

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО
РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ГОУ ВПО КубГМУ Минздравсоцразвития России)

Кафедра общей химии



Литвинова Т.Н.

ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

с медико-биологической направленностью

**Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию
вузов России в качестве учебного пособия
для студентов медицинских вузов**

**Краснодар
2011**

ББК 24я72
Л64

Рецензенты:

профессор кафедры методики обучения химии СПб
Российского государственного педагогического университета
им. А.И. Герцена, Заслуженный работник Высшей школы РФ,
д.п.н. *Н.Е. Кузнецова*

зав. кафедрой общей химии СПб государственной
медицинской академии им. И.И. Мечникова,
д.х.н., профессор *В.И. Слесарев*

зав. кафедрой физической химии Кубанского
государственного университета,
д.х.н., профессор *В.И. Заболоцкий*

профессор кафедры педагогики Кубанского
государственного университета, Заслуженный деятель
науки Кубани, к. п. н., *Н.А. Кадыгроб*

Литвинова Т.Н.

Л 64 Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. –
4-е изд., испр. – Краснодар:, 2011. – 224 с.

Основная цель данного пособия – обеспечить понимание фундаментальных понятий, законов и закономерностей химии, показать химию как точную науку, сформировать расчетные умения и научить студентов, учащихся интерпретировать количественные характеристики химических объектов, правильно использовать международную систему единиц.

Данный сборник задач по общей химии предназначен для студентов лечебного, педиатрического, стоматологического, фармацевтического и медико-профилактического факультетов медицинских вузов. Типы и содержание задач соответствуют действующим в настоящее время программам по общей химии для медицинских вузов.

Пособие может быть использовано студентами и преподавателями биологических специальностей немедицинских и нехимических вузов, а также медицинских училищ, колледжей.

Рекомендовано к переизданию ЦМС КубГМУ
протокол № 14 от 20 мая 2011 года.

Медик без довольного познания химии совершен быть не может

М. В. Ломоносов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Потребность в подобном пособии по общей химии с медико-биологической направленностью назрела давно. Она диктуется необходимостью новых требований к подготовке специалистов в области здравоохранения и в пополнении имеющегося комплекса учебно-методических материалов по общей химии.

Новизна книги заключается в том, что задания выбраны применительно не к отдельному понятию или закону, а к комплексу знаний.

Расчетные задачи сгруппированы по модульному принципу, что соответствует содержанию важнейших тем курса общей химии для медицинских вузов. Модульный подход, использующийся в построении данного пособия, применяется в работах такого рода впервые и имеет неоценимые преимущества в том, что дает возможность преподавателю и студентам использовать его в соответствии с любыми учебными планами, при любой последовательности изучения курса, принятой в конкретном вузе, гибко варьируя модули задач. В каждом модуле даны примеры решения типовых задач, а ко всем задачам для самостоятельного решения приведены ответы, что позволяет студентам научиться правильно решать и обеспечивает самоконтроль их действий. Весь материал пособия изложен в пяти модулях.

Важная задача сборника — показать, как глубоко связана химия с медициной и повседневной жизнью. Необходимые для полноценного усвоения общей химии типовые и комплексные химические задачи по своему содержанию имеют профессиональную медицинскую направленность, т. е. обеспечивают профессионализацию данного курса в медицинском вузе.

В пособие включены расчетные задачи разной степени сложности как типовые, так и комплексные, что дает возможность пре-

подавателю дифференцировать работу со студентами и разнообразить тематику задач.

Сборник задач выполняет обучающую, самоорганизующую, контролирующую и прикладную функции, дает возможность студенту самому оценить уровень сформированности расчетных умений, развить собственную инициативу и познавательную активность по решению разнообразных химических задач.

Данное пособие может быть использовано студентами и преподавателями биологических, нехимических специальностей немедицинских вузов, медицинских училищ и колледжей.

Автор

Модуль 1

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Массовая доля вещества в растворе	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-pa)}, \text{ доли}$ $\omega(X) = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m(p-pa)}, \text{ проценты}$	Отношение массы растворенного вещества к массе раствора
Моль	—	Количество вещества, которое содержит столько молекул (атомов) этого вещества, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) углерода
Количество вещества	$n(\nu), \text{ моль}$ $n = \frac{m(X)}{M(X)}$	Количество вещества равно отношению массы вещества к его молярной массе
Молярная концентрация	$c(X) = \frac{n(X)}{V(p-pa)} =$ $= \frac{m(X)}{M(X)V(p-pa)},$ моль/м ³ , моль/л	Отношение количества вещества X, содержащегося в растворе, к объему этого раствора
Эквивалент	—	Это частица (условная или реальная), которая может отдавать, присоединять или как-то иначе быть равноценной одному иону водорода в кислотно-основных реакциях, а в окислительно-восстановительных реакциях — одному электрону

