

# ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией профессора В. А. ПОПКОВА

*Рекомендовано*

*Учебно-методическим объединением по медицинскому  
и фармацевтическому образованию вузов России  
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся  
по специальности 040400 «Стоматология»*

УДК 54(075.8)  
ББК 28.072я73  
П691

Рецензенты:

зав. кафедрой общей и биоорганической химии  
Московского государственного медико-стоматологического университета,  
д-р фармац. наук, профессор *А. С. Берлянд*;  
профессор химического факультета Московского государственного  
университета им. М. В. Ломоносова, д-р хим. наук *Н. В. Зык*

**Практикум** по общей и биоорганической химии: Учеб.  
П691 пособие для студ. высш. учеб. заведений / И. Н. Аверцева,  
О. В. Нестерова, В. А. Попков и др.; Под ред. В. А. Попкова. —  
М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 240 с.  
ISBN 5-7695-2238-0

Представлены практические задания по общей и биоорганической химии. Подробно описана методика выполнения лабораторных работ, физико-химические принципы проведения эксперимента. Изложен теоретический материал для самостоятельной подготовки к практическому занятию, даны контрольные вопросы и расчетные задания. Приведены справочные данные о свойствах важнейших неорганических и органических соединений.

Для студентов высших медицинских учебных заведений.

УДК 54(075.8)  
ББК 28.072я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью  
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом  
без согласия правообладателя запрещается*

© Коллектив авторов, 2005  
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2005  
ISBN 5-7695-2238-0 © Оформление. Издательский центр «Академия», 2005

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>МОДУЛЬ 1. Химическая термодинамика и химическая кинетика .....</b>	<b>4</b>
Занятие 1.1. Основные понятия химической термодинамики. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса .....	4
Занятие 1.2. Второе начало термодинамики. Химическое равновесие ....	12
Занятие 1.3. Основные понятия химической кинетики. Зависимость скорости гомогенной реакции от концентрации реагирующих веществ. ....	17
Занятие 1.4. Зависимость скорости реакции от температуры .....	25
Занятие 1.5. Влияние катализатора на скорость химической реакции ...	28
<b>МОДУЛЬ 2. Свойства растворов и гетерогенных систем .....</b>	<b>35</b>
Занятие 2.1. Коллигативные свойства растворов .....	35
Занятие 2.2. Теория растворов электролитов .....	43
Занятие 2.3. Теория кислот и оснований .....	49
Занятие 2.4. Кислотно-основные свойства веществ. Гидролиз .....	57
Занятие 2.5. Свойства буферных растворов .....	60
Занятие 2.6. Буферная емкость .....	66
Занятие 2.7. Гетерогенные равновесия и процессы .....	69
<b>МОДУЛЬ 3. Физикохимия поверхностных явлений и дисперсных систем .....</b>	<b>78</b>
Занятие 3.1. Адсорбционные равновесия и процессы на неподвижных границах раздела фаз .....	78
Занятие 3.2. Адсорбционные равновесия и процессы на подвижной и неподвижной границах раздела фаз. Влияние различных факторов на величину адсорбции. Хроматография .....	85
Занятие 3.3. Получение и устойчивость дисперсных систем .....	93
Занятие 3.4. Грубодисперсные системы: суспензии и эмульсии .....	106
<b>МОДУЛЬ 4. Механизмы реакций в органической химии .....</b>	<b>113</b>
Занятие 4.1. Реакционная способность органических соединений. Электронные и стерические эффекты. Реакции электрофильного присоединения, электрофильного замещения и элиминирования .....	113
Занятие 4.2. Реакции нуклеофильного замещения, нуклеофильного присоединения, нуклеофильного присоединения — элиминирования, радикального замещения .....	124

Занятие 4.3. Биологически активные поли- и гетерофункциональные соединения .....	132
Занятие 4.4. Биологически активные гетероциклические соединения .....	141
<b>МОДУЛЬ 5. Строение и свойства биополимеров .....</b>	<b>148</b>
Занятие 5.1. Строение и свойства аминокислот и пептидов .....	148
Занятие 5.2. Белки .....	159
Занятие 5.3. Строение и свойства углеводов .....	169
Занятие 5.4. Нуклеиновые кислоты и их структурные компоненты .....	185
Занятие 5.5. Липиды .....	191
<b>МОДУЛЬ 6. Окислительно-восстановительные реакции .....</b>	<b>204</b>
Приложения .....	215
Список литературы .....	233

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Практикум по общей и биоорганической химии соответствует учебному плану и программе по дисциплине «Общая и биоорганическая химия» для специальности 040400 «Стоматология», утвержденной Департаментом образовательных программ и стандартов профессионального образования Министерства образования Российской Федерации в 2002 г.

Материал учебного пособия построен в соответствии с модульной организацией курса. Модуль представляет собой завершённый блок, включающий несколько лабораторно-практических и семинарских занятий. Лабораторные работы призваны помочь освоить теоретические основы химии и современные экспериментальные методы, применяемые в медицине.

Для самостоятельной подготовки к каждому занятию предложен теоретический материал, непосредственно связанный с выполняемыми работами, а также список рекомендуемой (основной и дополнительной) литературы. К каждой работе приведены контрольные вопросы, включая расчетные задания, которые помогут более глубоко разобраться в сущности эксперимента и связанных с ним теоретических положений. В конце каждого модуля приведен образец билета для контроля за качеством усвоения материала.

Приложение к практикуму содержит необходимые справочные данные о свойствах некоторых неорганических и органических соединений, применяемых в медицине.

Авторы выражают благодарность за ценные замечания коллективу кафедры общей химии Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова, а также рецензентам: профессору А. С. Берлянду и профессору Н. В. Зыку.

# МОДУЛЬ 1

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

---

---

Термодинамика изучает взаимные превращения энергии в макроскопических системах. Предметом химической термодинамики, в частности, является превращение энергии химических реакций в теплоту и работу. Химическая термодинамика и химическая кинетика составляют теоретическую основу химии. Изучение термодинамических и кинетических закономерностей позволяет решить вопрос о принципиальной возможности и конкретных путях протекания процессов. Знание основ термодинамики позволяет понять наиболее общие закономерности обмена организма с окружающей средой энергией (биоэнергетика) и веществом (гомеостаз).

### Занятие 1.1

#### Основные понятия химической термодинамики.

#### Первое начало термодинамики. Энтальпия.

#### Закон Гесса

**Основные понятия.** *Термодинамическая система* — тело или группа тел, фактически или мысленно выделенных из окружающей среды и составляющих предмет термодинамического рассмотрения. Выделение термодинамической системы является относительным. Все остальные объекты по отношению к выделенной системе представляют среду.

Совокупность свойств системы (т.е. ее состояние) можно охарактеризовать макроскопическими величинами, называемыми *параметрами состояния* (например, масса  $m$ , объем  $V$ , давление  $p$ , температура  $T$ , концентрация  $C$  и т.д.).

Параметры состояния системы подразделяют на две группы:

- 1) *интенсивные* — их значения не зависят от количества вещества; например давление, температура, концентрация, плотность  $\rho$ ;
- 2) *экстенсивные* — их значения зависят от количества вещества; например масса, объем.

При взаимодействии двух систем интенсивные параметры усредняют, а экстенсивные — складывают. Изменение параметра обозначают греческой буквой  $\Delta$  (дельта), например  $\Delta T$ .

В основе *классификации термодинамических систем* лежат различные признаки.

1. По характеру взаимодействия система — окружающая среда системы подразделяют на *открытые* (обмен со средой энергией и веществом:  $\Delta U \neq 0$ ;  $\Delta m \neq 0$ ); *закрытые* (обмен только энергией:  $\Delta U \neq 0$ ;  $\Delta m = 0$ ) и *изолированные* (обмен веществом и энергией отсутствует:  $\Delta U = 0$ ;  $\Delta m = 0$ ).

2. По степени однородности системы подразделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*. *Гетерогенная* система — разнородная, состоящая из отдельных частей (фаз), которые имеют реальные поверхности раздела и отличаются свойствами. При переходе из одной фазы в другую свойства системы на границе раздела резко (скачкообразно) изменяются.

Любую систему можно охарактеризовать совокупностью ее физических и химических свойств, называемых *состоянием системы*. Особого внимания при термодинамическом рассмотрении заслуживают два вида состояния системы — равновесное и стационарное. Оба состояния характеризуются постоянством во времени всех свойств во всех частях системы, которое может обеспечиваться отсутствием потоков вещества и энергии между системой и средой (*равновесное состояние*), или непрерывным обменом веществом, энергией, информацией между системой и средой, т.е. являться динамическим постоянством (*стационарное состояние*). Последнее характерно для живых систем.

При переходе системы из одного состояния в другое происходит изменение ее свойств во времени; такое состояние называют *переходным*.

Переход системы из одного состояния в другое с изменением параметров состояния называют *процессом*. Любая химическая реакция является примером термодинамического процесса.

В основе *классификации процессов* лежат различные признаки.

1. По характеру изменения параметров состояния процессы подразделяют на *изотермические* ( $T = \text{const}$ ,  $\Delta T = 0$ ); *изобарные* ( $p = \text{const}$ ,  $\Delta p = 0$ ); *изохорные* ( $V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$ ); *адиабатические* (теплота  $Q = \text{const}$ ,  $\Delta Q = 0$ ); *циклические* ( $\Delta U = 0$ ); *экзотермические* ( $\Delta Q > 0$ ); *эндотермические* ( $\Delta Q < 0$ ).

2. По затратам энергии процессы подразделяют на *самопроизвольные* (протекают без поступления энергии извне) и *несамопроизвольные*, или вынужденные, протекающие только при внешних энергетических воздействиях. Вопрос о преимущественном направлении самопроизвольного процесса является одним из основных в химии.

3. С биохимической точки зрения процессы в живых организмах подразделяют на *катаболические* (распад и окисление энергодающих веществ в организме) и *анаболические* (синтез в организме биологически важных соединений).

Пример: Пусть начальное состояние системы характеризуется параметром состояния — температурой  $T_1$ . В процессе нагревания состояние системы изменилось — изменилась температура системы. Обозначим температуру системы в конечном состоянии  $T_2$ . Тогда изменение температуры в ходе процесса будет равно:

$$\Delta T = T_2 - T_1 > 0.$$

Таким образом, состояние системы характеризуется значениями параметров состояния, а процесс — изменением (или постоянством) параметров состояния.

Одно из важнейших понятий химической термодинамики — функция состояния.

*Функция состояния* — это параметры состояния системы, изменение которых в ходе процесса зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние. Для описания энергетического состояния системы используют функцию состояния — внутреннюю энергию.

*Внутренняя энергия* ( $U$ ) — полная энергия составных частей системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях, т.е. общий запас энергии системы. Определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно. В ходе любого реального процесса происходит изменение внутренней энергии  $\Delta U$  вследствие теплообмена со средой и совершения системой работы. В соответствии с этим выделяют две формы обмена энергией между системой и окружающей средой:

1) *теплота* ( $Q$ ) — энергетическая мера хаотических форм движения материи;

2) *работа* ( $W$ ) — энергетическая мера направленных форм движения материи.

Для реакций, протекающих в газовой фазе в изобарно-изотермических условиях, под работой, совершаемой системой, будем понимать работу расширения:

$$W = -p\Delta V.$$

Необходимо отметить: 1) если термодинамическая система совершает работу ( $\Delta W > 0$ ), то она теряет энергию; 2) в отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния.

**Первое начало термодинамики.** По сути, первое начало (закон) термодинамики — это закон сохранения энергии применительно к тепловым процессам.

**Первое начало (закон) термодинамики:** в любом процессе теплота, сообщенная системе средой, расходуется на совершение системой работы и увеличение ее внутренней энергии.



Если закрытая термодинамическая система совершает только работу расширения, т.е. не совершается полезная работа ( $W'$ ), тогда

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

Сумма  $U + pV$  является функцией состояния, ее называют *энтальпией*. Изменение энтальпии  $\Delta H$  в результате протекания процесса может быть выражено уравнением

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Таким образом, при  $p = \text{const}$ :  $Q_p = \Delta H$ ; при  $V = \text{const}$ :  $Q_V = \Delta U$ . Поэтому энтальпия — функция состояния системы, изменение которой равно теплоте изобарного процесса; внутренняя энергия — функция состояния системы, изменение которой равно теплоте изохорного процесса.

