

**Винницкий национальный медицинский университет
им. Н.И. Пирогова**

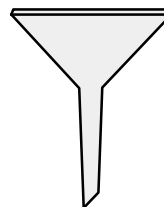
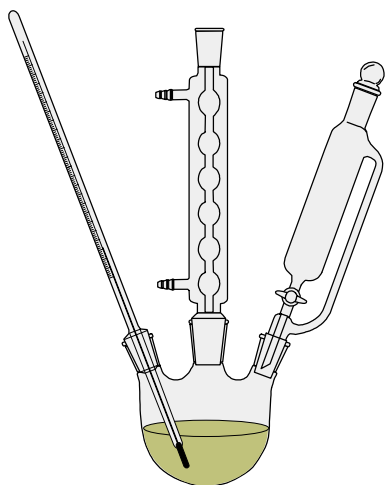
Кафедра общей и биологической химии

СМИРНОВА О.В.

**СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ
ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ**

Часть 2

**« Равновесия в биологических системах
на границе раздела фаз»**



Для студентов медицинского, стоматологического факультетов и факультета
медицинской психологии ВНМУ им. Н.И.Пирогова

Винница 2015

Сборник утвержден на методическом совете общетеоретических дисциплин
ВНМУ им. Н.И. Пирогова

(протокол № 2 от 28.10.2015г.)

Составитель: Смирнова О.В., доцент кафедры общей и биологической
химии ВНМУ им. Н.И.Пирогова

Рецензенты:

Ющенко Т.И. – к.х.н., зав. кафедрой
фармацевтической
химии ВНМУ
им. Н.И. Пирогова

Рыбак П.Г. – к.б.н., доцент,
заведующий кафедрой
естественных наук
ВНМУ им. Н.И.Пирогова

Содержание:

1. Тепловые эффекты химических реакций. Направленность процессов.....	4
2. Кинетика биохимических процессов	7
3. Химическое равновесие	11
4. Потенциометрический метод анализа	16
5. Окислительно – восстановительные или редокс – системы....	22
6. Строение коллоидной частицы (мицеллы).	25

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ

Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе реакции.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее прохождения, а зависит от ее начального и конечного состояния.

Теплота образования (первое следствие закона Гесса)– это тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при 25⁰С(298 К) и 101,3 кПа и равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции:

$$\Delta H_{\text{ОБР.}} = \sum \Delta H_{\text{ПРОД.}} - \sum \Delta H_{\text{ИСХ.}}$$

Теплота сгорания (второе следствие закона Гесса)– это тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до CO₂ г и H₂O ж и равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции:

$$\Delta H_{\text{СГОР.}} = \sum \Delta H_{\text{ИСХ.}} - \sum \Delta H_{\text{ПРОД.}}$$

Направленность процесса или возможность химической реакции определяется энергией Гиббса.

Энергия Гиббса или изобарно – изотермический потенциал – это суммарный эффект проявления энтальпийного H и энтропийного S факторов.

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{ПРОД.}} - \sum \Delta G_{\text{ИСХ.}}$$

Если $\Delta G < 0$, то реакция возможна.

Если $\Delta G > 0$, то реакция невозможна (идет обратная реакция).

Если $\Delta G = 0$, то система в равновесии.

Примеры решения задач

1. **Рассчитать тепловой эффект реакции окисления глюкозы, если $\Delta H_{\text{ОБР.}}$ глюкозы -1272,45 кДж/моль, углекислого газа -393,6 кДж/моль, воды -285,9 кДж/моль.**

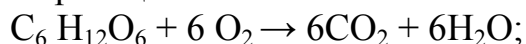
$$\Delta H_{\text{ОБР.}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1272,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{ОБР.}}(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{ОБР.}}(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{РЕАКЦИИ}} = ?$$

1) Окисление глюкозы идет по реакции:



- 2) Используем уравнение первого следствия закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{ОБР.}} = \sum \Delta H_{\text{ПРОД.}} - \sum \Delta H_{\text{ИСХ.}}$$

- 3) Подставляем данные $\Delta H_{\text{ОБР}}$ продуктов реакции и исходного

вещества с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{РЕАКЦИИ}} = [6 \cdot (-393,6) + 6 \cdot (-285,9)] - (-1272) = -2804,55 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta H_{\text{РЕАКЦИИ}} = -2804,55 \text{ кДж/моль}$,
реакция экзэргоническая.

2. Возможна ли реакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, если энергия Гиббса Hg_2Cl_2 - 210,66 кДж/моль, а HgCl_2 -185,77 кДж/моль?

$$\Delta G (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = -210,66 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G (\text{HgCl}_2) = -185,77 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G_{\text{РЕАКЦИИ}} = ?$$

1) Напишем уравнение энергии Гиббса для реакции

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{ПРОД.}} - \sum \Delta G_{\text{ИСХ.}}$$

2) Подставляем данные из условия задачи:

$$\Delta G = -185,77 - (-210,66) = 24,89 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta G = 24,89 \text{ кДж/моль}$.

Реакция невозможна.

3) Вычислить тепловой эффект реакции образования ацетилена из бензола, если известны значения теплот сгорания:

бензола – 2364,5 кДж/моль, ацетилена – 1299,6 кДж/моль.

$$\Delta H_{\text{СГОР.}}(\text{C}_6\text{H}_6) = -3264,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{\text{СГОР.}}(\text{C}_2\text{H}_2) = -1299,6 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{\text{Р-ЦИИ}} = ?$$

1) На основании второго следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{Р-ЦИИ}} = \Delta H_{\text{СГОР.}}(\text{C}_6\text{H}_6) - 3\Delta H_{\text{СГОР.}}(\text{C}_2\text{H}_2);$$

2) Подставляем данные из условия задачи:

$$\Delta H_{\text{Р-ЦИИ}} = -3264,5 - 3(-1299,6) =$$

$$= 634,3 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta H_{\text{Р-ЦИИ}} = 634,3 \text{ кДж/моль}$.

4) На испарение 1 моль воды необходимо 40,7 кДж. Сколько теплоты расходуется за день при выделении через кожу 800,0 г воды?

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ моль;}$$

$$\Delta H_{\text{ИСПАР.}} = 40,7 \text{ кДж/моль;}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 800,0 \text{ г;}$$

$$\Delta H = ?$$

1) Находим количество вещества в 800,0 г воды:

$$v = \frac{800}{18} = 44,44 \text{ моль;}$$

2) Для нахождения теплоты используем пропорцию:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ моль}(\text{H}_2\text{O}) \quad - \quad 40,7 \text{ кДж} \\ 44,44 \text{ моль}(\text{H}_2\text{O}) \quad - \quad X \end{array} \right\}$$

$$X = \frac{44,44 \cdot 40,7}{1} = 1808,9 \text{ кДж.}$$

Ответ: 1808,9 кДж.

