная при 30°C ЭДС составила 707 мВ. Вычислите рН сока поджелудочной железы и приведите схему гальванической цепи.

Решение.

1) По справочнику определяем потенциал каломельного (насыщенного) электрода при $t = 30^\circ \text{C}$: $\phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{нас.})/\text{Hg}} = 0,241 \text{ В}.$

2) Вычисляем потенциал водородного электрода из уравнения:

$E = \phi_{\text{калом.}} - \phi_{\text{водород.}}$ так как потенциал водородного всегда отрицательный и меньше каломельного, $\phi_{\text{водород.}} = \phi_{\text{калом.}} - E;$

$$\phi_{\text{водород.}} = 0,241 - 0,707 = -0,466 \text{ В}.$$

$$3) \text{ Из уравнения } \phi_{\text{водород.}} = \phi^0 + \frac{2,3RT}{2F} \ln a^2 (\text{H}^+)$$

$$\phi_{\text{водород.}} = \frac{2,3RT}{F} \text{ рН};$$

$$\text{рН} = \frac{\phi_{\text{водород.}}}{\frac{0,06}{0,06}} = -\frac{-0,466}{0,06} = 7,77$$

4) Запишем схему гальванической цепи:

$\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{сок поджелудочной железы} // \text{KCl}(\text{нас.}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}.$

Ответ: рН сока поджелудочной железы равен 7,77 (в норме).

Задача №4. ЭДС элемента, составленного из водородного и нормального хлорсеребряного электродов, при 25°C равна 0,300 В. Рассчитать рН раствора, с которым контактирует водородный электрод и активность ионов водорода в нем.

Решение.

Поскольку потенциал хлоридсеребряного электрода $E_{\text{хсб}}$ равен +0,222 В, а потенциал водородного электрода $E_{\text{в}}$ близок нулю и $E = E_+ - E_-$, можно записать:

$$E = E_{\text{хсб}} - E_{\text{в}}.$$

Помня, что $E_{\text{в}}^0 = 0$ и значит $E_{\text{в}} = 0,059 \lg a \text{H}^+ = -0,059 \text{ рН}$, получаем $E = E_{\text{хсб}} + 0,059 \text{ рН}$

$$\text{Откуда } \text{рН} = \frac{E - E_{\text{хсб}}}{0,059} = \frac{0,300 - 0,222}{0,059} = 1,32 \text{ и } a \text{H}^+ = 10^{-\text{рН}} = 10^{-1,32} = 0,0479 \text{ моль/л}.$$

Задачи для самостоятельного решения.

Задача №1. ЭДС элемента, состоящего из водородного и нормального каломельного электродов, погруженных в исследуемый раствор, при 298 К равна 0,664 В. Рассчитать рН и активность ионов водорода в растворе.

Ответ: рН 6,50; $[\text{H}^+] = 3,16 \cdot 10^{-7}$

Задача №2. Рассчитать ЭДС гальванического элемента $Zn / Zn^{2+} = 0,0004 // Cd^{2+} = 0,2 / Cd$ и изменение энергии Гиббса протекающей в нем при 25 °С реакции $Zn^0 + Cd^{2+} = Zn^{2+} + Cd^0$, если стандартные электродные потенциалы соответственно равны: $E^0 Zn^{2+} / Zn = -0,763$ В и $E^0 Cd^{2+} / Cd = -0,403$ В.

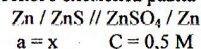
Ответ: ЭДС = 0,4398 В., $G = 84,88$ кДж/моль.

Задача №3. Рассчитать ΔG^0 реакции $Mg^0 + 2Ag^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2Ag^0$, протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях (активность ионов равно единице). Стандартные электродные потенциалы: $E^0 Mg / Mg^{2+} = -2,37$ В, $E^0 Ag / Ag^+ = 0,799$ В.

Указать, пойдет ли реакция в данных условиях в прямом направлении.

Ответ: $\Delta G^0 = -611,6$ кДж/моль; реакция может идти самопроизвольно, так как $\Delta G^0 < 0$.

Задача №4. Рассчитать растворимость и произведение растворимости сульфида цинка при 25 °С. ЭДС концентрационного гальванического элемента равна 0,276 В ($\gamma_{ZnSO_4} = 0,063$).



Ответ: $P = 1,39 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $IP = 1,93 \cdot 10^{-22}$.

Ситуационные задачи.