**Термохимия. Закон Гесса.** Раздел термодинамики, изучающий изменение энтальпии при протекании химических процессов и фазовых превращений, называется *термохимия*. Основное понятие термохимии — тепловой эффект химической реакции.

*Тепловой эффект химической реакции* — это количество теплоты, выделяемой или поглощаемой системой в результате химического процесса при следующих условиях:

- 1)  $p = \text{const}$  (изменение энтальпии реакции  $\Delta H_r$ ) или  $V = \text{const}$  (изменение внутренней энергии  $\Delta U$ );
- 2) система совершает только работу расширения ( $W' = 0$ );
- 3) температура исходных веществ и температура продуктов реакции равны.

В основе термохимии лежит закон постоянства сумм теплот реакций, установленный Г. Н. Гессом в 1840 г.

**Закон Гесса:** энтальпия реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов и не зависит от способа перехода от исходных веществ к продуктам, т.е. от пути реакции, при условии, что температура исходных веществ и температура продуктов реакции равны.

Для сравнения однотипных реакций их рассматривают при сопоставимых условиях.

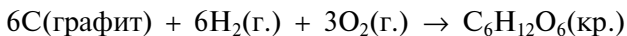
За *стандартное состояние* (обозначают верхним индексом  $^\circ$ ) принято устойчивое состояние вещества (устойчивая модификация — для веществ в конденсированном состоянии; состояние идеального газа — для газов), в котором оно существует при давлении 101,3 кПа и данной температуре (обычно 298 К).

*Стандартная энтальпия образования вещества* ( $\Delta H_f^\circ$ ) — изменение энтальпии реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии при стан-

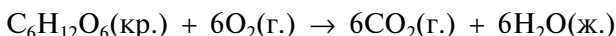
дартных условиях (обратите внимание: реакция может быть и гипотетической).

*Стандартная энтальпия сгорания вещества* ( $\Delta H_c^\circ$ ) — изменение энтальпии реакции окисления 1 моля данного вещества до конечных продуктов окисления при стандартных условиях.

В термодинамике принята термохимическая запись уравнений реакции, например:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6);$$



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6).$$

Поскольку  $\Delta H_r^\circ$  рассчитывают на 1 моль вещества и эта величина является интенсивным параметром состояния системы (в отличие от  $\Delta H$ ), ее единица измерения — джоуль на моль (Дж/моль).

Перечислим основные следствия закона Гесса:

1) энтальпия реакции может быть рассчитана как сумма стандартных энтальпий образования стехиометрических количеств продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования стехиометрических количеств исходных веществ:

$$\Delta H_r = \sum_j (\nu_j \Delta H_f^\circ(\text{прод})) - \sum_i (\nu_i \Delta H_f^\circ(\text{исх}));$$

2) энтальпию реакции можно рассчитать как сумму стандартных энтальпий сгорания стехиометрических количеств исходных веществ реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания стехиометрических количеств продуктов реакции:

$$\Delta H_r = \sum_i (\nu_i \Delta H_c^\circ(\text{исх})) - \sum_j (\nu_j \Delta H_c^\circ(\text{прод}));$$

3) энтальпии прямой и обратной реакций равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\Delta H_r(\text{прямая}) = -\Delta H_r(\text{обратная}).$$

### **Задание для самостоятельной подготовки**

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) предмет химической термодинамики;
- 2) термодинамическая система; параметры состояния системы; классификация термодинамических систем; термодинамический процесс; функции состояния системы;
- 3) внутренняя энергия, формы передачи энергии;

- 4) первое начало (закон) термодинамики; энтальпия; стандартная энтальпия реакции;
- 5) термохимия; закон Гесса;
- 6) термохимические расчеты.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 10—21]; дополнительно может быть использована литература: [2, с. 55—64, 66, 67]; [3, с. 163—169]; [4, с. 73—84]; [5, с. 6—21].

### **Лабораторная работа. Определение стандартной энтальпии реакции нейтрализации**

**Цель работы.** Научиться калориметрически определять энтальпии химических реакций.

**Приборы и оборудование.** Лабораторный калориметр; термометр с ценой деления 0,1 градус; мерные цилиндры.

**Реактивы.** Растворы кислот и оснований.

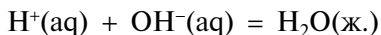
**Сущность работы.** Теплоту реакции нейтрализации определяют калориметрически по измеренному изменению температуры и рассчитанной теплоемкости системы.

Лабораторный калориметр (рис. 1.1) представляет собой калориметрический стакан (1), находящийся в большом термоизоляционном стакане (2) с крышкой (3). С внутренним пространством калориметрического стакана контактируют воронка (4) и термометр (5).

Выделившаяся в результате реакции нейтрализации теплота идет на разогрев термодинамической системы и окружающей среды.

В данной работе требуемая точность эксперимента позволяет учитывать только теплоту, пошедшую на разогрев раствора и калориметрического стакана; теплотой, пошедшей на разогрев других частей калориметра, можно пренебречь.

Энтальпия реакции нейтрализации, протекающей между сильной одноосновной кислотой и сильным одноосновным основанием, практически не зависит от их природы, так как реально в растворах протекает одна и та же реакция:



$$\Delta H_r^\circ = -57,3 \text{ кДж/моль.}$$

В случае реакции нейтрализации слабых кислот и слабых оснований такого

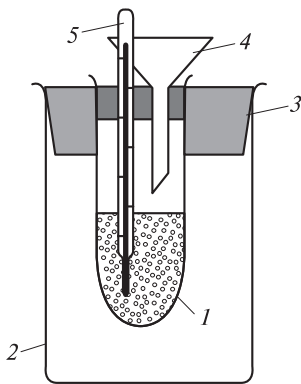


Рис. 1.1. Лабораторный калориметр для определения энтальпии реакции: 1 — калориметрический стакан; 2 — термоизоляционный стакан; 3 — крышка; 4 — воронка; 5 — термометр

постоянства не наблюдается, так как часть теплоты расходуется на ионизацию слабой кислоты и слабого основания.

**Ход работы.** 1. Измеряют температуру исходных растворов кислоты и основания.

2. С помощью мерного цилиндра переносят требуемые объемы основания и кислоты в калориметрический стакан.

3. Измеряют максимальную температуру раствора после реакции.

**Обработка результатов.** 1. Рассчитывают теплоемкость системы:  $c = c_1 + c_2$ . Теплоемкость раствора  $c_1$  находят по формуле

$$c_1 = [V_{\text{к}}\rho_{\text{к}} + V_{\text{о}}\rho_{\text{о}}]c_{\text{уд.р}},$$

где  $V_{\text{к}}$ ,  $V_{\text{о}}$  — соответственно объем раствора кислоты и основания, мл;  $\rho_{\text{к}}$ ,  $\rho_{\text{о}}$  — соответственно плотность раствора кислоты и основания, г/мл;  $c_{\text{уд.р}}$  — удельная теплоемкость раствора, равная 4,184 Дж/(г · К).

Теплоемкость стакана  $c_2$  рассчитывают по формуле  $c_2 = mc_{\text{уд.с}}$ , где  $m$  — масса стакана, г;  $c_{\text{уд.с}}$  — удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/(г · К).

2. Стандартную энтальпию реакции нейтрализации определяют следующим образом:

$$\Delta H_r^\circ = -c\Delta T/v,$$

где  $\Delta T$  — разность среднего арифметического значения температуры после реакции и среднего арифметического значения температуры до реакции;  $v$  — количество вещества (молей) воды, образовавшейся в результате реакции.

На практике один из растворов всегда берут в небольшом избытке, поэтому количество образовавшейся воды в результате реакции рассчитывают по недостатку:  $v = CV$ , где  $C$  — концентрация реагента, взятого в недостатке, моль/л;  $V$  — объем реагента, взятого в недостатке, л.

3. Найденное экспериментально значение  $\Delta H_r^\circ_{\text{эксп}}$  сравнивают со справочным  $\Delta H_r^\circ_{\text{теор}}$ , находят абсолютную и относительную ошибку определения: абсолютная ошибка равна  $\Delta H_r^\circ_{\text{теор}} - \Delta H_r^\circ_{\text{эксп}}$ ; относительная ошибка будет составлять:  $|\Delta H_r^\circ_{\text{теор}} - \Delta H_r^\circ_{\text{эксп}}| / |\Delta H_r^\circ_{\text{теор}}|$ .

**Оформление протокола.** В лабораторном журнале должны быть приведены:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) приборы (рисунок прибора) и оборудование;
- 4) реактивы;
- 5) сущность работы;
- 6) экспериментальные данные: концентрации растворов, объемы растворов, результаты измерения температуры растворов (табл. 1.1), масса калориметрического стакана;
- 7) справочные данные: удельные теплоемкости, плотности;

## Результаты измерения температуры растворов

№ опыта	Температура раствора, °С		
	исходной кислоты	исходного основания	после нейтрализации
1			
2			
3			

- 8) результаты расчетов;  
9) выводы.

## Контрольные вопросы

1. Приведите примеры открытых, закрытых и изолированных медико-биологических систем.

2. Дайте определение гомогенных и гетерогенных систем; приведите примеры.

3. Какой тип процессов рассматривают в основном в термодинамических моделях живых систем? Поясните, почему.

4. Сформулируйте закон Гесса. Дайте определение понятия «энтальпия реакции».

5. Дайте определение понятий «стандартная энтальпия образования вещества», «стандартная энтальпия сгорания вещества».

6. Приведите термохимическое уравнение реакции, стандартная энтальпия которой была бы равна стандартной энтальпии сгорания нитробензола.

7. Приведите термохимическое уравнение реакции, стандартная энтальпия которой была бы равна стандартной энтальпии образования этанола.

8. Назовите медико-биологические системы, для которых  $Q_p = Q_V$ ,  $Q_p \neq Q_V$ .

9. Вычислите стандартную энтальпию реакции:  $C_2H_4(г.) + H_2(г.) \rightarrow C_2H_6(г.)$ , используя значения стандартных энтальпий сгорания. (Ответ:  $-64,9$  кДж/моль.)

10. Вычислите стандартную энтальпию образования этанола, воспользовавшись для этого стандартными энтальпиями сгорания. (Ответ:  $-278$  кДж/моль.)

11. Какое количество теплоты выделится при окислении избытком кислорода 1,12 л оксида углерода(II) (объем измерен при нормальных условиях)? (Ответ: 14,1 кДж.)

12. Вычислите количество теплоты, которое выделится при взрыве смеси, содержащей 5,6 л водорода и 22,4 л кислорода (объемы измерены при нормальных условиях). (Ответ: 71,5 кДж.)

## Занятие 1.2

### Второе начало термодинамики. Химическое равновесие

**Второе начало термодинамики.** Любой вид энергии (механической, электрической, химической) можно полностью превратить в тепловую; тепловую же энергию полностью превратить в другой вид энергии нельзя. Этот постулат выражает сущность второго начала термодинамики.

**Второе начало (закон) термодинамики:** невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу.

Таким образом, всегда будет существовать часть теплоты, которую система не может превратить в полезную работу — ее называют «связанной» энергией, т.е. для изобарно-изотермических процессов:  $\Delta H = E(\text{свободная}) + E(\text{связанная})$ .

Система может совершить максимально полезную работу  $W'_{\max}$  только при обратимом проведении процесса.

Функцию состояния, изменение которой равно максимально полезной работе, совершаемой термодинамической системой, называют *свободной энергией*, а в изобарном процессе ( $p = \text{const}$ ) — *энергией Гиббса*  $\Delta G$  (Дж):

$$\Delta G = -W'_{\max}.$$

Обратите внимание: если система совершает работу ( $W' > 0$ ), то ее запас энергии уменьшается ( $\Delta G < 0$ ); на это указывает знак минус.

При обратимом проведении процесса совершается максимальная работа, при этом системой выделяется минимальное количество теплоты  $Q_{\min}$ , определяемое с помощью функции состояния — энтропия  $S$  (Дж/К).

Термодинамическое определение энтропии: *энтропия* — функция состояния, приращение  $\Delta S$  которой равно отношению теплоты  $Q$  (Дж), подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, к абсолютной температуре  $T$  (К) процесса:

$$\Delta S = \frac{Q_{\min}}{T} \Rightarrow Q_{\min} = T\Delta S.$$

Молекулярно-кинетическое определение энтропии: *энтропия* — функция состояния, характеризующая степень неупорядоченности системы:  $\Delta S = k \ln \omega$ , где  $\omega$  — термодинамическая вероятность,  $k$  — постоянная Больцмана.