5) Вычислить изменение энергии Гиббса в процессе усвоения в организме человека сахарозы, который сводится к ее окислению, если

$$\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{H}_2\text{O}) = -237 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -1545 \text{ кДж/моль}.$$

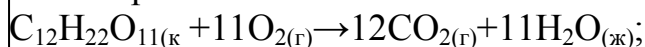
$$\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -1545 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{H}_2\text{O}) = -237 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{РЕАКЦИИ}} = ?$$

1) Напишем уравнение окисления сахарозы:



2) Напишем уравнение энергии Гиббса для реакции:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{ПРОД.}} - \sum \Delta G_{\text{ИСХ.}}$$

3) Подставляем данные из условия задачи с учетом стехиометических коэффициентов:

$$\Delta G_{\text{Р-ЦИИ}} = [12 \cdot (-394,4) + 11 \cdot (-237)] - (-1545) = -5794 \text{ кДж/моль}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta G_{\text{Р-ЦИИ}} = -5794 \text{ кДж/моль}.$$

б) Теплота образования углеводов в организме человека составляет 4,1 ккал/г. Суточная потребность в углеводах для студентов женщин 383г. Вычислить суточную потребность студентов в энергии по углеводам.

$$\Delta H_{\text{ОБР.}}(\text{УГЛ}) = 4,1 \text{ ккал/г};$$

$$m_{\text{УГЛ}} = 383 \text{ г};$$

$$\Delta H_{\text{(СУТКИ)}} = ?$$

1) Для решения задачи используем прямую пропорцию:

$$\left. \begin{array}{l} 4,1 \text{ ккал} \quad - \quad \text{на } 1 \text{ г углеводов} \\ X \quad \quad - \quad \text{на } 383 \text{ г углеводов} \end{array} \right\}$$

$$X = \frac{4,1 \cdot 383}{1} = 1570,3 \text{ ккал}.$$

$$\text{Ответ: } 1570,3 \text{ ккал}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Возможна ли реакция: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, если энергия Гиббса $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) = -1576,4 \text{ кДж/моль}$, $\text{SO}_3 = -370,37 \text{ кДж/моль}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = -3091,9 \text{ кДж/моль}$? (ответ: $-404,39 \text{ кДж/моль}$ реакция возможна)

2. Вычислить энергию Гиббса для реакции гликолиза:



если ΔG^0 молочной кислоты = -539 кДж/моль ,

а ΔG^0 глюкозы = -917 кДж/моль . (ответ: -161 кДж/моль)

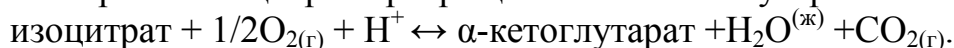
3. Теплота образования белков в организме человека составляет 4,1 ккал/г. Среднесуточная потребность в белках для студентов женщин составляет 96г. Вычислить суточную потребность студентов в энергии по белкам. (ответ: 393,6 ккал)

4. Проверьте, нет ли угрозы, что азот(I) оксид, применяемый в медицине в качестве наркотического средства, будет окисляться кислородом воздуха до токсичного азот(II) оксида, если

$$\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{N}_2\text{O}) = 104 \text{ кДж/моль}, \text{ а } \Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{NO}) = 87 \text{ кДж/моль}.$$

(ответ: $\Delta G = 140 \text{ кДж/моль}$, значит реакция окисления невозможна)

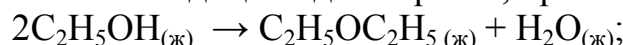
5. В цикле Кребса изоцитрат превращается в α -кетоглутарат:



Рассчитайте ΔG этой реакции, если $\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{изоцитрата}) = -1166,6 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{\text{ОБР.}}(\alpha\text{-кетоглутарата}) = -796,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{\text{ОБР.}}(\text{H}_2\text{O}) = -237 \text{ кДж/моль}$.

(ответ: $-267,2 \text{ кДж/моль}$)

6. Определить тепловой эффект реакции синтеза диэтилового эфира, применяемого в медицине для наркоза, при 298 К:

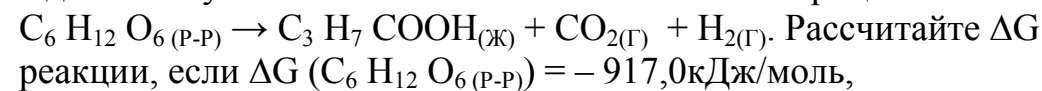


если известны стандартные теплоты сгорания веществ, участвующих в реакции: $\Delta H_{\text{СГОР.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5) = -2727 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta H_{\text{СГОР.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{(\text{ж})} = -1371 \text{ кДж/моль}$.

(ответ: -15 кДж/моль)

7. Одним из путей метаболизма глюкозы является процесс:



Рассчитайте ΔG реакции, если $\Delta G(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(\text{Р-Р})}) = -917,0 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta G(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}_{(\text{ж})}) = -376 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -394,4 \text{ кДж/моль}$.

(ответ: $-247,8 \text{ кДж/моль}$)

8. Вычислить изменение энтропии ΔS при испарении 250 г воды, если молярная теплота испарения воды составляет $44,08 \text{ кДж/моль}$.

(ответ: $612,2 \text{ кДж/моль}$)

КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая кинетика – это учение о скорости и механизме химических реакций.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени и в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

$$V = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau};$$

для гомогенных реакций: $V = -\frac{\Delta \nu}{\nu \cdot \Delta \tau};$

для гетерогенных реакций: $V = -\frac{\Delta \nu}{S \cdot \Delta \tau}.$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры.

Закон действующих масс – скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции $aA + bB \rightarrow cC$

$$V = k [A]^a \cdot [B]^b$$

где k – константа скорости химической реакции; она равна скорости химической реакции при концентрации веществ 1 моль/л и зависит от природы веществ и температуры.

Правило Вант – Гоффа – при увеличении температуры на 10°C скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

$$\frac{V_{t2}}{V_{t1}} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$$

где γ – температурный коэффициент, который показывает во сколько раз изменяется скорость химической реакции при повышении температуры на 10°C .

Энергия активации E_a – это наименьшая избыточная энергия активной молекулы, благодаря которой возможна химическая реакция.

Уравнение Аррениуса:

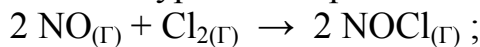
$$V = A \cdot e^{-E_a/RT} [A]^a [B]^b \quad \text{или} \quad k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Примеры решения задач

1. Во сколько раз изменится скорость химической реакции

$\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow \text{NOCl}_{(г)}$, если концентрацию NO увеличить в 2 раза?

$[\text{NO}]_2 = 2 [\text{NO}]_1$; 1) Запишем уравнение реакции:



$$\frac{V_2}{V_1} = ?$$

2) Зависимость скорости реакции от концентрации

выражается законом действующих масс:

$$V_1 = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2];$$

3) После увеличения концентрации NO уравнение имеет вид:

$$V_2 = k [2 \text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2];$$

4) Находим изменение скорости:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k [2\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{2^2}{1} = 4.$$

Ответ: скорость увеличится в 4 раза.

2. Как изменится скорость реакции $A + B_2 \rightarrow AB$, которая протекает в закрытом сосуде, если давление в системе увеличить в 5 раз?

$P_2 = 5 P_1;$	1) Запишем уравнение реакции: $2 A + B_2 \rightarrow 2 AB;$
$\frac{V_2}{V_1} = ?$	2) В закрытом сосуде давление может увеличиться в результате увеличения концентрации. Если давление

увеличивается в 5раз, то концентрация увеличится в 5раз.

3) Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс. До повышения давления: $V_1 = k[A]^2 \cdot [B];$

4) После увеличения давления и, соответственно, увеличения концентрации уравнение имеет вид: $V_2 = k [5 A]^2 \cdot [5B];$

5) Находим изменение скорости:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k[5A]^2 \cdot [5B]}{k[A]^2 \cdot [B]} = \frac{5^2 \cdot 5}{1} = 125.$$

Ответ: скорость увеличится в 125раз.

3. Во сколько раз изменится скорость реакции $NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow NOCl_{(г)}$, если давление в системе уменьшит в 4раза?

$P_1 = 4P_2;$	1) Запишем уравнение реакции: $2 NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow 2NOCl_{(г)};$
$\frac{V_2}{V_1} = ?$	2) Если давление уменьшается в 4раза, то концентрация

тоже уменьшится в 4раза.

3) Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс. До увеличения давления: $V_1 = k[A]^2 \cdot [B];$

4) После уменьшения давления и, соответственно, уменьшения концентрации уравнение имеет вид: $V_2 = k [1/4 A]^2 \cdot [1/4 B];$

5) Находим изменение скорости:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k[1/4 \cdot A]^2 \cdot [1/4 \cdot B]}{k[A]^2 \cdot [B]} = \frac{0,25^3}{1} = 0,0156..$$

(ответ: скорость уменьшится в $1 / 0,0156$ раз, т.е. в 64 раза)

4. Константа скорости реакции $C + 2D \rightarrow K$ составляет $0,4 \text{ л}^2/\text{моль} \cdot \text{сек}$. Концентрация вещества $C = 3 \text{ моль/л}$, а вещества $D = 4 \text{ моль/л}$.

Вычислить скорость прямой реакции.

$[C] = 3 \text{ моль/л};$	1) Запишем уравнение реакции: $C + 2D \rightarrow K;$
$[D] = 4 \text{ моль/л};$	2) Зависимость скорости реакции от концентрации
$k = 0,4 \text{ л}^2/\text{моль} \cdot \text{сек};$	выражается законом действующих масс:
$V = ?$	$V = k [C] \cdot [D]^2;$
	3) Подставляем данные из задачи и вычисляем
	скорость:

$$V = 0,4 \cdot 3 \cdot 4 = 4,8 \text{ моль/ л} \cdot \text{сек}.$$

Ответ: скорость реакции $4,8 \text{ моль/ л} \cdot \text{сек}$.

5. Константа скорости распада пенициллина при $36^\circ C$ равна $6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$,

а при $41^{\circ}\text{C} - 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Вычислить температурный коэффициент реакции.

$k(36^{\circ}\text{C}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1};$ $k(41^{\circ}\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1};$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black;"/> $\gamma = ?$	1) Используем правило Вант – Гоффа: $\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}};$ отсюда $\gamma^{\frac{41-36}{10}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2;$ $\gamma^{0,5} = 2; \quad \gamma = 4.$
<u>Ответ:</u> $\gamma = 4.$	

6. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температуру повысить на 30°C ($\gamma = 3$)?

$\Delta t = 30^{\circ};$ $\gamma = 3;$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black;"/> $\frac{V_2}{V_1} = ?$	1) Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}};$ 2) Подставляем данные из условия задачи: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{30}{10}} = 3^3 = 81.$
<u>Ответ:</u> 81раз	

7. При увеличении температуры на 20°C скорость реакции увеличилась в 16 раз. Вычислить температурный коэффициент реакции.

$\Delta t = 20^{\circ};$ $V_2 = 16V_1;$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black;"/> $\gamma = ?$	1) Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}};$ 2) Подставляем данные из условия задачи: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{20}{10}}; \quad 16 = \gamma^2, \quad \gamma = 4.$
<u>Ответ:</u> $\gamma = 4$	

8. Во сколько раз изменится скорость реакции, если температура в ходе реакции изменилась с 18°C до 38°C , а температурный коэффициент равен 3?

$t_1 = 18^{\circ}\text{C};$ $t_2 = 38^{\circ}\text{C};$ $\gamma = 3;$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black;"/> $\frac{V_2}{V_1} = ?$	1) Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}};$ 2) Подставляем данные из условия задачи: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = 3^{\frac{38-18}{10}} = 3^2 = 9.$
<u>Ответ:</u> 9раз.	

Задачи для самостоятельного решения

1) Во сколько раз изменится скорость химической реакции

- $N_{2(г)} + H_{2(г)} \rightarrow NH_{3(г)}$, если концентрацию H_2 увеличить в 2раза?
(ответ: 8раз)
- 2) Как изменится скорость реакции $C_2 + D \rightarrow CD$, которая протекает в закрытом сосуде, если давление в системе увеличить в 4 раза?
(ответ: увеличится в 64раза)
- 3) Как изменится скорость химической реакции $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$, если концентрацию кислорода уменьшить в 2 раза?
(ответ: уменьшится в 2 раза)
- 4) Во сколько раз изменится скорость реакции $CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$, если давление в системе уменьшить в 3раза?
(ответ: скорость уменьшится в 27раз)
- 5) Константа скорости реакции ацилирования толуолсульфогидраза этиловым эфиром щавелевой кислоты при $30^{\circ}C$ равна $2,34 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Вычислить начальную скорость этой реакции, если исходные концентрации реагентов одинаковые и составляют $0,05 \text{ моль/л}$.
(ответ: $0,00585 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$)
- 6) Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температуру повысить на 40° ($\gamma = 3$)?
(ответ: в 265раз)
- 7) При увеличении температуры на 30° скорость реакции увеличилась в 27 раз. Вычислить температурный коэффициент реакции.
(ответ: $\gamma = 3$).
- 8) Во сколько раз изменится скорость реакции, если температура в ходе реакции изменилась с $25^{\circ}C$ до $55^{\circ}C$, а температурный коэффициент равен 2?
(ответ: 8раз)

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Необратимыми называют реакции, в которых исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции, т.е. реакция идет до конца.

Признаки необратимости:

а) выпадение осадка: $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4 \downarrow$;

б) выделение газа: $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$;

в) образование слабого электролита: $2 NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$.

Обратимыми называют реакции, в которых конечные продукты взаимодействуют между собой с образованием исходных веществ. Такие реакции идут не до конца, а до состояния равновесия.

Химическое равновесие – это состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций одинаковы.

Равновесными называют концентрации, которые устанавливаются на состояние равновесия (для исходных веществ равновесная концентрация это количество вещества, которое осталось на момент равновесия; для

продуктов реакции – это количество вещества, которое образовалось на момент равновесия).

Химическое равновесие характеризуется **константой равновесия** K_p , которая равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях равным стехиометрическим коэффициентам.

В соответствии с законом действующих масс для обратимой реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ выражение K_p можно записать следующим образом:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Термодинамические условия равновесия:

$$\Delta G = 0, \quad \Delta F = 0.$$

K_p показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции.

Если $K_p > 1$, то быстрее идет прямая реакция; $\Delta G < 0$.

Если $K_p < 1$, то быстрее идет обратная реакция; $\Delta G > 0$.

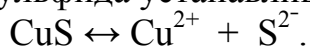
Если $K_p = 1$, то $\Delta G = 0$ (состояние равновесия).

K_p зависит от природы реагирующих веществ и температуры, и не зависит от концентрации и катализатора.

Смещение химического равновесия – это переход системы из одного равновесного состояния в другое.

Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, произвести воздействие (изменить концентрацию, давление, температуру), то равновесие сдвигается в направлении той реакции, которая ослабляет это воздействие.

Химическое равновесие устанавливается в насыщенном растворе соли между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном **растворе** купрум сульфида устанавливается равновесие:



Константа равновесия этого процесса выражается уравнением:

$$K_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS}]}$$

Концентрация CuS как малорастворимого вещества постоянная, поэтому

$$K_p \cdot [\text{CuS}] = \text{ПР},$$

где ПР – это произведение растворимости. Следовательно:

$$\text{ПР} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}].$$

Таким образом, **в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная и называется произведением растворимости ПР.** Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться.

Численное значение ПР можно найти, зная его растворимость. Например, растворимость CaSO_4 при 20°C равна $1,5 \cdot 10^{-2}$. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равна

Ответ: $[N_2O_4]_{исх.} = 0,44$ моль/л.

2. В системе $NO + O_2 \leftrightarrow NO_2$ равновесные концентрации веществ: $[NO] = 0,2$ моль/л, $[O_2] = 0,3$ моль/л, $[NO_2] = 0,4$ моль/л. Вычислить константу равновесия.

$[NO] = 0,2$ моль/л; $[O_2] = 0,3$ моль/л; $[NO_2] = 0,4$ моль/л; <hr/> $K_p = ?$	1) Напишем уравнение реакции: $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$; 2) Выражение K_p для данной реакции можно записать следующим образом: $K_p = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0,4^2}{0,2^2 \cdot 0,3} = 13,3$
--	---

Ответ: $K_p = 13,3$.

3. В какую сторону смещается химическое равновесие реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, если давление в системе увеличить в 3 раза?