Задача №1. Фенобарбитал (люминал) – средство с успокаивающим, снотворным и противосудорожным действием. Рассчитайте содержание его (масс. доли, %), в образце, если на потенциометрическое титрование 0,20 г фенобарбитала затрачено 8,41 см³ стандартного раствора КОН с концентрацией 0,1 моль/мл. Молярная масса фенобарбитала 232 г/моль.

Задача №2. Сопротивление желудочного сока, измеренное в ячейке с константой 50 м⁻¹, оказалось равным 45,0 Ом. Нормальной, пониженной или повышенной является кислотность желудочного сока, если в норме α (желуд. сока) = (1,0 ÷ 1,2) См · м⁻¹.

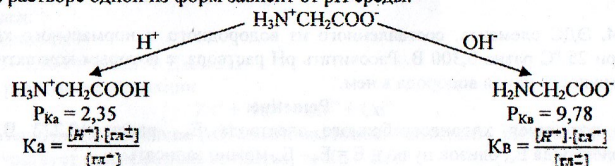
Ответ: ($\alpha = 1,11$ См · м⁻¹, кислотность в норме).

Задача №3. Как изменится редокс-потенциал системы метгемоглобин – гемоглобин в результате тяжелого отравления, если известно, что в норме в окисленной форме находится примерно 2% всего гемоглобина, а при отравлении этот показатель может повыситься до 70%?

При расчете примете температуру равной 37 °С.

Лабораторно – практическая часть. Потенциометрическое титрование.

Глицин – простейшая аминокислота (аминэтановая или аминоксусная кислота). В зависимости от pH среды может находиться в форме катиона $H_3N^+CH_2COOH$ (глицин⁺), аниона $H_2NCH_2COO^-$ (глицин⁻) или двухзарядного биполярного иона $H_3N^+CH_2COO^-$ (цвиттериона глицин[±]). Преобладание в растворе одной из форм зависит от pH среды.



Количественное соотношение рассчитывают пользуясь уравнениями Гендерсона – Гассельбаха:

$$pH = P_{Ka} + \lg \frac{[CH_2COO^-]}{[CH_2COOH]}$$

$$pH = P_{Kb} + \lg \frac{[CH_2COO^-]}{[CH_2COOH]}$$

В качестве индикаторных электродов при титровании глицина используют стеклянные, потенциал которых зависит от pH среды.

Цель работы:

Студент должен ЗНАТЬ:

- сущность потенциометрического титрования как метода анализа, его достоинства и недостатки;

- возможности применения метода для решения задач практической фармации и медицины.

УМЕТЬ:

- выбрать пары электродов для проведения различных видов потенциометрического титрования;
- проводить потенциометрическое титрование;
- представлять результаты эксперимента в виде кривых потенциометрического титрования и определять точку эквивалентности и значения рК слабых электролитов.

Ход работы:

В стаканчик с 20 мл 0,01 м раствора глицина (такая концентрация соответствует изoeлектрическому состоянию глицина) опустите стеклянный и хлорсеребряный электроды и с помощью ионметра определите pH, который является ИЭТ глицина.

Затем оттитруйте раствор глицина 0,1 м раствором соляной кислоты, добавляя его из бюретки отдельными порциями (см. таблицу) и измеряя pH после каждого прибавления титрующего реагента.

Точно также другую порцию глицина в чистом стаканчике оттитруйте 0,1 м раствором гидроксида натрия.

Результаты занесите в таблицу №1.

Таблица №1.

Результаты потенциометрического титрования глицина.

Объем 0,1 м раствора HCl, мл	pH	Объем 0,1 м раствора NaOH, мл	pH
0		0	
0,1		0,1	
0,1		0,1	
0,1		0,1	
0,3		0,3	
0,3		0,3	
0,5		0,5	
0,5		0,5	
1,0		1,0	
1,0		1,0	

На основании полученных результатов постройте на миллиметровой бумаге кривую титрования глицина.

По кривой определите:

- значение P_{Ka} и P_{Kb} глицина;
- зоны буферного действия.

Укажите составы буферных систем.

Рассчитайте концентрацию ионов водорода в ИЭТ глицина и значения констант диссоциации K_a и K_b .

Вопросы к защите лабораторной работы.