Пример. Рассмотрим фазовый переход  $\text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ , являющийся обратимым изотермическим процессом. Для плавления 1 моля льда необходимо подвести 6000 Дж теплоты, тогда

$$\Delta S^\circ = \frac{6000 \text{ Дж/моль}}{273 \text{ К}} = 22 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

В результате данного фазового перехода степень неупорядоченности системы возрастает, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка льда.

**Третье начало термодинамики (постулат Планка): энтропия идеального ионного кристалла при температуре  $T = 0 \text{ К}$  равна нулю.**

Таким образом, математическое выражение первого и второго начала термодинамики (объединенное уравнение) может быть представлено в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \text{ или } \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Рассмотренные выше положения позволяют определить критерии самопроизвольного протекания процессов в различных системах:

- в изолированной системе самопроизвольно могут протекать необратимые процессы только с увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ );
- в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях самопроизвольно могут протекать только процессы, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).

**Химическое равновесие.** На направление самопроизвольного процесса в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях оказывают влияние два фактора — энтальпийный и энтропийный. Самопроизвольно при любой температуре протекают экзотермические процессы ( $\Delta H < 0$ ) с увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ). В этом случае оба фактора благоприятны. Эндотермические процессы, в которых энтропия уменьшается, с термодинамической точки зрения невозможны. В этом случае оба фактора препятствуют протеканию процесса. В случаях когда только один из факторов способствует протеканию процесса ( $\Delta H > 0, \Delta S > 0$  или  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ ), изменение температуры влияет на положение химического равновесия и может изменить на обратное направление протекания процесса.

Рассмотрим самопроизвольный процесс ( $\Delta G < 0$ ) в закрытой системе при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  (рис. 1.2):  $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ . Переход системы из состояния I (исходные вещества) в состояние II (продукты реакции) может происходить различными путями. Пути 1 и 2 соответствуют необратимому протеканию процесса.

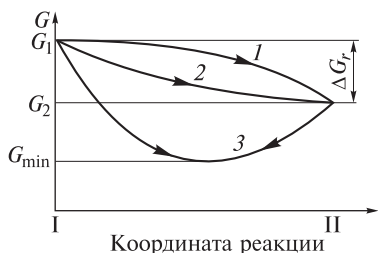


Рис. 1.2. Изменение энергии Гиббса в ходе самопроизвольного процесса

выйти без внешних воздействий. Такое состояние называют химическим равновесием.

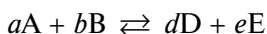
*Химическое равновесие* — это динамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий характеризуется:

1) энергетической выгодностью  $G = G_{\min}$ ,  $\Delta G = 0$  (критерий химического равновесия); обратите внимание: энергия Гиббса — это функция состояния, отражающая стремление любой системы к минимуму потенциальной энергии;

2) постоянством параметров и функций состояния (в том числе концентраций исходных веществ и продуктов; равновесные концентрации обозначают  $\bar{C}$ );

3) равенством скоростей прямой и обратной реакций.

Обратимую реакцию в закрытой системе ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) в общем виде можно представить таким образом:



Изменение энергии Гиббса при образовании произвольного количества каждого компонента системы можно выразить в виде

$$\Delta G_f(A) = \Delta G_f^\circ(A) + RT \ln C^a(A).$$

Аналогичный вид будут иметь уравнения для  $\Delta G_f$  для каждого участника процесса. Тогда изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции будет представлено следующим выражением:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{C^d(D)C^e(E)}{C^a(A)C^b(B)}.$$

Подлогарифмическое выражение представляет собой отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ; оно определяет начальное состояние системы и называется *произведением концентраций* (обозначается  $\Pi_C$ ).

Путь 3 графически описывает обратимый по направлению процесс, когда уменьшение энергии Гиббса возможно как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции. В случае обратимого процесса система самопроизвольно приходит в состояние, когда энергия Гиббса достигает минимально возможного в данных условиях значения ( $G = G_{\min}$ ) и перестает изменяться ( $\Delta G = 0$ ). Из этого состояния система не может



В состоянии равновесия изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{\tilde{C}^d(D)\tilde{C}^e(E)}{\tilde{C}^a(A)\tilde{C}^b(B)}.$$

Подлогарифмическое выражение является постоянной (при постоянстве внешних условий) величиной и называется *константой* равновесия (обозначается  $K$ ). Поскольку в состоянии равновесия  $\Delta G_r = 0$ , тогда

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K.$$

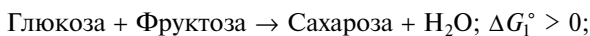
Объединяя оба уравнения, получаем

$$\Delta G_r = -RT \ln K + RT \ln \Pi_C \Rightarrow \Delta G_r = RT \ln \frac{\Pi_C}{K}.$$

Это уравнение, получившее название *уравнения изотермы Вант-Гоффа*, позволяет определить направление протекания процесса в условиях, отличных от стандартных.

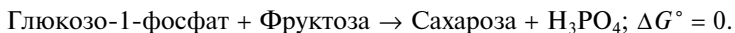
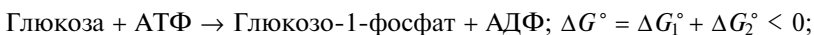
**Принцип энергетического сопряжения.** При анализе энергетики многих биологических систем необходимо учитывать принцип энергетического сопряжения. Эндэргонические реакции, для которых  $\Delta G_r^\circ > 0$ , самопроизвольно, без поступления энергии извне протекать не могут. Протекание таких реакций в условиях организма осуществляется за счет энергии экзэргонической ( $\Delta G_r^\circ < 0$ ) реакции (чаще всего реакции гидролиза АТФ). Такие реакции называют сопряженными, если в них участвует общее промежуточное вещество — интермедиат.

**Пример.** Рассмотрим реакцию двойного сопряжения в случае синтеза сахарозы из глюкозы и фруктозы:



Причем обязательным является условие:  $|\Delta G_1^\circ| < |\Delta G_2^\circ|$ .

Суммарная реакция имеет вид



В первом случае интермедиатом является фосфорная кислота, а во втором — глюкозо-1-фосфат.

Следует отметить, что суммарный процесс, даже возможный с термодинамической точки зрения ( $\Delta G_2^\circ < 0$ ), происходит в организме только под действием ферментов, поскольку многие термодинамически возможные процессы имеют кинетические ограничения.

## Задание для самостоятельной подготовки

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) обратимые и необратимые процессы; самопроизвольные процессы;
- 2) энтропия: термодинамическое и молекулярно-кинетическое определение;
- 3) второе начало термодинамики;
- 4) следствие второго начала термодинамики; критерии направления и предела протекания самопроизвольных процессов; экзергонические и эндэргонические процессы;
- 5) энергия Гиббса;
- 6) химическое равновесие; константа равновесия;
- 7) уравнение изотермы химической реакции.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 21—42]; дополнительно может быть использована литература: [3, с. 169—181]; [4, с. 84—95, 109—115]; [5, с. 22—42].

### Контрольные вопросы

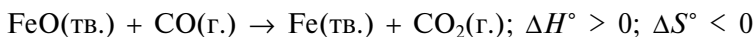
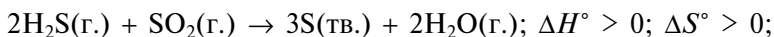
1. Приведите примеры функций состояния, используемых при построении термодинамических моделей живых систем.

2. Охарактеризуйте критерий самопроизвольного протекания процесса в закрытой термодинамической системе в изобарно-изотермических условиях.

3. Охарактеризуйте критерий равновесия в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях.

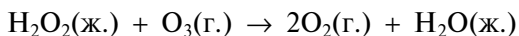
4. Влияют ли на константу химического равновесия следующие факторы: а) увеличение температуры; б) уменьшение концентрации исходных веществ; в) введение катализатора. Дайте краткие пояснения.

5. Для какой из двух реакций:



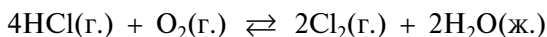
самопроизвольное протекание возможно при высоких температурах? Дайте краткие пояснения.

6. Оцените роль энтальпийного и энтропийного факторов для реакции



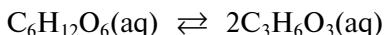
Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции? Если возможно, то при какой (низкой, высокой, любой) температуре?

7. Оцените роль энтропийного и энтальпийного факторов для реакции



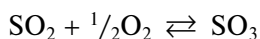
Возможно ли самопроизвольное протекание этой химической реакции? Если возможно, то при какой (низкой, высокой, любой) температуре?

8. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса процесса:



(Ответ:  $-161$  кДж/моль.)

9. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции каталитического окисления



(Ответ:  $1026$  К.)

10. Константа равновесия реакции



при температуре  $250^\circ\text{C}$  равна 2. В каком направлении протекает химическая реакция при следующих исходных концентрациях:  $C(\text{PCl}_3) = C(\text{PCl}_5) = 1$  моль/л;  $C(\text{Cl}_2) = 0,5$  моль/л. (Ответ: система находится в состоянии равновесия.)

## З а н я т и е 1.3

### **Основные понятия химической кинетики. Зависимость скорости гомогенной реакции от концентрации реагирующих веществ**

Термодинамическое рассмотрение химических процессов позволяет определить в о з м о ж н ы й результат химического взаимодействия, иными словами, позволяет сделать вывод о принципиальной возможности того или иного процесса. Однако такой вывод еще не означает, что процесс действительно будет протекать в реальных условиях. Например, с точки зрения термодинамики самопроизвольно должны происходить такие процессы, как переход графита в алмаз ( $\Delta G < 0$ ) и синтез воды из кислорода и водорода ( $\Delta G < 0$ ), однако при стандартных условиях эти процессы не наблюдаются (в реальном времени).

Причина кажущегося противоречия заключается в том, что химическая термодинамика рассматривает только начальное и конечное состояние термодинамической системы, не касаясь про-

межуточных ее состояний, т.е. не рассматривает конкретные механизмы протекания процессов во времени.

Химическая кинетика изучает механизмы процессов и закономерности их протекания во времени. Кинетика накладывает свои ограничения на термодинамически разрешенные процессы. Каждое рассмотрение в отдельности (термодинамическое и кинетическое) является необходимым, но недостаточным.

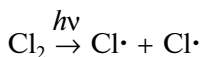
**Основные понятия.** Столкновение частиц исходных веществ является необходимым (хотя и недостаточным) условием протекания химической реакции.

*Элементарный акт* — каждое превращение исходных или промежуточных частиц при их непосредственном столкновении или взаимодействии. С точки зрения элементарных актов все химические реакции классифицируют на *простые* (осуществляются посредством однотипных элементарных актов) и *сложные* (осуществляются посредством разнотипных элементарных актов).

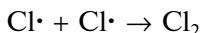
Сложные реакции в зависимости от последовательности элементарных актов подразделяют на последовательные, параллельные, последовательно-параллельные, цепные, сопряженные и т.д. Подавляющее большинство реальных химических процессов являются сложными. Именно для них применимы понятия: *механизм* — строго определенная последовательность элементарных актов реакции — и *лимитирующая стадия* — элементарный акт, определяющий общую скорость сложной реакции.

Для строго последовательных реакций лимитирующей является самая медленная стадия, для остальных — самая быстрая. Поэтому термин «лимитирующая» не является вполне удачным, правильнее было бы использовать термин «скоростопределяющая» стадия.

Основной характеристикой элементарного акта реакции является его *молекулярность* — число частиц, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт. За очень редким исключением все элементарные акты бывают либо мономолекулярными, например гомолиз связи в молекуле хлора:



либо бимолекулярными, например рекомбинация молекулы хлора:



Замена термина «молекулярность элементарного акта» на «молекулярность реакции» допустима только для простых реакций или для сложных, если можно однозначно выделить лимитирующую стадию. (В последнем случае молекулярность реакции определяется молекулярностью лимитирующей стадии.)

*Скорость реакции* — изменение количества исходных веществ или продуктов реакции, происходящее в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице площади поверхности (для гетерогенных реакций).

Рассмотрим гомогенные химические реакции. В соответствии с определением средняя скорость реакции равна

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

где  $\Delta C$  — изменение концентрации вещества за определенный промежуток времени  $\Delta \tau$ .