$P_2 = 3P_1$; <hr/> $\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = ?$	1) Напишем уравнение реакции: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$; 2) Выражение K_p для данной реакции до повышения давления: $K_{p1} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$;
---	--

3) При повышении давления в 3 раза концентрация увеличивается тоже в 3 раза. Выражение K_p для данной реакции после повышения давления:

$$K_{p2} = \frac{[3NH_3]^2}{[3N_2] \cdot [3H_2]^3} = \frac{1}{9}$$

4) Найдем отношение констант равновесия:

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{1 \cdot 9}{1} = 9.$$

K_{p1} увеличивается в 9 раз, значит равновесие смещается в сторону прямой реакции. Ответ: в сторону прямой реакции.

4. В каком направлении сместится равновесие реакции

$CO + H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$, если концентрации всех веществ уменьшат в 2 раза?

$C_1 = 2C_2$; <hr/> $\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = ?$	1) Напишем уравнение реакции: $2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$; 2) Выражение K_p для данной реакции до уменьшения концентрации: $K_{p1} = \frac{[CH_4] \cdot [CO_2]}{[CO]^2 \cdot [H_2]^2}$;
---	---

3) Выражение K_p для данной реакции после уменьшения

концентрации:
$$K_{p2} = \frac{[0,5CH_4] \cdot [0,5CO_2]}{[0,5CO]^2 \cdot [0,5H_2]^2} = \frac{1}{0,25} = 4;$$

4) Найдем отношение констант равновесия:

$\frac{K_{P1}}{K_{P2}} = \frac{1}{4} = 0,25$, или $\frac{K_{P2}}{K_{P1}} = 4$. То есть равновесие сместится в сторону обратной реакции.

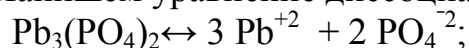
Ответ: в сторону обратной реакции.

5. Вычислить произведение растворимости ПР пловбум фосфата $Pb_3(PO_4)_2$, если растворимость этой соли $1,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

$$[Pb_3(PO_4)_2] = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л;}$$

$$ПР = ?$$

1) Напишем уравнение диссоциации соли



2) ПР вычисляем по формуле:

$$ПР = [Pb^{+2}]^3 \cdot [PO_4^{-3}]^2;$$

3) Находим концентрацию каждого иона в растворе:

$$[Pb^{+2}] = 3 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9} = 4,5 \cdot 10^{-9};$$

$$[PO_4^{-3}] = 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9} = 3 \cdot 10^{-9};$$

4) Вычисляем ПР: $ПР = (4,5 \cdot 10^{-9})^3 \cdot (3 \cdot 10^{-9})^2 = 8,2 \cdot 10^{-43}$.

Ответ: $ПР = 8,2 \cdot 10^{-43}$.

Примеры решения задач

1. Метилловый эфир метоксиуксусной кислоты (промежуточный продукт синтеза витамина В₆) получают по реакции:
 $CH_3OCH_2COOH + CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_2COOCH_3 + H_2O$.
 Вычислить константу равновесия K_p реакции, если на момент равновесия из 1 моль кислоты и 1 моль спирта образовалось 0,562 моль сложного эфира. (ответ: 1,646)
2. В печени протекает ферментативный обратимый процесс:
 глюкозо – 1 – фосфат \leftrightarrow глюкозо – 6 – фосфат. При 37⁰С концентрация глюкозо – 1 – фосфат равна 0,001 моль/л,
 а глюкозо – 6 – фосфата - 0,019 моль/л. Вычислить K_p . (ответ: 19)
3. Рассчитайте константу равновесия для обратимой реакции $NO + O_2 \leftrightarrow NO_2$, если в состоянии равновесия $[NO] = 0,056$ моль/л, $[O_2] = 0,02$ моль/л, $[NO_2] = 0,044$ моль/л. (ответ: 30,87)
4. Равновесие в системе $2A + B \leftrightarrow 3C + D$ установилась при таких равновесных концентрациях А,В,С и D соответственно: 2,5; 1; 1,7; 0,8 моль/л. Рассчитать константу равновесия. (ответ: 1,59)
5. Вычислить произведение растворимости ПР барий гидроксида $Ba(OH)_2$, если растворимость этой соли $9,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. (ответ: $3,5 \cdot 10^{-3}$)
6. Вычислить произведение растворимости аргентум арсената Ag_3AsO_4 , если Растворимость этой соли $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.
7. В каком направлении сместится равновесие реакции $NO + O_2 \leftrightarrow NO_2$, если концентрации всех веществ уменьшить в 4 раза.
 (ответ: в сторону обратной реакции)
8. Для реакции: L-глутаминовая кислота + пируват \leftrightarrow α – кетоглутаровая

кислота + L-аланин константа равновесия при 30⁰С равна 1,11. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях: L-глутаминовая кислота и пируват по 0,00003 моль/л, α – кетоглутаровая кислота и L-аланин по 0,005 моль/л? (ответ: в обратном направлении).

9. В водном растворе метиламин является основанием:
 $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$. Вычислить константу равновесия, если исходная концентрация метиламина равна 0,1 моль/л, а концентрация гидроксид-иона после установления равновесия равна $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 (ответ: $4,7 \cdot 10^{-4}$)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гальванический элемент – это система, в которой химическая энергия превращается в электрическую.

Электродным называется потенциал, возникающий на металлическом электроде, погруженном в раствор соли этого металла. Схема этого полуэлемента: $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$.

Величину электродного потенциала можно рассчитать по **уравнению Нернста**:

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

где e_0 – нормальный электродный потенциал; это потенциал, возникающий на электроде, погруженном в раствор соли этого металла с концентрацией 1 моль/л;

R – универсальная газовая постоянная = 8,313 Дж/К· моль;

T – температура по Кельвину;

n – заряд иона;

F – число Фарадея 96500 Кл/моль;

a – активность ионов металла (или концентрация).

При 18⁰С уравнение имеет вид:

$$e = e_0 + \frac{0,058}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

При 25⁰С уравнение имеет вид:

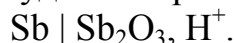
$$e = e_0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Например, схема и уравнение для полуэлемента с серебряным электродом при 18⁰С:

$$\text{Ag} | \text{AgNO}_3; \quad e = e_{\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,058}{n} \lg C_{\text{Ag}^+}.$$

Для определения концентрации H^+ используют водородный электрод, схема которого имеет вид: $\text{Pt} (\text{H}_2) | \text{H}^+$ (потенциал нормального водородного электрода принят за 0) и стеклянный электрод: стекло | H^+ .

Для внутрижелудочной рН-метрии используют сурьмяный электрод:



Потенциалы этих электродов зависят от концентрации H^+ .

Электроды сравнения:

хлорсеребряный $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$, потенциал которого $+0,238\text{В}$ и

каломельный $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$, потенциал которого $+0,25\text{В}$.

Гальванические элементы

Схема гальванического элемента Якоби:



Уравнение ЭДС гальванического элемента Якоби:

$$\text{ЭДС} = e^\circ_{\text{Cu}} - e^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}} \right].$$

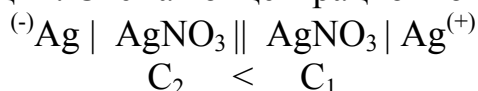
Уравнение ЭДС гальванического элемента общего типа (электроды из разного металла):

$$\text{ЭДС} = e^\circ_1 - e^\circ_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2};$$

при 18°C :
$$\text{ЭДС} = e^\circ_1 - e^\circ_2 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2};$$

при 25°C :
$$\text{ЭДС} = e^\circ_1 - e^\circ_2 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

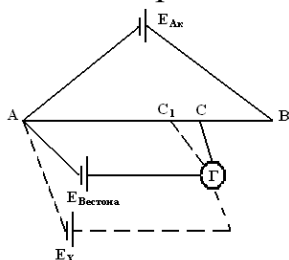
Концентрационным называется гальванический элемент, состоящий из однометаллических электродов, погруженных в растворы их солей разной концентрации. Схема концентрационного элемента:



Уравнение ЭДС концентрационного элемента:

$$\text{ЭДС} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2};$$

Практически ЭДС элемента определяют компенсационным методом.