1. Охарактеризуйте суть потенциометрического титрования.
2. Запишите координаты, в которых строят кривые потенциометрического титрования. Чем обуславливается выбор координат?
3. Назовите пары электродов с помощью которых можно провести потенциометрическое титрование, основанное на реакциях:
 - а) нейтрализации;
 - б) окисления – восстановления;
 - в) осаждения.
4. Приведите примеры такого титрования.
5. Укажите особенности и преимущества потенциометрического титрования.
6. Охарактеризуйте белки как полимерные амфолиты, назовите кислотные и основные функциональные группы белков.
7. Дайте определение понятиям «изоэлектрическое состояние», «изоэлектрическая точка» амфолита применительно к белкам.

7. Начертите кривую потенциметрического титрования полиамфолита в координатах объем титранта – водородный показатель среды и поясните методику определения рК функциональных групп.

8. На примере простейшей аминокислоты глицина (аминоуксусная кислота) запишите выражения констант ионизации основной и кислотной функциональных групп.

Примечание.

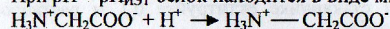
Потенциметрическое титрование белков.

Белки – полимеры аминокислот – являются полиэлектролитами.

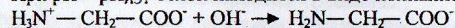
У макромолекул белка много диссоциирующих кислотных ($-\text{COOH}$; NH_3) и основных (NH_2 ; COO^-) групп с различными значениями рК.

Каждый белок характеризуется определенным значением $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$, при котором он находится в виде нейтральных частиц – многозарядных бинарных ионов (цвиттерионов) – частиц с результирующим зарядом, равным нулю. Положение изoelectricной точки (ИЭТ) у разных белков колеблется в широком диапазоне рН и зависит от преобладания в молекуле белка остатков моноаминодикарбоновых кислот или диаминомонокрбоновых кислот.

При $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ белок находится в виде многозарядных катионов:



При $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ белок находится в виде полианионов:



Белковые анионы крови, являясь сильными сопряженными основаниями, связывают ионы водорода и играют поэтому существенную роль в буферном действии крови.

Преобладание в растворе одной из форм (катион, анион или цвиттерион) зависит от рН среды.

Количественное соотношение различных форм рассчитывают, используя уравнение Гендерсона – Гассельбаха для буферных систем:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{гл}^-]}{[\text{гл}^+]} \quad \text{pK}_{a_{\text{глин}}} = 2,35$$

$$\text{pH} = \text{pK}_b + \lg \frac{[\text{гл}^+]}{[\text{гл}^-]} \quad \text{pK}_{b_{\text{глин}}} = 9,78$$

Соотношение различных форм глицина при разных значениях рН можно определить также по точкам кривой титрования:

V_{NaOH} , мл

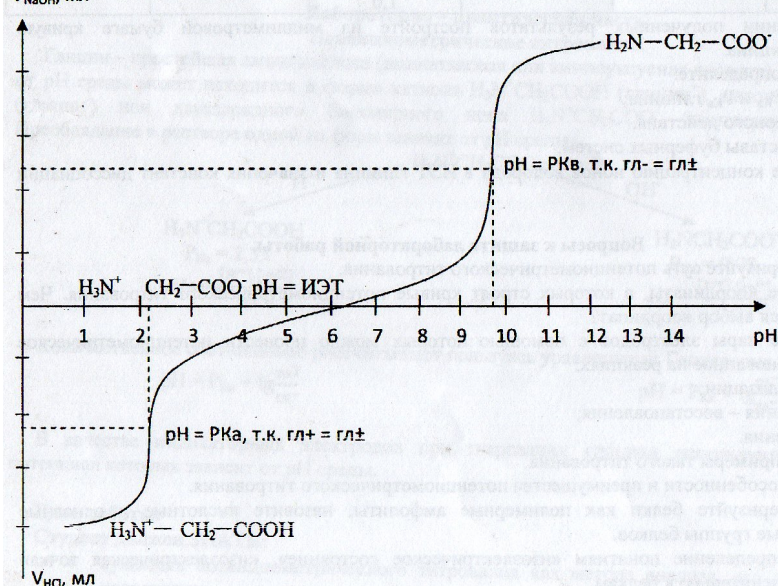


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования глицина.

Рекомендуемая литература:

1. Мушкваров Н.Н., Физическая и коллоидная химия. - М.: «ГЭОТАР-МЕД», 2001.
2. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд С.А. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М.: «Высшая школа», 2002.
3. Олишвец Л.И., Тимофеева Л.П., Кузнецова О.Г. Методическое пособие по физической химии. - Томск, СибГМУ, 2004.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. ООО ТИД «Альянс», 2004.