В то же время истинная скорость химической реакции может быть определена как отношение бесконечно малого изменения концентрации к соответствующему бесконечно малому изменению времени:

$$v = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{dC}{dt},$$

где (+) означает, что расчет проведен по концентрации продуктов реакции; (–) — по концентрации исходных веществ.

В общем случае единица измерения скорости гомогенной химической реакции — моль/(л · с).

**Кинетика простых реакций.** Изменение концентрации исходного вещества во времени при протекании реакции (кинетическая кривая) представлено на рис. 1.3. Характер зависимости показывает следующее:

скорость реакции уменьшается с течением времени по мере накопления в системе продуктов реакции (уменьшение тангенса угла наклона кривой к оси абсцисс);

реакция является обратимой (поскольку концентрация исходного вещества не уменьшается до нуля:  $C = C' \neq 0$ );

в момент времени  $\tau = \tau'$  в системе наступает состояние химического равновесия ( $C = C' = \text{const}$ ).

Скорость гомогенной реакции зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (для газофазных реакций), присутствия катализаторов или ингибиторов и т. д.

*Кинетическое уравнение реакции* — дифференциальное уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ или продуктов.

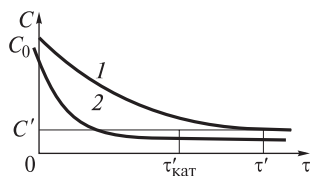


Рис. 1.3. Изменение концентрации исходного вещества во времени при протекании некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

Скорость гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в некоторых степенях, найденных экспериментально. На этом основании для реакции  $aA + bB \rightarrow dD$  кинетическое уравнение может быть представлено в виде

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^p(A)C^q(B),$$

где  $p$  — частный порядок реакции по веществу А;  $q$  — частный порядок реакции по веществу В;  $k$  — константа скорости прямой реакции (при  $T = \text{const}$ ).

Решают кинетическое уравнение путем интегрирования обеих частей в интервале времени от 0 до  $\tau$  и интервале концентрации от  $C_0$  до  $C_\tau$  (табл. 1.2).

*Порядок реакции*  $n = p + q$  (сумма частных порядков реакции по соответствующим компонентам) — величина формальная (в отличие от молекулярности порядок реакции может быть нецелочисленным и равным нулю) и может быть определена только экспериментально.

Таким образом, анализируя стехиометрическое уравнение реакции, не зная механизма процесса, нельзя определить порядок реакции (т. е. предсказать конкретное влияние концентрации каждого участника реакции на скорость реакции).

*Пример.* Разложение фосгена при  $T = 80 - 180^\circ\text{C}$  описывается суммарным уравнением:  $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ . Экспериментально показано, что кинетика реакции отвечает уравнению

$$v = -\frac{dC(\text{COCl}_2)}{d\tau} = kC(\text{COCl}_2)C^{0,5}(\text{Cl}_2).$$

Таким образом, можно сделать вывод, что реакция сложная и обратимая в данных условиях, поскольку скорость реакции зависит от концентрации  $\text{Cl}_2$ ; порядок реакции  $n = 1,5$ .

*Пример.* Разложение оксида азота(IV) происходит по следующему уравнению:  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$ . Кинетика реакции описывается выражением

$$v = -\frac{dC(\text{NO}_2)}{d\tau} = kC^2(\text{NO}_2).$$

Таким образом, реакция простая ( $n = 2$ ) и необратимая в данных условиях.

Только для простых реакций порядок реакции совпадает со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции и может быть равен молекулярности.

## Кинетические уравнения реакций различного порядка

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Решение кинетического уравнения*	Период полупревращения
1	$-\frac{dC}{d\tau} = kC$	$\ln \frac{C_0}{C_\tau} = k\tau$	$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$-\frac{dC}{d\tau} = kc^2$	$\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} = k\tau$	$\tau_{0,5} = \frac{1}{kC_0}$
0	$-\frac{dC}{d\tau} = k$	$C_0 - C_\tau = k\tau$	$\tau_{0,5} = \frac{C_0}{2k}$

\* При равных исходных концентрациях реагирующих веществ.

В зависимости от значения порядка реакции  $n$  можно выделить четыре основные зависимости скорости реакции от концентрации (см. табл. 1.2), графики которых показаны на рис 1.4.

Формально реакция может иметь нулевой порядок. Это случай, когда скорость реакции формально не зависит от концентрации реагирующих веществ; он может наблюдаться:

при протекании фотохимических реакций — в начальный период времени скорость реакции зависит только от интенсивности возбуждающего облучения;

при протекании ферментативных реакций — в момент, когда происходит насыщение фермента, скорость реакции зависит только от концентрации фермента и не зависит от концентрации субстрата;

в тех случаях, когда реагирующее вещество взято в большом избытке или убыль его постоянно восполняется (можно говорить о частном нулевом порядке реакции по данному веществу).

Кроме порядка реакции к основным кинетическим характеристикам реакции относятся:

*константа скорости реакции* ( $k$ ) — коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, значение которого зависит от природы реагирующих веществ (и температуры) и не зависит

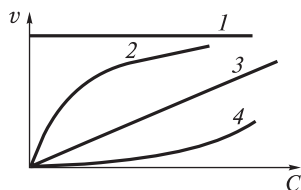


Рис. 1.4. Зависимость скорости реакции от концентрации для химических реакций разного порядка:

1 —  $n = 0$ ; 2 —  $0 < n < 1$ ;  
3 —  $n = 1$ ; 4 —  $n > 1$

от концентрации; размерность константы скорости определяется порядком  $n$  реакции:

$$\dim k = [\text{концентрация}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1};$$

по размерности константы  $k$  можно судить о порядке реакции; *период полупревращения* ( $\tau_{0,5}$ ) — время, необходимое для вступления в реакцию половины исходного вещества, т. е.  $\tau = \tau_{0,5}$ , если  $C_\tau = 0,5C_0$ , где  $C_0$ ,  $C_\tau$  — соответственно исходная и текущая концентрация вещества.

### **Задание для самостоятельной подготовки**

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) предмет химической кинетики;
- 2) классификация химических реакций по различным кинетическим параметрам;
- 3) скорость гомогенной реакции (средняя скорость, истинная скорость); факторы, влияющие на скорость реакции;
- 4) элементарный акт реакции; молекулярность элементарного акта;
- 5) зависимость скорости реакции от концентрации; кинетическое уравнение реакции; порядок реакции;
- 6) константа скорости реакции;
- 7) период полупревращения.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 391 — 401]; дополнительно может быть использована литература: [2, с. 68 — 77, 83]; [3, с. 182 — 187]; [4, с. 96 — 103].

### **Лабораторная работа. Определение кинетических характеристик реакции окисления йодид-ионов пероксидом водорода**

**Цель работы.** Научиться экспериментальным путем определять кинетические параметры: константу скорости, порядок реакции и период полупревращения.

**Приборы и оборудование.** Секундомер; бюретка; воронка; мерный цилиндр емкостью 50 мл; мерная пробирка емкостью 10 мл; коническая колба емкостью 250 мл; капельницы; термометр.

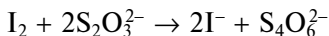
**Реактивы.** Растворы пероксида водорода; йодида калия; тиосульфата натрия; серной кислоты; молибдата аммония; крахмала.

**Сущность работы.** Пероксид водорода в кислой среде медленно окисляет йодид-ионы:





Скорость реакции измеряют по количеству выделившегося йода. Для этого в реакционную смесь периодически добавляют по 1 мл раствора тиосульфата натрия, реагирующего с йодом:



Каждую новую порцию тиосульфата натрия добавляют после того, как ранее введенный в смесь тиосульфат натрия полностью прореагирует с выделившимся йодом. Для фиксирования момента окончания реакции в смесь добавляют крахмал, образующий с йодом соединение синего цвета.

Йодид калия и серную кислоту берут в большом избытке; в этом случае реакция имеет первый порядок. Кроме того, концентрацию йодид-ионов поддерживают практически на одном уровне за счет постоянного восполнения при окислении тиосульфата.

Для быстрого окончания реакции после проведения заданного числа измерений в раствор добавляют катализатор (молибдат аммония).

**Ход работы.** 1. Готовят реакционную смесь. В чистую коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50 мл раствора йодида калия (цилиндром), 5 мл раствора серной кислоты (мерной пробиркой), 1 мл раствора тиосульфата натрия (из бюретки), 5 капель раствора крахмала. Из другой бюретки добавляют 5 мл раствора пероксида водорода.

2. Фиксируют время в момент появления синего окрашивания. За начало реакции принимают момент окрашивания содержимого колбы в синий цвет. В этот момент включают секундомер и не выключают до конца эксперимента. Одновременно с включением секундомера быстро добавляют из бюретки 1 мл раствора тиосульфата натрия. Первый отсчет времени делают в момент сле-

Таблица 1.3

**Значения времени окончания реакции окисления йодид-ионов пероксидом водорода и константы скорости реакции**  
( $T_1 = \text{___ К}$ ,  $V_0 = \text{___ мл}$ )

$V_{\text{т}}$ , мл	Показания секундомера	$\tau$ , с	Константа скорости $k$ , с <sup>-1</sup>
1	0	0	—
2			
3			
4			
5			
6			
			$k_{\text{ср}} =$

дующего появления синего окрашивания. Проводят 5 таких измерений.

3. Измеряют объем раствора тиосульфата натрия, необходимого для реакции со всем выделившимся йодом. Для этого в реакционную смесь добавляют насыщенный раствор молибдата аммония. Через 1—2 мин содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки до исчезновения синей окраски. Результат титрования ( $V_0$ ) записывают в табл. 1.3.

4. Измеряют температуру реакционной смеси ( $T_1$ ) и записывают в табл. 1.3.

**Обработка результатов.** Для расчета константы скорости реакции используют формулу

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_0 - 1}{V_0 - 1 - V_\tau},$$

где  $V_\tau$  — объем раствора тиосульфата натрия, добавленного к моменту времени  $\tau$ .

Константу скорости рассчитывают для всех проведенных измерений и вычисляют ее среднее значение  $k_{\text{ср}}$ .

**Оформление протокола.** В лабораторном журнале должны быть приведены:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) приборы и оборудование;
- 4) реактивы;
- 5) сущность работы;
- 6) экспериментальные данные (табл. 1.3);
- 7) результаты расчетов (табл. 1.3);
- 8) выводы.

### Контрольные вопросы

1. Какие реакции называют простыми? Приведите пример.
2. Какие реакции называют сложными? Приведите пример.
3. Перечислите факторы, от которых зависит скорость химической реакции.
4. Дайте определение понятия «порядок реакции».
5. В каком случае понятия молекулярность элементарного акта и порядок реакции совпадают?
6. Для реакции образования бромоводорода из простых веществ напишите термохимическое и кинетическое уравнения, считая, что реакция является простой.
7. Для реакции образования хлороводорода из простых веществ напишите кинетическое уравнение, считая, что реакция является простой.

8. Для реакции  $A + B \rightarrow C$  исходные концентрации веществ равны. При увеличении концентрации каждого вещества в два раза скорость реакции увеличилась в два раза. Определите порядок реакции и напишите одно из возможных выражений для расчета скорости реакции в начальный момент времени.

9. В течение первых десяти часов после введения в организм сульфадиметоксина его концентрация в плазме снизилась от 0,7 до 0,6 мкмоль/л. Определите концентрацию сульфадиметоксина спустя 16 ч после введения препарата. (Процесс выведения сульфадиметоксина из организма описывается реакцией первого порядка.) (Ответ: 0,547 мкмоль/л.)

10. Константа скорости гидролиза этилового эфира фенилаланина при рН 7,3, температуре 0,25 °С в присутствии ионов меди(II) равна  $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Начальная концентрация эфира составляет 0,2 моль/л. Чему будет равна скорость реакции по истечении двух периодов полупревращения? (Ответ:  $8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$ .)

## Занятие 1.4

### Зависимость скорости реакции от температуры

Для того чтобы столкновение частиц реагирующих веществ привело к взаимодействию (реакции), они должны обладать достаточно большим запасом энергии, выше средней энергии. Такие частицы называют *активными*, а их столкновения, приводящие к реакции, — *эффективными*.

С ростом температуры, во-первых, увеличивается общее число столкновений ( $N$ ) частиц; во-вторых, возрастает число эффективных столкновений ( $N^*$ ) частиц в системе.