Находят цену деления реохорда:

$$\text{Ц.Д.} = \frac{E_{\text{ВЕСТОНА}}}{AC};$$

где $E_{\text{ВЕСТОНА}} = 1,018 \text{ В}$;

AC – отрезок, на котором компенсируется элемент Вестона.

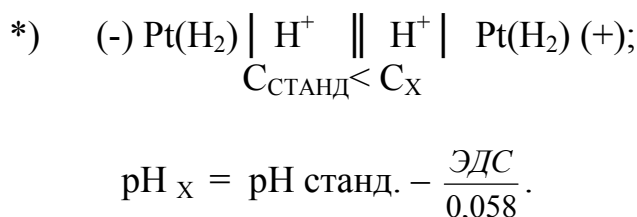
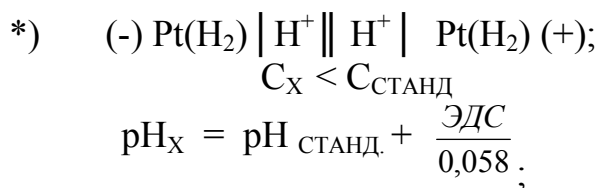
Находят ЭДС гальванического элемента

$$\text{ЭДС} = \text{Ц.Д.} \cdot AC_1$$

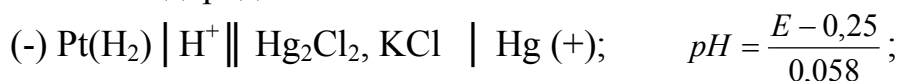
где AC_1 – отрезок, на котором компенсируется гальванический элемент.

Для определения рН растворов составляют такие гальванические элементы или цепи:

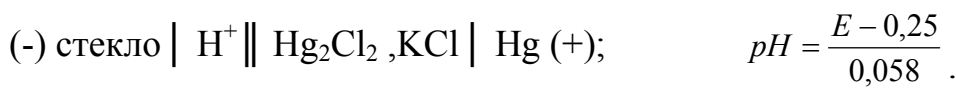
а) водородно – водородный элемент:



б) каломельно-водородный элемент:



в) каломельно-стеклянный элемент:



г) водородно - хлорсеребряный элемент:



Примеры решения задач

1) Элемент состоит из водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор и нормального водородного электрода. Цена деления реохорда 3,4мВ/мм, а исследуемый элемент компенсируется на отрезке 40мм. Написать схему этой цепи и вычислить рН исследуемого раствора при 18⁰С.

ЦД = 3,4мВ/мм;
АС₁ = 40мм;
t = 18⁰С
e⁰_Н = 0;

1) Это элемент концентрационный, так как состоит из одинаковых электродов:



рН - ?

2) При 18⁰С:

$$\text{pH}_X = \text{pH}_{\text{СТАНД}} + \frac{\text{ЭДС}}{0,058}; \quad \text{pH}_{\text{СТАНД}} = 0, \quad \text{тогда } \text{pH}_X = \frac{\text{ЭДС}}{0,058};$$

3) Находим ЭДС: ЭДС = ЦД · АС₁ = 3,4 · 40 = 136мВ = 0,136В;

4) Находим pH_x : $pH_x = \frac{0,136}{0,058} = 2,34.$

Ответ: $pH = 2,34.$

2) Элемент состоит из водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор и каломельного электрода. Элемент Вестона компенсируется на отрезке реохорда $AC = 350$ мм., а исследуемый элемент компенсируется на отрезке 200 мм. Написать схему этой цепи и вычислить pH исследуемого раствора при $25^\circ C$.

$AC = 350$ мм; $AC_1 = 400$ мм; $t = 25^\circ C$; $pH = ?$	1) Схема каломельно – водородного элемента: $(-) Pt(H_2) H^+ Hg_2Cl_2, KCl Hg (+)$ 2) Формула вычисления pH для каломельно-водородного элемента: $pH = \frac{E - 0,25}{0,059} ;$
--	--

3) Находим ЭДС:

$$ЭДС = \frac{E_{\text{ВЕСТОНА}}}{AC} \cdot AC_1 = \frac{1,018}{350} \cdot 200 = 0,58V;$$

4) Находим pH :

$$pH = \frac{E - 0,25}{0,058} = \frac{0,58 - 0,25}{0,059} = 5,59.$$

Ответ: $pH = 5,59.$

3) Элемент состоит из двух водородных электродов.

Один электрод погружен в раствор с $pH 4$, а другой в раствор с $pH 1$. Написать схему этого элемента и вычислить ЭДС при $18^\circ C$.

$pH_1 = 4$; $pH_2 = 1$; $t = 18^\circ C$; <hr/> $ЭДС = ?$	1) Это элемент концентрационный, так как состоит из одинаковых электродов: $(-) Pt(H_2) H^+ H^+ Pt(H_2) (+);$ $C_1 < C_2;$ 2) Если $pH=4$, то $[H^+] = 10^{-4}$. Если $pH=1$, то $[H^+] = 10^{-1}$. 3) Уравнение ЭДС концентрационного элемента при $18^\circ C$: $ЭДС = 0,058 \cdot \lg \frac{C_2}{C_1} = 0,058 \cdot \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,058 \cdot \lg 10^3 = 0,174V.$
---	---

Ответ: $ЭДС = 0,174V.$

4) Элемент состоит из водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор и хлорсеребряного электрода. Цена деления реохорда $5,6$ мВ/мм, а исследуемый элемент компенсируется на

отрезке 60мм. Написать схему этой цепи и вычислить рН исследуемого раствора при 18⁰С.

ЦД = 3,4мВ/мм;
 АС₁ = 60мм;
 t = 18⁰С;
 e_{Ag-Cl} = 0,238В;

1) Схема водородно – хлорсеребряного элемента:



2) Уравнение вычисления рН для данной цепи:

$$pH = \frac{E_{ДС} - e_{Cl-Ag}}{0,058};$$

ЭДС = ?

3) Находим ЭДС:

$$ЭДС = ЦД \cdot АС_1 = 5,6 \cdot 60 = 336\text{мВ} = 0,336\text{В};$$

4) Находим рН:

$$pH = \frac{0,336 - 0,238}{0,058} = 1,69$$

Ответ: рН= 1,69.

5) Элемент состоит из водородного электрода, погруженного в кровь и каломельного электрода. ЭДС этого элемента 698мВ. Написать схему этой цепи и вычислить рН крови при 37⁰С.

ЭДС = 698мВ;
 t = 37⁰С;

1) Схема каломельно –водородного элемента:



2) Уравнение вычисления рН для это цепи при 37⁰С:

$$pH = \frac{E_{ДС} - 0,25}{0,061};$$

рН = ?

$$pH = \frac{0,698 - 0,25}{0,061} = 7,36.$$

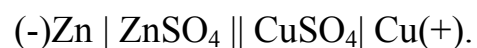
3) Находим рН крови:

Ответ: рН= 7,36.

б)Вычислить ЭДС и написать схему медно – цинкового элемента при 25⁰С, если концентрация электролитов в полуэлементах: 1М CuSO₄ и 0,01М ZnSO₄. (e⁰_{Zn} = - 0,76 В; e⁰_{Cu} = + 0,34 В).