С ростом температуры доля ( $N^*/N$ ) частиц с энергией, равной или большей некоторой энергии  $E_a$ , увеличивается экспоненциально:

$$N^*/N = \exp[-E_a/(RT)].$$

С.А.Аррениус предложил согласующееся с постулатами молекулярной теории газов уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от температуры:

$$K = A \exp[-E_a/(RT)] \text{ (интегральная форма),}$$

$$\ln K = \ln A - E_a/(RT) \text{ (логарифмическая форма).}$$

*Энергия активации* ( $E_a$ ) — минимальная избыточная (по сравнению со средней) энергия, которой должен обладать 1 моль реагирующих веществ, чтобы их столкновения стали эффективными.

Для большинства реакций, протекающих с заметной скоростью, энергия активации изменяется от 40 до 120 кДж/моль. Меньшие значения  $E_a$  свидетельствуют о практически мгновенном протекании реакции, зачастую сопровождающейся взрывом; при  $E_a > 120$  кДж/моль скорость реакции настолько мала, что изменения в реакционной среде визуально не фиксируются (например, синтез воды или аммиака в нормальных условиях).

Предэкспоненциальный множитель ( $A$ ) учитывает как общее число столкновений частиц в системе (частотный фактор), так и долю благоприятно взаимно ориентированных частиц в момент столкновения (стерический фактор). Обе величины ( $E_a$  и  $A$ ) зависят от природы реакции и практически постоянны в небольших интервалах изменения температуры.

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме преобразуют в форму, показывающую зависимость константы скорости от температуры:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \Delta T}{RT_1 T_2},$$

где  $k_1, k_2$  — константа скорости реакции при температуре  $T_1, T_2$  соответственно.

Существует еще одна теория, согласно которой переход системы из начального (исходные вещества) в конечное (продукты реакции) состояние связан с образованием активированного комплекса — чрезвычайно короткоживущего ( $\tau \approx 10^{-13}$  с) образования, распад которого и является лимитирующей стадией процесса в целом. В этом случае даже простейшая реакция типа  $A \rightarrow B$  рассматривается как двухстадийное превращение: первая стадия — активация путем обратимого поглощения энергии молекулой исходного вещества, вторая — распад активированного комплекса:

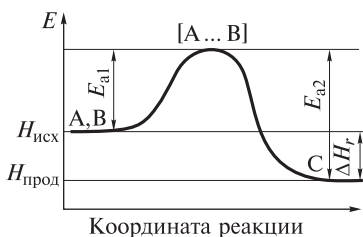
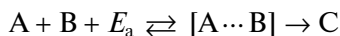


Рис. 1.5. Энергетический профиль экзотермической некаталитической реакции  $A + B \rightarrow C$

С точки зрения теории активированного комплекса, энергия активации реакции — это изменение энергии системы при переходе от исходных веществ к активированному комплексу, т.е. энергия активации — это энергетический барьер реакции. Для иллюстрации характера изменения энергетических (термодинамических) характеристик процесса во времени удобно использовать энергетический профиль

(или энтальпийную диаграмму) реакции (рис. 1.5). Например, для экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ) изменение энтальпии составляет

$$\Delta H_r = E_{a1} - E_{a2},$$

где  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  — энергия активации соответственно прямой и обратной реакции.

### **Задание для самостоятельной подготовки**

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) эмпирическое правило Вант-Гоффа; температурный коэффициент скорости реакции;
- 2) теория активных соударений;
- 3) уравнение Аррениуса и его анализ; энергия активации реакции;
- 4) теория переходного состояния;
- 5) энергетический профиль экзо- и эндотермической реакции;
- 6) связь между энергией активации и энтальпией реакции;
- 7) связь между энергией активации и температурным коэффициентом скорости реакции.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 402 — 415]; дополнительно может быть использована литература: [3, с. 187 — 190]; [4, с. 104 — 106].

### **Контрольные вопросы**

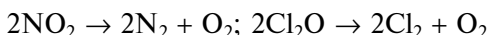
1. Почему скорость реакции возрастает с увеличением температуры? В каких случаях скорость реакции может уменьшаться с увеличением температуры? Приведите пример.

2. Укажите физико-химический смысл величин, входящих в уравнение Аррениуса. Что показывает экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса? Что показывает предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса? Что характеризует стерический фактор?

3. Дайте определение понятия «энергия активации». Зависит ли энергия активации от температуры?

4. Перечислите основные положения теории активных соударений.

5. Установлено, что для двух реакций разложения:



при одинаковой температуре значение предэкспоненциального множителя одинаково.

Однако вторая реакция протекает в 1000 раз быстрее. Объясните приведенный факт.

6. Энергия активации прямой реакции меньше, чем энергия активации обратной реакции. Изменится ли (если изменится, то как) константа равновесия прямой реакции при увеличении температуры? Ответ поясните.

7. Энергия активации обратной реакции меньше энергии активации прямой реакции. Какая из двух реакций будет эндотермической? Ответ поясните. Приведите энергетический профиль реакции.

8. Приведите энергетические профили экзотермической и эндотермической реакций.

9. При повышении температуры от 290 до 310 К период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 6,25 раза. Чему равна энергия активации реакции? (Ответ: 68,5 кДж/моль.)

10. Разложение спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 75 кДж/моль. Период полупревращения при 20 °С равен 103 ч. Рассчитайте время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °С. (Ответ: 7,9 ч.)

11. При повышении температуры от 20 до 40 °С скорость реакции увеличилась в 6 раз. Вычислите температурный коэффициент и энергию активации реакции. (Ответ:  $\gamma = 2,45$ ;  $E_a = 683$  кДж/моль.)

12. Для прямой реакции  $E_a = 80$  кДж/моль,  $\Delta H^\circ = 25$  кДж/моль. Чему равны энергия активации и стандартная энтальпия обратной реакции. (Ответ:  $E_a = 55$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ = -25$  кДж/моль.)

13. Энергия активации некоторой реакции разложения равна 75 кДж/моль, а обратной реакции — 265 кДж/моль. Рассчитайте температурный коэффициент скорости прямой реакции в интервале температуры от 60 до 80 °С и стандартную энтальпию реакции. (Ответ:  $\gamma = 2,16$ ;  $\Delta H^\circ = -190$  кДж/моль.)

## Занятие 1.5

### Влияние катализатора на скорость химической реакции

*Катализ* (от лат. *katalao* — расщеплять) — явление изменения скорости реакции в присутствии веществ, участвующих в реакции, количество и состав которых остаются неизменными после завершения реакции.

Принято подразделять катализ на положительный (увеличение скорости реакции в присутствии веществ-катализаторов) и отрицательный (уменьшение скорости реакции в присутствии веществ-ингибиторов).

Катализатор образует активированный комплекс с молекулами исходных веществ, изменяет механизм процесса (как следствие, может измениться и порядок реакции), тем самым снижая энергию активации реакции. Иными словами, в присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, которые оказываются энергетически более выгодными (требуют меньшей энергии).

Для рассмотренной ранее реакции:  $A + B \rightarrow C$  действие катализатора (K) можно представить (рис. 1.6) следующим образом:



Необходимо отметить, что любая каталитическая реакция является сложной. Катализатор ускоряет только термодинамически возможные реакции (как прямую, так и обратную), уменьшая время достижения системой состояния равновесия (см. рис. 1.3).

Роль каталитических реакций особенно велика в процессах жизнедеятельности. Практически все химические процессы, протекающие в организме, осуществляются при участии биологических катализаторов — ферментов, которых в организме человека более 30 тыс. Ферменты представляют собой вещества белковой природы, значительно отличающиеся от неорганических катализаторов высокой активностью (способны увеличить скорость реакции в  $10^{12}$  раз!) и специфичностью (часто катализируют реакцию только одного типа). Кроме того, эффективность ферментов

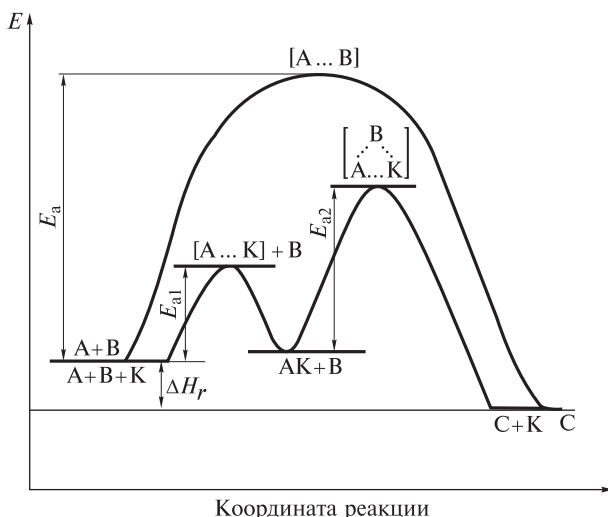


Рис. 1.6. Энергетический профиль экзотермической каталитической реакции  $A + B \rightarrow C$

проявляется в достаточно «мягких» условиях, а именно: в узком интервале температур и значений pH среды. Например, слюна содержит фермент амилазу, под действием которой происходит гидролитическое расщепление крахмала до сахарозы в полости рта.

Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата  $C(S)$  нелинейная; описывается кинетическим уравнением Михаэлиса—Ментен:

$$v = v_{\max} \frac{C(S)}{C(S) + K_M},$$

где  $v_{\max}$  — максимальная скорость ферментативной реакции, достигаемая при насыщении фермента, когда все активные центры фермента заняты молекулами субстрата;  $K_M$  — константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата в момент времени, когда скорость достигает половины своего максимального значения.

Роль ингибитора отнюдь не заключается в увеличении энергии активации, и причины отрицательного катализа могут быть весьма разнообразны. Так, ингибитор может связывать компоненты активированного комплекса и образовывать с ними достаточно устойчивые соединения, в результате чего распад активированного комплекса идет с меньшей скоростью. В случае ферментативных реакций присутствие ингибитора может привести либо к изменению конфигурации активных центров фермента (неконкурентное ингибирование), либо к заполнению части активных центров фермента (конкурентное ингибирование). В обоих случаях активные центры фермента становятся менее доступными для субстрата. Наконец, в случае протекания цепных реакций по свободнорадикальному механизму ингибиторы вызывают уменьшение числа радикалов и обрыв цепи.

### **Задание для самостоятельной подготовки**

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) катализ, катализатор, ингибитор;
- 2) общая теория катализа; влияние катализатора на скорость реакции;
- 3) энергетический профиль каталитической реакции;
- 4) ферментативный катализ; особенности ферментов как биологических катализаторов; уравнение Михаэлиса—Ментен.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 416—421]; дополнительно может быть использована литература: [3, с. 190—205]; [4, с. 106—109].



## Лабораторная работа. Влияние катализатора и температуры на скорость реакции

**Цель работы.** Изучить влияние катализатора и температуры на скорость реакции окисления йодид-ионов пероксидом водорода в кислой среде.

**Приборы и оборудование.** Секундомер; бюретка; воронка; мерный цилиндр емкостью 50 мл; мерная пробирка емкостью 10 мл; коническая колба емкостью 250 мл; капельницы; термометр; водяная баня.

**Реактивы.** Растворы пероксида водорода; йодида калия; тиосульфата натрия; серной кислоты; молибдата аммония; сульфата меди; крахмала.

**Сущность работы.** Подробно о сущности эксперимента см. лабораторную работу к занятию 1.3.

**Ход работы.** Эксперимент проводят аналогично лабораторной работе к занятию 1.3. Однако при изучении влияния катализатора на скорость химической реакции в реакционную смесь до добавления пероксида водорода вводят рекомендуемое преподавателем количество катализатора, а при изучении влияния температуры на скорость химической реакции колбу с реакционной смесью до добавления пероксида водорода помещают на водяную баню и пероксид водорода добавляют по достижении реакционной смесью требуемой температуры. Дальнейшие измерения проводят, не вынимая колбу из водяной бани. При этом необходимо следить за постоянством температуры во время всего эксперимента.

**Обработка результатов.** Для расчета константы скорости реакции используют формулу

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_0 - 1}{V_0 - 1 - V_\tau},$$

где  $V_\tau$  — объем раствора тиосульфата натрия, добавленный к моменту времени  $\tau$ .

Константу скорости реакции рассчитывают для всех проведенных измерений и вычисляют ее среднее значение  $k_{\text{ср}}$ .

Энергию активации реакции ( $E_a$ ) и температурный коэффициент скорости реакции ( $\gamma$ ) рассчитывают по формулам

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_{\text{ср}2} / k_{\text{ср}1})}{T_2 - T_1},$$
$$\gamma = (k_{\text{ср}2} / k_{\text{ср}1})^{10 / (T_2 - T_1)},$$

где  $T_1$  — начальная температура, К;  $T_2$  — температура после нагревания на водяной бане, К;  $k_{\text{ср}1}$ ,  $k_{\text{ср}2}$  — средняя константа скорости реакции при температуре  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $\text{с}^{-1}$ .

**Значения времени окончания реакции окисления йодид-ионов пероксидом водорода и константы скорости реакции при наличии и отсутствии катализатора**

$V_{\tau}$ , мл	Без катализатора ( $T_2 = \underline{\quad}$ К; $V_0 = \underline{\quad}$ мл)			Катализатор $\underline{\hspace{2cm}}$ ( $T_2 = \underline{\quad}$ К; $V_0 = \underline{\quad}$ мл)			
	Показания секундомера	$\tau$ , с	Константа скорости $k$ , с <sup>-1</sup>	Показания секундомера	$\tau$ , с	Константа скорости $k$ , с <sup>-1</sup>	
1	0	0	—	0	0	—	
2							
3							
4							
5							
6							
			$k_{cp} =$				$k_{cp} =$

Таблица 1.5

**Среднее значение константы скорости реакции при разных условиях**

Без катализатора		Катализатор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Катализатор $\text{CuSO}_4$
$T_1 = \underline{\quad}$ К	$T_2 = \underline{\quad}$ К	$T_1 = \underline{\quad}$ К	$T_1 = \underline{\quad}$ К

**Оформление протокола.** В лабораторном журнале должны быть приведены:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) приборы и оборудование;
- 4) реактивы;
- 5) сущность работы;
- 6) экспериментальные данные (табл. 1.4, 1.5);
- 7) результаты расчетов (табл. 1.4, 1.5);
- 8) выводы.

**Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятия «катализ». Может ли введение катализатора повлиять на выход продукта реакции? Приведите примеры гомогенного и гетерогенного катализа.

2. Каким образом можно сравнить эффективность нескольких катализаторов?

3. Каким образом можно снизить скорость биохимических реакций? Приведите примеры. Перечислите особенности ферментов как биологических катализаторов.

4. При каких температурах наблюдается максимальная активность ферментов? Как зависит константа скорости ферментативной реакции от температуры? Объясните возможную причину снижения активности фермента при температуре выше оптимальной.

5. Как зависит константа скорости ферментативной реакции от показателя pH? Объясните снижение активности фермента при значениях pH, отличающихся от оптимального.

6. Как зависит скорость ферментативной реакции от концентрации субстрата? В чем заключается физический смысл константы Михаэлиса?

7. Оцените, во сколько раз возрастает скорость реакции при использовании катализатора для реакции разложения диэтилового эфира в газовой фазе при температуре 80 °С; без катализатора  $E_a = 224$  кДж/моль; в присутствии йода  $E_a = 144$  кДж/моль. (Ответ: в  $7 \cdot 10^{11}$  раз.)

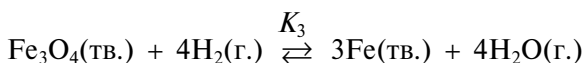
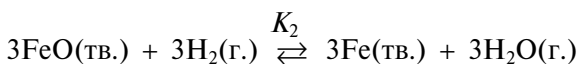
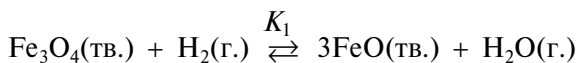
8. Оцените, во сколько раз возрастает скорость реакции при использовании катализатора для реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе при температуре 298 К; без катализатора  $E_a = 97$  кДж/моль; в присутствии анилина  $E_a = 58$  кДж/моль. (Ответ: в  $6,9 \cdot 10^6$  раз.)

## Образец билета

1. Процесс, протекающий без обмена энергией с внешней средой, называют:

- а) изотермическим;
- б) изобарным;
- в) изохорным;
- г) адиабатическим;
- д) самопроизвольным.

2. Известно, что реакции восстановления оксидов железа характеризуются константами равновесия  $K_1 - K_3$ :



Укажите выражение, связывающее эти константы:

а)  $K_1 = K_3 - K_2$ ;

г)  $K_1 = K_2 - K_3$ ;

б)  $K_1 = K_3 K_2$ ;

д)  $K_3 = K_1 / K_2$ .

в)  $K_1 = K_3 / K_2$ ;

3. Укажите утверждение, правильно описывающее влияние катализатора на скорость реакции:

а) катализатор увеличивает выход продукта реакции;

б) катализатор изменяет механизм реакции;

в) катализатор увеличивает скорость прямой реакции и уменьшает скорость обратной реакции;

г) катализатор увеличивает энергию активации как прямой, так и обратной реакции;

д) катализатор смещает положение равновесия реакции.

4. Выберите утверждения, правильно объясняющие наблюдаемое для большинства реакций увеличение скорости с ростом температуры:

а) при увеличении температуры растет общее число столкновений частиц;

б) при увеличении температуры возрастает энергия активации;

в) при увеличении температуры все столкновения частиц становятся эффективными;

г) при увеличении температуры растет общее число частиц в системе;

д) при увеличении температуры возрастает доля активных столкновений между частицами.

5. Укажите соответствие между функцией состояния системы:

1) энтальпией; 2) энергией Гиббса — и ее определением:

а) функция состояния, изменение которой равно теплоте изобарного процесса;

б) функция состояния, изменение которой равно теплоте изохорного процесса;

в) функция состояния, изменение которой равно работе, совершаемой системой в изобарно-изотермических условиях;

г) функция состояния, изменение которой равно работе, совершаемой системой в изохорно-изотермических условиях;

д) функция состояния, изменение которой равно отношению теплоты необратимого изотермического процесса к температуре.

6. Определите направление реакции  $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г.})$  при температуре 298 К при следующих концентрациях:

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

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

7. Вычислите энергию активации реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде в интервале температуры от 10 до 45 °С; температурный коэффициент константы скорости реакции равен 1,9.

## МОДУЛЬ 2

# СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

---

---

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Многие процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. Учение о растворах представляет для медиков особый интерес, поскольку важнейшие биологические жидкости: кровь, лимфа, моча, слюна, пот — являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Биохимические реакции в живых организмах протекают в растворах. В жидких средах организма поддерживается постоянство показателя рН, концентраций солей и органических веществ. Такое постоянство называют концентрационным гомеостазом. В организме человека наиболее важные гетерогенные (неоднородные) системы участвуют в процессах образования костной ткани, различного вида камней при почечной и желчнокаменной болезни; процессах, связанных с растворением эмали зуба под действием кислот, присутствующих в полости рта.

### Занятие 2.1

#### Коллигативные свойства растворов

*Раствором* называют гомогенную (однородную) систему переменного состава из двух или более веществ, находящуюся в состоянии равновесия.

Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, т. е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем, конечно, является вода). Если оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, взятый в большем количестве.

**Физические свойства воды.** Самым распространенным растворителем на нашей планете является вода. Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как

почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4 °С плотность ее также увеличивается. При температуре 4 °С вода имеет максимальную плотность, и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается. Большое значение в жизни природы имеет тот факт, что вода обладает аномально высокой теплоемкостью 4,18 Дж/(г · К).

Молекула воды имеет угловое строение. Атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Поэтому валентный угол НОН (104,3°) близок к тетраэдрическому (109,5°). Электроны, образующие связи О—Н, смещены к более электроотрицательному атому кислорода. В результате атомы водорода приобретают эффективный положительный заряд, так что на этих атомах создаются два положительных полюса. Центры отрицательных зарядов неподеленных электронных пар атома кислорода, находящиеся на гибридных  $sp^3$ -орбиталях, смещены относительно ядра атома и создают два отрицательных полюса. В жидкой воде происходит ассоциация молекул вследствие образования между ними водородных связей (энергия разрыва водородной связи составляет примерно 25 кДж/моль).

**Диаграмма состояния воды.** *Диаграмма состояния* (или *фазовая диаграмма*) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное и т. п.). На рис. 2.1 приведена диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

Кривую  $OA$  называют кривой равновесия жидкость—пар, или *кривой кипения*. Точкам диаграммы, лежащим выше кривой  $OA$ , отвечает область жидкого состояния. Кривая  $OC$  — кривая равновесия твердое состояние—жидкость, или *кривая плавления*, — показывает те значения температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии. Кривая  $OB$  — кривая равновесия твердое состояние—пар, или *кривая сублимации*. Ей отвечают те пары значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар. Все три кривые пересекаются в точке  $O$ . Координаты этой точки — это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар; она носит название *тройной точки*.

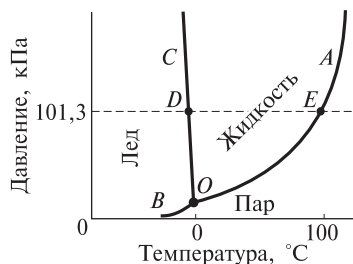


Рис. 2.1. Диаграмма состояния воды

Справа кривая кипения оканчивается в критической точке. При тем-

пературе, отвечающей этой точке, — *критической температуре* — величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми, так что различие между жидким и парообразным состоянием практически исчезает.

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления. Кривая плавления *OC* на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо. Превращения, происходящие с водой при атмосферном давлении, отражают на диаграмме точками или отрезками, расположенными по горизонтали, отвечающей 101,3 кПа. Так, плавление льда (или кристаллизация воды) отвечает точке *D*, кипение воды — точке *E*, нагревание или охлаждение воды — отрезку *DE* и т. п.

**Коллигативные свойства растворов.** Физико-химические свойства растворов, зависящие от концентрации кинетически независимых частиц растворенных веществ в данном растворителе и не зависящие от вида самих частиц, называют *коллигативными*.

При внесении в растворитель некоторого вещества меняются термодинамические свойства не только растворяемого вещества, но и свойства растворителя. Для описания свойств растворителя удобно использовать понятие идеального раствора.

*Идеальным* называют раствор, образование которого не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом (изменение объема при смешивании  $\Delta V_{\text{см}} = 0$ , изменение энтальпии при смешивании  $\Delta H_{\text{см}} = 0$ ).

В идеальном растворе энергии взаимодействия между частицами растворителя, между частицами растворенного вещества, между частицами растворенного вещества и растворителя равны.

При рассмотрении коллигативных свойств растворов часто используют молярную концентрацию *b* (моль/кг) — отношение количества *n* (молей) растворенного вещества *X* к массе *m* растворителя *S*, выраженной в килограммах:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(S)}.$$

Французский физикохимик Ф. М. Рауль (1830—1901) первым провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

**Закон Рауля:** давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально мольной доле растворителя:

$$p = K_p x(S),$$

где  $p$  — давление пара над раствором, Па;  $K_p$  — константа Рауля, Па;  $x(S)$  — мольная доля растворителя S.

**Другая формулировка закона Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно мольной доле растворенного вещества:**

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

где  $p^0$  — давление пара над чистым растворителем, Па;  $p$  — давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества, Па;  $(p^0 - p)$  — абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;  $(p^0 - p)/p^0$  — относительное понижение давления пара над раствором;  $x(X)$  — мольная доля растворенного вещества X.

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

Закон Рауля имеет ряд важных следствий.

1. Понижение температуры замерзания раствора ( $\Delta T_3$ ) по сравнению с температурой замерзания растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = K(S)b(X),$$

где  $b(X)$  — моляльная концентрация растворенного вещества в растворе;  $K(S)$  — криоскопический коэффициент растворителя;  $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ ;  $\Delta T_3 = T_3(\text{растворитель}) - T_3(\text{раствор})$ .

2. Повышение температуры кипения раствора ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) по сравнению с температурой кипения растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

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

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

3. *Осмоз* — направленный самопроизвольный переход молекул растворителя через мембрану, разделяющую растворы с разными значениями концентрации растворенного вещества. Поры мембраны должны пропускать молекулы растворителя, но не пропускать молекулы растворенного вещества. Такие мембраны называют полупроницаемыми. Растворитель проникает через мембрану под определенным давлением, которое называют осмотическим. Осмотическое давление численно равно силе, приходящейся на единицу поверхности полупроницаемой мембраны, которую нужно приложить, чтобы предотвратить проникновение молекул раство-



рителя из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентрацией.