C(CuSO₄) = 1моль/л;
 C(ZnSO₄) = 0,01моль/л;
 e⁰_{Zn} = - 0,76 В;
 e⁰_{Cu} = + 0,34 В;
 t = 25⁰С;

1) Схема медно- цинкового элемента или элемента Якоби:



2) Уравнение ЭДС этого элемента:

$$ЭДС = e^{\circ}_{\text{Cu}} - e^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

3) Подставляя данные из условия задачи, находим ЭДС при 25⁰С:

$$ЭДС = 0,34 - (-0,76) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 1,159\text{В}.$$

Ответ: ЭДС = 1,159В.

7)ЭДС водородно – водородного элемента при 25⁰С составляет 0,177В. Концентрация протонов в одном полуэлементе 10⁻⁴. Написать схему

этого элемента и вычислить концентрацию протона в другом полуэлементе, которая меньше, чем известная.

ЭДС = 0,177В; 1) Это элемент концентрационный, так как состоит из
 $[H^+]_1 = 10^{-4}$; одинаковых электродов:
 $t = 25^{\circ}C$; (-) Pt(H₂) | H⁺ || H⁺ | Pt(H₂) (+);

2) Уравнение ЭДС при 25⁰С имеет вид:
 $[H^+]_2 = ? \quad ЭДС = 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-4}}{[H^+]_2} ;$

3) Преобразуем это уравнение: $\frac{ЭДС}{0,059} = \lg 10^{-4} - \lg [H^+]_2$,

Отсюда: $-\lg [H^+]_2 = \frac{ЭДС}{0,059} - \lg 10^{-4} = \frac{0,177}{0,059} + 4 = 7$;

$[H^+]_2 = \text{ant } \lg 7 = 10^{-7}$. Ответ: $[H^+]_2 = 10^{-7}$

8) рН мочи измеряют с помощью стеклянного электрода. Электрод сравнения – хлорсеребряный. ЭДС этого элемента компенсируется на отрезке 30см, а цена деления 0,02 в/см. Написать схему этого элемента и вычислить рН при 37⁰С.

АС₁ = 30см;
 ЦД = 0,02 в\см;
 $t = 37^{\circ}C$;
 рН = ?

1) Схема стеклянно – хлорсеребряного элемента:

(-) стекло | H⁺ || AgCl, KCl | Ag (+)

2) Формула вычисления рН для стеклянно - хлорсеребряного элемента:

$$pH = \frac{ЭДС - 0,238}{0,058};$$

3) Находим ЭДС: ЭДС = ЦД · АС₁ = 0,02 · 30 = 0,6В;

4) Находим рН:

$$pH = \frac{0,6 - 0,238}{0,059} = 6,14.$$

Ответ: рН= 6,14.

Задачи для самостоятельного решения

- 1) Элемент состоит из двух водородных электродов. Один электрод погружен в раствор с рН 7, а другой в раствор с рН 3. Написать схему этого элемента и вычислить ЭДС при 18⁰С.
(ответ: 0,232 В)
- 2) Гальванический элемент состоит из водородного электрода и каломельного, погруженного в желудочный сок, ЭДС этого элемента при 25⁰С 0,327. Написать схему этого элемента и вычислить рН желудочного сока.
(ответ: рН = 1,3)
- 3) Вычислить рН крови с помощью водородно – хлорсеребряного элемента, если ЭДС элемента компенсируется на отрезке 30см, цена деления

- 0,023В/см, а измерение проводят при температуре 37⁰С. Написать схему этой цепи. (ответ: рН = 7,36)
- 4) ЭДС водородно – водородной цепи при 18⁰С составляет 0,232В. Концентрация протонов в одном полуэлементе 10⁻⁵. Написать схему этой цепи и вычислить концентрацию протонов в другом полуэлементе, которая меньше, чем в первом. (ответ: 10⁻⁹)
- 5) Вычислить ЭДС и написать схему хромово - алюминиевого элемента при 25⁰С, если концентрация электролитов в полуэлементах: 0,01М Al₂(SO₄)₃ и 0,1М Cr₂(SO₄)₃. (e⁰_{Cr} = - 0,71В; e⁰_{Al} = -1,56 В). (ответ: 0,869)

ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИЛИ РЕДОКС - СИСТЕМЫ

Окислительно – восстановительные или редокс – системы

это системы, в которых индифферентный электрод не обменивается ионами с раствором, а только обеспечивает подвод или отвод электронов для окислительно – восстановительной реакции, протекающей в растворе, содержащем окисленную и восстановленную формы одного вещества.

Схема редокс – системы: Pt | FeCl₂, FeCl₃.

Редокс – потенциал вычисляют по уравнению Петерса:

$$e_{\text{red}} = e^0_{\text{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]};$$

где e⁰_{red} - нормальный редокс -потенциал; это потенциал, возникающий на электроде, погруженном в раствор при соотношении в нем окисленной и восстановленной форм равном 1;

n - число электронов, которое отдает восстановитель или принимает окислитель.

При 18⁰С:

$$e_{\text{red}} = e^0_{\text{red}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]};$$

при 25⁰С:

$$e_{\text{red}} = e^0_{\text{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]};$$

Примеры решения задач

1. Сколько электронов принимает участие в окислительно – восстановительной реакции, если $e_{red} = 0,121В$, $e^0_{red} = 0,18В$, концентрация окисленной формы 1моль/л, а восстановленной 10моль/л ($t = 25^0С$)?

$$e_{red} = 0,121В;$$

$$e^0_{red} = 0,18В;$$

$$[окисл.] = 1моль/л;$$

$$[восст.] = 10моль/л;$$

$$t = 25^0С;$$

$$n - ?$$

1) Записываем уравнение Петерса:

$$e_{red} = e^0_{red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[окислителя]}{[восстановителя]};$$

2) При $25^0С$ уравнение имеет вид:

$$e_{red} = e^0_{red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[окислителя]}{[восстановителя]}.$$

3) Подставляем данные из условия задачи:

$$0,121 = 0,18 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10};$$

$$0,121 - 0,18 = \frac{0,059}{n} \lg 10^{-1};$$

$$-0,059 = \frac{0,059 \cdot (-1)}{n}; \quad n = 1.$$

(ответ: 1 электрон)

2) Вычислить нормальный окислительно – восстановительный потенциал при $18^0С$, если $e_{red} = -0,15В$, а в системе 60% окисленной формы и 30% восстановленной формы. В окислительно – восстановительной реакции принимает участие два электрона.

$$e_{red} = -0,15В;$$

$$[окисл.] = 60\%;$$

$$[восст.] = 30\%;$$

$$t = 18^0С;$$

$$e^0_{red} = ?$$

1) Записываем уравнение Петерса:

$$e_{red} = e^0_{red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[окислителя]}{[восстановителя]};$$

2) При $18^0С$ уравнение имеет вид:

$$e_{red} = e^0_{red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[окислителя]}{[восстановителя]};$$

3) Подставляем данные из условия задачи:

$$-0,15 = e^0_{red} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{60}{30};$$

$$-0,15 = e^0_{red} + 0,029 \lg 2; \quad -0,15 = e^0_{red} + 0,029 \cdot 0,3;$$

$$e^0_{red} = -0,15 - 0,0087 = 0,1587В. \quad (\text{ответ: } 0,1578В)$$

3) Для окислительно – восстановительной системы пируват – лактат $e_{red} = 0,22 В$, $e^0_{red} = 0,180$. В реакции принимают участие два электрона. Вычислить соотношение окисленной и восстановленной форм вещества при $18^0С$.

$$e_{red} = 0,22 В;$$

$$e^0_{red} = 0,180 В;$$

1) Записываем уравнение Петерса:

$$e_{red} = e^0_{red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[окислителя]}{[восстановителя]};$$

$$n = 2;$$

$$t = 18^{\circ}\text{C};$$

2) При 18°C уравнение имеет вид:

$$e_{\text{red}} = e^0_{\text{red}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]};$$

$$\frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восстан.}]} = ?$$

3) Подставляем данные из условия задачи:

$$0,22 = 0,18 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]};$$

$$\lg \frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]} = \frac{0,22 - 0,18}{0,029} = 1,4;$$

$$\frac{[\text{окислителя}]}{[\text{восстановителя}]} = 25.$$

Ответ: 25.