**Закон Вант-Гоффа:** устанавливает зависимость осмотического давления раствора от температуры и концентрации неэлектролита:

$$p_{\text{осм}} = CRT,$$

где  $p_{\text{осм}}$  — осмотическое давление раствора;  $C$  — молярная концентрация раствора;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура раствора.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют *изотоническими*. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является *гипертоническим* по отношению ко второму, а второй — *гипотоническим* по отношению к первому.

Осмотическое давление крови человека при температуре 310 К (37 °С) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же давление создает и 0,9 % водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен крови (физиологический раствор).

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

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK(S)b(X), \Delta T_{\text{кип}} = i\Delta(S)b(X), p_{\text{осм}} = iCRT.$$

Значение коэффициента  $i$  для раствора данного электролита увеличивается по мере его разбавления, стремясь в пределе к целому числу, равному числу ионов, возникающих при диссоциации формульной единицы электролита.

Для растворов, в которых содержится смесь электролитов (к таким растворам относятся все биологические жидкости), расчет числа кинетически самостоятельных частиц затруднен. В связи с этим в медицине применяют такие понятия, как осмоляльность и осмолярность.

Под *осмолярностью* (*осмоляльностью*) понимают активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембрану. Для разбавленных растворов можно принять, что численные значения осмоляльности и осмолярности

совпадают. Математически осмолярность и осмоляльность определяют как  $iC$  (моль/л) и  $ib$  (моль/кг) соответственно.

### Задание для самостоятельной подготовки

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) роль воды и растворов в жизнедеятельности;
- 2) физико-химические свойства воды, обуславливающие ее уникальную роль как единственного биорастворителя;
- 3) термодинамика растворения; растворимость газов;
- 4) идеальный раствор;
- 5) закон Рауля и его следствия: понижение температуры замерзания раствора, повышение температуры кипения раствора, осмос;
- 6) осмос, осмотическое давление; гипо-, гипер- и изотонические растворы; закон Вант-Гоффа.

При подготовке к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 42—78]; дополнительно может быть использована литература: [2, с. 84—90]; [3, с. 206—222]; [4, с. 124—152]; [5, с. 93—125].

### Лабораторная работа. Криоскопическое определение молярной массы неэлектролита

**Цель работы.** Научиться криоскопически определять молярную массу вещества.

**Приборы и оборудование.** Криометр; термометр Бэкмена; термометр химический.

**Реактивы.** Лед колотый, хлорид натрия, исследуемые растворы.

**Сущность работы.** Молярную массу неэлектролита определяют по измеренному относительному понижению температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Для этого охлаждают заданные растворы до начала образования кристаллов льда. Температуру, соответствующую началу образования кристаллов, называют температурой замерзания. Измерение проводят термометром Бэкмена, показания которого зависят от предварительной настройки. Поэтому кроме измерения точки замерзания раствора необходимо определить точку замерзания чистой воды при той же настройке термометра. По полученным данным вычисляют понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_3 = T_3(\text{H}_2\text{O}) - T_3(\text{раствор}).$$

По полученным значениям рассчитывают молярную массу неэлектролита.

**Ход работы.** 1. Внутренний сосуд криометра 1 (рис. 2.2) ополаскивают, заполняют дистиллированной водой приблизительно на

одну треть, чтобы обеспечить полное погружение резервуара термометра.

2. Внешний сосуд криометра 4 заполняют льдом, добавляют 40—50 г технической соли, доливают воду до тех пор, пока лед не всплывет, и перемешивают. Температура смеси должна быть около  $(-5,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . Сосуд с дистиллированной водой помещают в криометр и некоторое время охлаждают, но не до замерзания.

3. Устанавливают заранее настроенный термометр Бэкмана 5; он не должен касаться стенок сосуда. Необходимо переносить его без сотрясения, не наклоняя, чтобы из капилляра в верхний резервуар не упала капля ртути.

4. Непрерывно перемешивают жидкость и наблюдают за показаниями термометра. Столбик термометра постепенно опускается, после чего следует резкое повышение температуры, которое достигает максимального значения и стабилизируется (точка замерзания чистого растворителя) или снова понижается (точка замерзания раствора). Записывают максимальное показание термометра.

5. Сосуд осторожно приподнимают и слегка нагревают до исчезновения льда. Повторяют определение температуры замерзания воды до получения сходящихся результатов.

6. Аналогично проводят определение температуры замерзания исследуемого раствора. При работе с раствором особенно важно интенсивное непрерывное перемешивание, препятствующее сильному переохлаждению жидкости, поскольку при вымерзании воды из раствора концентрация последнего увеличивается, а температура замерзания уменьшается. Наиболее точный результат получается при минимальном количестве образующегося льда.

**Обработка результатов.** Вычисляют среднее значение  $\Delta T_3$ . Рассчитывают осмоляльность, которая в данном случае (одно растворенное вещество) равна моляльной концентрации:

$$b_{\text{осм}} = b(X) = \Delta T_3 / K(\text{H}_2\text{O}).$$

Рассчитывают молярную массу неэлектролита по формуле

$$M(X) = \frac{1000\omega}{b(X)(100 - \omega)},$$

где  $\omega$  — массовая доля растворенного вещества.

Вычисляют относительную ошибку опыта.

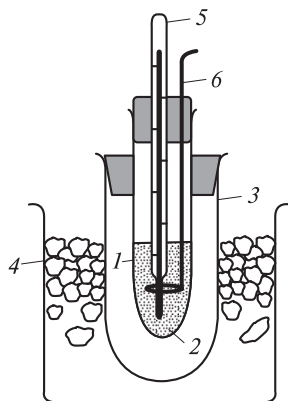


Рис. 2.2. Устройство для криоскопических измерений (криометр):

1 — внутренний сосуд; 2 — исследуемый раствор; 3 — термоизоляционный стакан; 4 — внешний сосуд; 5 — термометр Бэкмана; 6 — держатель

**Результаты измерения температуры замерзания воды и раствора соли**

№ опыта	$T_z, ^\circ\text{C}$	
	Вода	Раствор
1		
2		
3		

**Оформление протокола.** В лабораторном журнале должны быть приведены:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) приборы и оборудование;
- 4) реактивы;
- 5) сущность работы;
- 6) экспериментальные данные (табл. 2.1);
- 7) результаты расчетов;
- 8) выводы.

**Контрольные вопросы**

1. Сформулируйте закон Рауля; объясните, почему он справедлив только для разбавленных растворов.
2. Сформулируйте следствия из закона Рауля.
3. Объясните, почему для характеристики температуры кристаллизации разбавленных водных растворов указывают интервал температуры.
4. Дайте определение понятия «осмоляльность».
5. Какие свойства растворов называют коллигативными?
6. Объясните, почему водный раствор глюкозы кипит при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , а водный раствор этанола — при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$ .
7. Вычислите массовую долю водного раствора этиленгликоля, замерзающего при температуре  $-1^\circ\text{C}$ . (Ответ: 3,2 %.)
8. Температура кипения раствора, содержащего 10 г неэлектролита в 150 г бензола, равна  $81,93^\circ\text{C}$ . Рассчитайте молярную массу вещества в растворе. (Ответ: 99 г/моль.)
9. При растворении 0,9 г углевода в 50 г воды получен раствор с температурой кипения  $100,052^\circ\text{C}$ . Рассчитайте молярную массу углевода. (Ответ: 180 г/моль.)
10. Водный раствор мочевины кипит при температуре  $100,05^\circ\text{C}$ . Рассчитайте осмотическое давление раствора при температуре  $25^\circ\text{C}$  (плотность раствора  $1\text{ г/см}^3$ ). (Ответ: 238 кПа.)

## Занятие 2.2

### Теория растворов электролитов

Согласно *теории электролитической диссоциации* Аррениуса: при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно (катионы) и отрицательно (анионы) заряженные ионы. При растворении электролитов в воде диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионам растворяемого вещества.

Первой стадией диссоциации всегда является гидратация (сольватация).

Вторая стадия заключается в поляризации молекулы растворяемого вещества полярным растворителем.

Третьей стадией является собственно диссоциация, т.е. разрушение поляризованной молекулы и образование гидратированных ионов.

Перешедшие в раствор ионы гидратированы (сольватированы) молекулами воды (растворителя).

Электролиты, которые практически полностью диссоциируют на ионы (ионизируются), называют *сильными*, а электролиты, которые не полностью ионизируются, — *слабыми*.

Для количественной характеристики полноты диссоциации введено понятие степени диссоциации (ионизации).

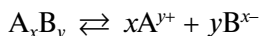
*Степень диссоциации (ионизации)* электролита ( $\alpha$ ) называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N_{\text{и}}$ ), к общему числу молекул, введенных в раствор ( $N_{\text{р}}$ ):

$$\alpha = N_{\text{и}}/N_{\text{р}}$$

Степень диссоциации выражают в процентах или долях единицы. По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ( $\alpha > 30\%$ ) и слабые ( $\alpha < 3\%$ ). Электролиты, характеризующиеся степенью диссоциации  $3 < \alpha < 30\%$ , считают электролитами средней силы.

Экспериментально степень диссоциации определяют, измеряя отклонение коллигативных свойств растворов электролитов (обычно  $\Delta T_3$  или  $\Delta T_{\text{кип}}$ ) от теоретических зависимостей для идеальных растворов.

**Слабые электролиты.** Количественно электролитическую диссоциацию как равновесный обратимый процесс можно охарактеризовать константой диссоциации (ионизации). Например, диссоциацию электролита  $A_xB_y$  можно представить в виде равновесного процесса:



Константу равновесия представляют следующим образом:

$$K_d = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_x B_y]},$$

где  $[A^{y+}]$ ,  $[B^{x-}]$  — молярные равновесные концентрации ионов электролита;  $[A_x B_y]$  — молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита;  $K_d$  — константа равновесия, называемая *константой диссоциации*.

Уравнение справедливо для разбавленных растворов слабых электролитов.

Чем сильнее диссоциирует электролит, тем больше константа  $K_d$ . В отличие от степени диссоциации константа  $K_d$  зависит только от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации раствора.

Между константой  $K_d$  и степенью диссоциации  $\alpha$  существует связь. Пусть в растворе слабого бинарного электролита АВ устанавливается равновесие  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ . Концентрация  $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ ; концентрация недиссоциированных молекул составляет  $[AB] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$ .

Подставляя эти выражения в уравнение для константы диссоциации:

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]},$$

получаем

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

Это соотношение называют *законом разведения Оствальда*, оно выражает зависимость степени диссоциации от концентрации раствора.

**Закон Оствальда:** степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.

Если электролит очень слабый  $\alpha \ll 1$ , то величиной  $\alpha$  в знаменателе можно пренебречь, и уравнение приобретает вид

$$K_d \approx \alpha^2 C, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{K_d / C}.$$

Для слабых кислот и слабых оснований константы диссоциации называют константами кислотности ( $K_a$ ) и константами основности ( $K_b$ ) соответственно.

**Сильные электролиты.** Для сильных электролитов степень диссоциации является *кажущейся*, так как они диссоциируют на ионы практически полностью. Отклонение изотонического коэффициента  $i$  от целочисленных значений в случае сильных электролитов объясняют межоионными взаимодействиями, в результате которых образуются ионные пары, триплеты и другие ассоциаты — «ионные атмосферы».

Можно считать, что во всех процессах в растворах электролитов участвуют лишь «активные ионы», т.е. ионы, не принимающие участия в данный момент в межоионных взаимодействиях. В связи с этим для оценки концентрационных эффектов вводится величина, называемая *активностью* ( $a$ ), — эффективная концентрация, в соответствии с которой электролит участвует в различных процессах.

Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a = fC,$$

где  $a$  — активность электролита, моль/л;  $C$  — концентрация электролита, моль/л;  $f$  — коэффициент активности (безразмерный).

Коэффициент активности выражает отклонение раствора концентрацией  $C$  от поведения раствора при бесконечном разведении, т.е. в отсутствие межоионных взаимодействий.

В разбавленных растворах природа ионов незначительно влияет на значения коэффициентов активности, так как межоионные взаимодействия определяются только зарядами ионов и их концентрацией.

Количественной характеристикой межоионных электростатических взаимодействий является ионная сила раствора.

*Ионной силой* раствора называют величину, равную полусумме произведения концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum_i (C_i z_i^2),$$

где  $C_i$  — молярная концентрация иона  $i$  в растворе;  $z_i$  — заряд иона  $i$ .