4) ЭДС гальванического элемента (-) $\text{Pt}(\text{H}_2) \mid [\text{H}^+] = 1 \parallel \text{Mn}^{+2}, \text{MnO}_4^- \mid \text{Pt}(+)$ составляет 1,52В. Вычислить редокс - потенциал при 25°C .

$$\text{ЭДС} = 1,52\text{В};$$

$$t = 25^{\circ}\text{C};$$

$$e_{\text{red}} = ?$$

1) ЭДС гальванического элемента равен разности электродных потенциалов:

$$\text{ЭДС} = e_{\text{Mn}^{+2}/\text{MnO}_4^-} - e_{\text{H}}$$

2) Потенциал водородного электрода равен 0, так как

электрод погружен в раствор с $[\text{H}^+] = 1$, т.е. это нормальный водородный электрод;

3) Решаем уравнение относительно e_{red} :

$$e_{\text{Mn}^{+2}/\text{MnO}_4^-} = \text{ЭДС} - e_{\text{H}} = 1,52 - 0 = 1,52.$$

Ответ: 1,52В.

5) Элемент состоит из каломельного электрода и редокс – системы $\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3}$. ЭДС этого элемента компенсируется на отрезке 20см, а элемент Вестона - на отрезке 60см. Написать схему этого элемента и вычислить e_{red} при 18°C .

$$\text{AC}_1 = 60\text{см};$$

$$\text{AC}_2 = 20\text{см};$$

$$t = 18^{\circ}\text{C};$$

$$e_{\text{red}} = ?$$

1) Напишем схему элемента, предполагая, что редокс-потенциал отрицательный по отношению к каломельному:



2) Запишем уравнение ЭДС как разность электродных потенциалов:

$$\text{ЭДС} = e_{\text{КАЛ.}} - e_{\text{red}}; \text{отсюда } e_{\text{red}} = e_{\text{КАЛ.}} - \text{ЭДС};$$

3) Находим ЭДС из данных компенсации:

$$\text{ЭДС} = \frac{1,018}{60} \cdot 20 = 0,339\text{В};$$

4) Находим e_{red} : $e_{\text{red}} = 0,25 - 0,339 = -0,089\text{В}.$

Ответ: -0,089В.

б) Окисляются или восстанавливаются цитохромы в редокс – системе, если e_{red} флавинового фермента - 0,06В, а цитохромов +0,5В?

Решение: так как редокс – потенциал флавинового фермента отрицательный, то фермент будет восстановителем по

отношению к цитохромам. Следовательно, цитохромы будут восстанавливаться.

7) **Какими свойствами – окислителя и восстановителя – обладает цитохром C ($e_{red} = 0,26V$) по отношению к системе пируват/лактат ($e_{red} = 0,18V$)?**

Решение: так как редокс – потенциал цитохрома C более положительный, чем редокс – потенциал пируват/лактат, то цитохром C будет окислителем.

Задачи для самостоятельного решения

- 1) Вычислить нормальный окислительно – восстановительный потенциал при $25^{\circ}C$, если $e_{red} = -0,3V$ и в системе 80% окисленной и 20% восстановленной форм вещества. В окислительно – восстановительной реакции принимает участие 2 электрона. (ответ: $-0,3174V$)
- 2) Потенциал окислительно – восстановительного электрода в системе $FeCl_3 - FeCl_2$ составляет $0,880V$, $e^{\circ}_{red Fe^{+3} - Fe^{+2}} = 0,77V$. Вычислить соотношение концентрации окисленной и восстановленной форм в системе ($t = 18^{\circ}C$). (ответ: 78 /1)
- 3) Элемент состоит из каломельного электрода и редокс – системы $Cr^{+2} - Cr^{+3}$. ЭДС этого элемента компенсируется на отрезке 35см, а цена деления реохорда $0,02V/cm$. Написать схему этого элемента и вычислить e_{red} при $25^{\circ}C$. (ответ: $-0,45V$)
- 4) Какими свойствами – окислителя и восстановителя – обладает аскорбиновая кислота ($e_{red} = 0,14V$) по отношению к системе пируват/лактат ($e_{red} = 0,18V$)? (ответ: восстановитель)
- 5) Для определения аскорбиновой кислоты ($e_{red} = 0,14V$) применяют краситель 2,6-дихлорфенолиндофенол ($e_{red} = 0,217V$). Окисляется или восстанавливается аскорбиновая кислота под действием красителя? (ответ: окисляется)
- 6) Для определения системы сукцинат – фумарат ($e_{red} = -0,03V$) используют краситель ($e_{red} = 0,217V$). Окисляется или восстанавливается система сукцинат – фумарат под действием красителя? (ответ: окисляется)

СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ ЧАСТИЦЫ (МИЦЕЛЛЫ)

Коллоидные растворы (или золи)– это микрогетерогенные системы с размером частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ м.

Методы получения коллоидных систем:

- а) дисперсионный: метод коллоидной мельницы, ультразвуковой,

- пептизация.
- б) конденсационный: физическая конденсация,
метод замены растворителя,
химическая конденсация (реакции окисления,
восстановления, обмена, гидролиза).

Условия получения коллоидных систем методом химической конденсации:

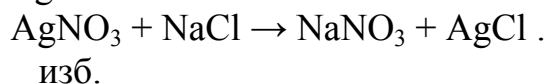
- низкая концентрация исходных веществ;
- избыток одного из исходных веществ;
- низкая растворимость одного из продуктов реакции.

Коллоидная частица называется **мицелла**.

Наиболее распространенным методом получения коллоидных частиц является метод химической конденсации, в котором используются различные химические реакции.

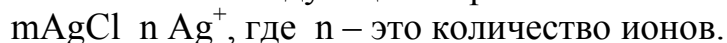
А) *Получение золь реакции двойного обмена.*

а) **Строение коллоидной частицы** рассмотрим на примере образования мицеллы золь AgCl .

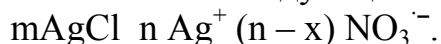


Составные части мицеллы: ядро, адсорбционный слой, диффузный слой.

Ядро мицеллы представляет собой совокупность многих нерастворимых в воде молекул AgCl . Записывается это следующим образом: $m\text{AgCl}$. Ядро это твердая частица. А любая твердая поверхность обладает адсорбционными свойствами. Т.е. ядро может адсорбировать ионы из раствора. При образовании золь в растворе образуются ионы Na^+ , NO_3^- , а также ионы Ag^+ , которые появляются в растворе, если в избытке взять AgNO_3 . Адсорбция ионов идет избирательно по правилу Панета – Фаянса. Таким образом, из трех ионов Na^+ , NO_3^- , Ag^+ избирательно адсорбируются будут ионы Ag^+ , так как они проявляют химическое сродство к ядру (или входят в состав ядра). Записывается это следующим образом:

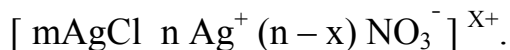


Теперь частица заряжена положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные ионы из раствора, т.е. ионы NO_3^- в количестве меньшем, чем ионов Ag^+ . Записывается это следующим образом:



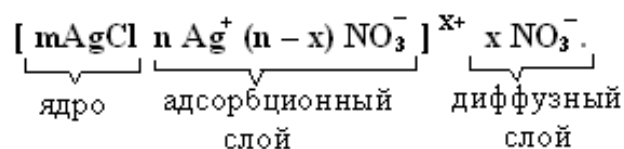
Ионы Ag^+ и NO_3^- составляют **адсорбционный слой**. Ионы Ag^+ , которые адсорбируются первыми называются **потенциалопределяющими ионами**, а ионы NO_3^- – **противоионами**.