Для очень разбавленных водных растворов (ионной силой  $I \leq 0,01$ ) коэффициенты активности ионов можно рассчитать по формуле

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I},$$

где  $f_i$  — коэффициент активности иона  $i$ ;  $z_i$  — заряд иона  $i$ .

Это уравнение является математическим выражением предельного закона Дебая — Хюккеля.

**Предельный закон Дебая — Хюккеля: в разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинакового заряда равны независимо от их химической природы.**

С уменьшением концентрации растворов (уменьшением ионной силы) коэффициенты активности возрастают и при предельном разбавлении стремятся к единице. Соответственно активность приблизительно равна концентрации раствора  $a \approx C$ .

**Слюна как раствор электролитов.** Слюна — комплекс жидкостей, продуцируемых множеством специализированных желез, открывающихся в ротовую полость. Слюна — многокомпонентная система, состав которой может варьироваться в зависимости от различных факторов, например возраста, времени суток, индивидуальных особенностей человека, наличия или отсутствия каких-либо патологий и т. д. Показатель рН слюны может изменяться от 5 до 8. Ионная сила слюны в среднем составляет 0,036; тогда как ионная сила плазмы крови гораздо выше и составляет 0,136. В слюне присутствуют компоненты органической и неорганической природы.

Содержание неорганических веществ в слюне составляет 2—3 г/л. Катионов  $\text{NH}_4^+$  (2,7—6,7 ммоль/л),  $\text{K}^+$  (12,8—25,6 ммоль/л) в норме в слюне намного больше, чем в плазме, однако с увеличением скорости истечения слюны концентрация ионов незначительно падает. Эффект обусловлен постоянной секрецией ионов  $\text{K}^+$  из клеток, выстилающих протоки. Кальций находится в слюне (0,75—3,0 ммоль/л) в двух формах: ионизированной и связанной. Ионизированный  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 50 %; 15 % ионов  $\text{Ca}^{2+}$  связано с белками, 35 % — с цитратами и фосфатами. Общее содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в слюне близко к его концентрации в плазме, а количество ионизированного  $\text{Ca}^{2+}$  обычно меньше, чем в плазме. С увеличением возраста человека содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в слюне увеличивается, максимальная концентрация приходится на средний возраст.

Ионов  $\text{Mg}^{2+}$  (0,38—0,85 ммоль/л) в слюне околоушных желез в два раза больше, чем в слюне подчелюстных желез; в ночное время ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в слюне больше, чем днем; с возрастом содержание  $\text{Mg}^{2+}$  в слюне увеличивается.

Содержание ионов  $\text{Na}^+$  (4,8—30,4 ммоль/л) в слюне обычно намного меньше, чем в плазме, но оно увеличивается с ростом скорости истечения слюны. Содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в слюне изменяется в пределах 0,0016—0,0063 ммоль/л. Отношение концентраций ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  составляет 0,63—1,54. Это соотношение важно для оценки состояния электролитного обмена в организме, оно зависит от функции системы передняя доля гипофиза — кора надпочечников. Под действием альдостерона коэффициент



$[K^+]/[Na^+]$  снижается вследствие ретенции ионов натрия. Содержание ионов  $Na^+$  и  $K^+$  в слюне меняется в течение суток, причем изменения концентрации ионов  $K^+$  менее выражены.

Анионный состав слюны следующий:

гидрокарбонат-ионы  $HCO_3^{2-}$  (15—60 ммоль/л) поступают в основном из слюны околоушных и подчелюстных желез; они определяют показатель рН и буферный эффект всей слюны; вследствие улетучивания  $CO_2$  пробы слюны при длительном стоянии приобретают основной характер;

йодид-ионы  $I^-$  (0,0008—0,0016 ммоль/л) выделяются преимущественно слюнными железами, поэтому их содержание в слюне в 10—100 раз выше, чем в сыворотке;

тиоцианат-ионы  $SCN^-$  (0,5—5,0 ммоль/л); их содержание в слюне повышается у курильщиков и при пародонтите в 2—10 раз;

углекислый газ  $CO_2$  ( $22,09 \pm 2,72$  ммоль/л) представлен в виде карбонат- и гидрокарбонат-ионов;

фторид-ионы  $F^-$  (0,005—0,100 ммоль/л); хлорид-ионы  $Cl^-$  (11,3—28,3 ммоль/л); выделяются в основном околоушными слюнными железами; содержание ионов  $Cl^-$  увеличивается линейно со скоростью секреции, однако всегда ниже их концентрации в сыворотке; содержание ионов  $Cl^-$  с возрастом уменьшается, что приводит к образованию зубных отложений (зубного налета и зубного камня); ионы  $Cl^-$  выступают как активатор  $\alpha$ -амилазы, являются компонентом миелопероксидазной системы.

Фосфор (общее содержание в слюне 204 мг/л) входит в состав органических (55 мг/л), липидных (1,19 мг/л) и неорганических (149 мг/л) соединений; содержание фосфатов в слюне в 2—3 раза выше, чем в плазме; в слюне фосфор представлен неорганическими соединениями (95 %) и лишь небольшая его часть (5 %) — органическими; основной формой фосфора в слюне является гидрофосфат-ион (67—75 %); концентрация дигидрофосфат-иона существенно ниже, а фосфата — ничтожно мала. Следовательно, основной формой неорганического фосфата в слюне в физиологических условиях полости рта ( $pH \geq 6,8$ ) является гидрофосфат — продукт гидролиза гидроксиапатита эмали; неорганические компоненты ткани зуба представлены следующими минералами: дикальций фосфат  $CaHPO_4$ ; брустит  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ;  $\beta$ -трикальций фосфат  $Ca_3(PO_4)_2$ ; октакальций фосфат  $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ ; гидроксиапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; фторапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ .

Слюна также содержит различные белки: микроглобулин, агглютинины неиммуноглобулиновые, альбумины, гликопротеины, иммуноглобулины, лизоцим, муцины, цистатины. В слюне содержатся ферменты: амилаза, аргиназа, калликреин, лактатдегидрогеназа, нуклеазы, пероксидазы, протеиназы, ингибиторы протеиназы, аланинаминотрансфераза, аспартатаминотрансфераза, фосфатазы. Из низкомолекулярных веществ в слюне найдены: ами-

нокислоты, глюкоза, лимонная кислота, молочная кислота, креатинин, мочеви́на, мочева́я кислота, холестерин.

### **Задание для самостоятельной подготовки**

При подготовке к занятию необходимо усвоить следующие основные понятия:

- 1) сильные и слабые электролиты;
- 2) кажущаяся степень ионизации сильного электролита;
- 3) константа ионизации слабого электролита;
- 4) закон разведения Оствальда; общие положения теории Дебая — Хюккеля;
- 5) ионная сила раствора; активность и коэффициент активности ионов;
- 6) изотонический коэффициент;
- 7) электролиты в организме.

Для подготовки к занятию в качестве основного рекомендован учебник [1, с. 79—107]; дополнительно может быть использована литература: [2, с. 93—96]; [3, с. 207—212]; [4, с. 153—163]; [5, с. 126—134].

### **Контрольные вопросы**

1. Пусть разбавленные водные растворы двух веществ изотоничны. Приведите пример таких веществ, если известно, что молярная концентрация первого приблизительно в 3 раза меньше, чем второго.

2. Через разбавленный раствор уксусной кислоты пропускают хлороводород. Изменяется ли в ходе этого процесса (если изменятся, то как): а) степень ионизации уксусной кислоты; б) константа ионизации уксусной кислоты; в) осмотическое давление раствора? Дайте краткие пояснения.

3. Изотонические коэффициенты первого и второго электролитов при разбавлении стремятся к 2. Коэффициенты активности ионов в растворах этих электролитов с одинаковой молярной концентрацией сильно различаются. Приведите примеры таких электролитов. Дайте краткие пояснения.

4. Водный раствор аммиака определенной концентрации характеризуется некоторым значением степени диссоциации. При добавлении в раствор хлорида аммония степень диссоциации аммиака изменилась. Предложите два способа восстановления исходной степени диссоциации аммиака.

5. Водный раствор хлорида цинка концентрацией 0,05 моль/л характеризуется понижением температуры замерзания 0,24 градуса. Вычислите осмотическое давление этого раствора при температуре 15 °С (плотность раствора 1 г/мл). (Ответ: 308,8 кПа.)

6. К 100 мл раствора уксусной кислоты концентрацией 0,005 моль/л добавили 10 мл 1,2 % раствора уксусной кислоты (плотность раствора 1 г/мл). Вычислите степень ионизации уксусной кислоты в получившемся растворе. (Ответ: 2,77 %.)

7. Рассчитайте, каким (изо-, гипо- или гипертоническим) будет раствор карбоната калия концентрацией 0,05 моль/л ( $i = 2,40$ ) по отношению к плазме крови при температуре 37 °С. (Ответ: гипотоническим.)

8. Гидроксид натрия массой 900 мг растворили в 750 мл воды. Приготовленный раствор кипит при температуре 100,03 °С. Вычислите изотонический коэффициент гидроксида натрия в растворе. (Ответ: 1,92.)

9. Вычислите значения активности ионов в растворе нитрата кальция ( $i = 2,7$ ), изотоничного крови. (Ответ:  $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,0308$ ;  $a(\text{NO}_3^-) = 0,136$ .)

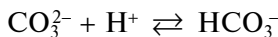
10. Водный раствор серной кислоты с концентрацией растворенного вещества 10 % кипит при температуре 101,54 °С (плотность раствора 1,04 г/мл). Вычислите осмотическое давление этого раствора при температуре 25 °С. (Ответ: 6859 Па.)

## Занятие 2.3

### Теория кислот и оснований

Согласно протонной теории кислот и оснований Бренстеда—Лоури: *кислотами* называют молекулы или ионы, способные отдавать протон, т.е. быть донорами протонов; *основаниями* называют молекулы или ионы, способные присоединять протоны, т.е. быть акцепторами протонов.

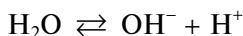
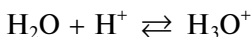
Например, карбонат-ион согласно протонной теории является основанием, так как в водном растворе он присоединяет протон:



Ион аммония является кислотой, так как в водном растворе он отдает протон:



Молекула воды является *амфолитом*, поскольку способна как присоединять протон, так и отдавать его:

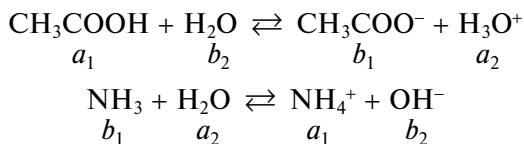


Молекулу и ион (или два иона), отличающиеся по составу на один протон, называют *сопряженной кислотно-основной парой*. В водных растворах кислот и оснований всегда имеются, как ми-

нимум, две сопряженные пары, одну из которых образует растворитель.

Равновесия, устанавливающиеся в растворах между кислотами и сопряженными основаниями, называют *протолитическими*.

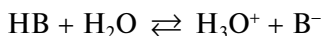
**Кислотно-основное равновесие.** К протолитическим реакциям относят процессы ионизации кислот и оснований, например:



где  $a_1$  и  $a_2$  — кислоты;  $b_1$  и  $b_2$  — основания.

Сила кислот определяется их способностью отдавать протон, а оснований — принимать его. Количественной мерой этой способности служат соответственно константа кислотности ( $K_a$ ) и константа основности ( $K_b$ ).

В водном растворе произвольной кислоты НВ функцию основания выполняет вода:

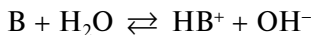


Константа равновесия в этом случае будет иметь вид

$$K_a = \frac{C(\text{B}^-)C(\text{H}_3\text{O}^+)}{C(\text{HB})}.$$

Чем больше константа кислотности, тем сильнее кислота.

Для произвольного основания В функцию кислоты выполняет вода:



Константа основности будет равна

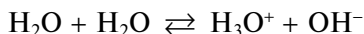
$$K_b = \frac{C(\text{OH}^-)C(\text{HB}^+)}{C(\text{B})}.$$

Константы кислотности и основности в сопряженной паре для водного раствора связаны между собой:

$$K_a K_b = K_w,$$

где  $K_w$  — константа автопротолиза (автоионизации) воды.

Процесс диссоциации воды согласно теории Бренстеда — Лоури протекает по уравнению



Константа диссоциации воды при температуре 295 К, определенная методом электрической проводимости, равна