Ядро вместе с адсорбционным слоем называется **гранулой**. Гранула имеет заряд, так как положительно заряженных ионов в адсорбционном слое больше:



Гранула это та частица, которая перемещается в электрическом поле.

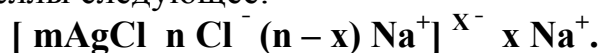
Мицелла в целом электронейтральна, т.е. заряд гранулы нейтрализуется отрицательными ионами NO_3^- в количестве x :



Таким образом, мицелла образуется благодаря стабилизирующему действию ионов Ag^+ .



то строение мицеллы следующее:

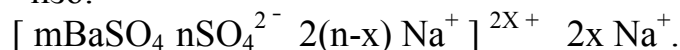


Ионом – стабилизатором являются ионы Cl^-

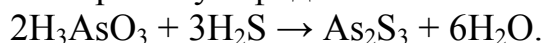
в) Если в растворе присутствуют многозарядные ионы, то необходимо учитывать коэффициенты:



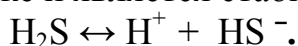
изб.



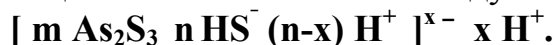
г) Образование золя арсен сульфида.



Так как сероводород пропускают через раствор мышьяковистой кислоты, то он в избытке и является стабилизатором:



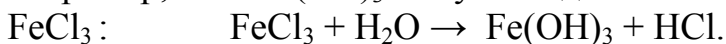
Строение мицеллы можно записать следующим образом:



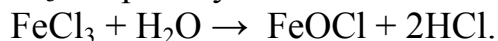
Б) *Образование зольей реакцией гидролиза.*

Гидролизом обычно получают золи гидроксидов металлов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.

Например, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получают добавлением в кипящую воду раствора FeCl_3 :



В воде соль FeCl_3 гидролизует:

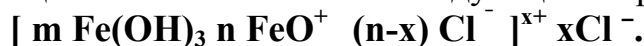


Образующаяся основная соль FeOCl диссоциирует:



Ион FeO^+ является стабилизатором.

Строение мицеллы можно записать следующим образом:

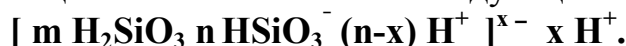


В) *Образование зольей в результате диссоциации поверхностных ионогенных групп.*

Например, получение золя H_2SiO_3 , молекулы которой диссоциируют:

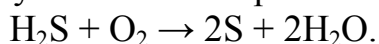


Строение мицеллы можно записать следующим образом:



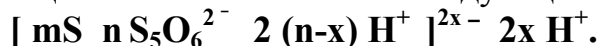
Г) *Получение золей путем реакции окисления.*

Например, получение золя серы S.



Стабилизаторами золя являются полиотионовые кислоты, которые образуются в процессе окисления серы, например, пентатионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$.

Строение мицеллы можно записать следующим образом:



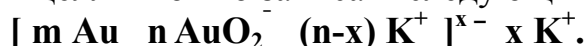
Д) *Получение золей путем реакции восстановления.*

Например, получение золя серы Au.



Стабилизатором является калий аурат KAuO_2 .

Строение мицеллы можно записать следующим образом:



Примеры для самостоятельного решения:

1) Напишите строение мицеллы следующих золей:

AgBr при условии избытка KBr ;

AgI при условии избытка AgNO_3 ;

AgBr при условии избытка CaBr_2 ;

PbCrO_4 при условии избытка K_2CrO_4 ;

SrSO_4 при условии избытка SrCl_2 ;

BaSO_4 при условии избытка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

берлинской лазури при условии избытка желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

купрум(II) гексацианоферрата $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при условии избытка CuCl_2 ;

BaCrO_4 при условии избытка BaCl_2 .

$\text{Co}(\text{OH})_2$ при условии избытка CoCl_2 ;

РЕЦЕНЗІЯ

на «СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ, часть2»

Збірник задач, що рецензується, складений згідно із освітньо-кваліфікаційними характеристиками, Програмою із медичної хімії, розробленої на засадах Європейської кредитно-модульної системи (ESTS).

До частини 2 Збірника входять задачі по темах модуля 2 «Равновесия в биологических системах на границе раздела фаз»: теплові ефекти хімічних реакцій, хімічна кінетика, хімічна рівновага та ін., а також завдання із курсу колоїдної хімії. Заслуговує уваги вірна з методичної точки зору структура даного збірника. Перед алгоритмом задач коротко формулюються теоретичні положення та основні розрахункові формули. Приклади даються різного типу, щоб студент міг використати їх алгоритми для рішення будь-якої ситуаційної задачі. Сам алгоритм подано так, що студент бачить логічну послідовність у вирішенні задачі. Позитивним є те, що багато задач можна використати для розрахунків, які необхідні для рішення деяких медичних проблем. Для перевірки засвоєння матеріалу даються задачі для самостійного розв'язання із відповідями, щоб студент міг перевірити правильність рішення їх.

Збірник написано російською мовою, тому перш за все він розрахований для іноземних студентів, що навчаються російською мовою.

Даний Збірник дуже актуальний, оскільки на сьогодні відсутній типовий збірник задач, який би відповідав вимогам сучасної Програми із медичної хімії. Збірник рекомендовано для використання студентами 1 курсу.

Рецензент:

Ющенко Т.І. – к.х.н., доцент,
зав кафебри фармацевтичної
хімії ВНМУ ім. М.І.Пирогова

РЕЦЕНЗІЯ
на «СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ
ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ»
Часть 2

Збірник задач складений згідно з освітньо-кваліфікаційними характеристиками, Програмою з медичної хімії, розробленої на засадах Європейської кредитно – модульної системи(ESTS).

До частини 2 Збірника входять задачі по темах модуля 2 «Равновесия в биологических системах на границе раздела фаз» : теплові ефекти хімічних реакцій, хімічна кінетика, хімічна рівновага та ін., а також завдання із курсу колоїдної хімії – будова міцели. Перед алгоритмом задач коротко формулюються теоретичні положення та основні розрахункові формули. Даються приклади задач різного типу, щоб студент міг використати їх алгоритми для рішення будь-якої ситуаційної проблеми. Алгоритм кожного варіанту задач подано в логічній послідовності, так, що у студента має створитися повне уявлення про хід розв'язання задачі. Важливим та позитивним є те, що багато задач можна використати для розрахунків, які необхідні для рішення деяких медичних проблем. Для перевірки засвоєння матеріалу даються задачі для самостійного розв'язання із відповідями, щоб студент міг перевірити правильність рішення їх.

Збірник написано російською мовою, тому перш за все його можуть використати іноземні студенти, але також і українські студенти.

У зв'язку з тим, що на даний час відсутній збірник задач, який би відповідав вимогам сучасної Програми з медичної хімії, даний Збірник рекомендовано для використання студентами 1 курсу.

Рецензент:

Рибак П.Г. – к.б.н., доцент

кафедри природничих наук

ВНМУ ім. М.І.Пирогова

АНОТАЦІЯ

до посібника «Сборник задач и упражнений по медицинской химии»

Збірник задач складений згідно із Програмою з медичної хімії для вищих медичних закладів освіти України III – IV рівнів акредитації у відповідності із освітньо-кваліфікаційними характеристиками і освітньо – професійними програмами підготовки фахівців, експериментальним навчальним планом, розробленим на засадах Європейської кредитно – трансферної системи (ESTS).

Частина 2 Збірника містить задачі до тем модуля 2 «Равновесия в биологических системах на границе раздела фаз».

Збірник написано російською мовою, тобто розрахований для іноземних студентів медичного, стоматологічного факультетів, а також для студентів факультету медичної психології та українських студентів.

Автор

Смірнова О.В., к.х.н.,
доцент кафедри загальної
та біологічної хімії
ВНМУ ім.М.І.Пирогова