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Фактор эквивалентности	$f_{\text{эkv}} = 1/z$, где z — число эквивалентов вещества, содержащихся в 1 моль этого вещества	Число, показывающее, какая часть реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции
Количество вещества эквивалента	$(\nu) n(1/zX)$, моль	Количество вещества, условной структурной единицей которого является эквивалент
Молярная масса эквивалентов вещества	$M(1/zX) = f_{\text{эkv}} M(X)$, г/моль	Масса одного моля эквивалента вещества
Молярная концентрация эквивалента	$c(1/zX) = \frac{m(X)}{f(X) M(X) V(p-pa)}$, моль/м ³ , моль/л	Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему этого раствора
Моляльная концентрация	$c_m(X) = \frac{n(X)}{m(p\text{-ля})} = \frac{m(X)}{M(X) m(p\text{-ля})}$, моль/кг	Отношение количества вещества к массе растворителя
Молярная доля вещества	$N(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i}$	Отношение количества вещества компонента X к общему количеству всех веществ в системе
Титр раствора	$T(X) = \frac{m(X)}{V}$, г/мл	Масса вещества X, содержащегося в 1 мл раствора

СВЯЗИ МЕЖДУ СПОСОБАМИ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Массовая доля	$\omega = \frac{c(X) M(X)}{\rho \cdot 10} = \frac{c(1/zX) M(1/zX)}{\rho \cdot 10} = \frac{T(X) \cdot 100}{\rho}$
Молярная концентрация	$c(X) = \frac{\omega(X) \rho \cdot 10}{M(X)} = c(1/zX) f_{\text{эkv}} = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}$

Молярная концентрация эквивалента	$c(1/2X) = \frac{\omega(X) \rho \cdot 10}{M(1/2X)} = \frac{c(X)}{f_{\text{эkv}}} = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(1/2X)}$
Титр раствора	$T(X) = \frac{\omega(X) \rho}{100} = \frac{c(z) M(X)}{1000} = \frac{c(1/2X) M(1/2X)}{1000}$
Молярная концентрация	$c_m(X) = \frac{\omega(X) \cdot 1000}{(100 - \omega(X)) M(X)}$

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

В химических реакциях число молей эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в ней, всегда равны между собой. Для произвольной реакции $aA + bB = cC + dD$ закон эквивалентов имеет следующие математические выражения:

- 1) $n(1/2A) = n(1/2B) = n(1/2C) = n(1/2D)$;
- 2) $\frac{m(A)}{f(A) M(A)} = \frac{m(B)}{f(B) M(B)} = \frac{m(C)}{f(C) M(C)} = \frac{m(D)}{f(D) M(D)}$;
- 3) $c(1/2A) V(A) = c(1/2B) V(B)$;
- 4) $\frac{m(A)}{f(A) M(A)} = \frac{m(B)}{f(B) M(B)}$;
- 5) $\frac{m(A)}{f(A) M(A)} = c(1/2B) V(B)$;
- 6) $m(A) = \frac{c(1/2B) V(B)}{V_{\text{пробы}}(A)} M(1/2A) V(\text{колбы}) \cdot 10^{-3}$.

Задачи с решениями

1. Вычислите массу вещества, содержащуюся в заданном количестве вещества: а) 2,5 моль HCl; б) 3,0 моль NaCl; в) 0,5 моль NaOH; г) 0,1 моль AgNO₃.

Решение. Из формулы $\nu(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$ находим $m(X) = \nu(X) M(X)$.

а) $m(\text{HCl}) = 2,5 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 91,25 \text{ г}$;

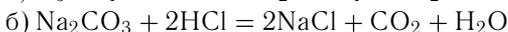
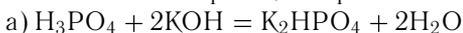
б) $m(\text{NaCl}) = 3,0 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 175,5 \text{ г}$;

$$\text{в) } m(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 20,0 \text{ г};$$

$$\text{г) } m(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль} \cdot 170 \text{ г/моль} = 17,0 \text{ г}.$$

Ответ: а) $m(\text{HCl}) = 91,25 \text{ г}$; б) $m(\text{NaCl}) = 175,5 \text{ г}$;
в) $m(\text{NaOH}) = 20,0 \text{ г}$; г) $m(\text{AgNO}_3) = 17,0 \text{ г}$.

2. Определите фактор эквивалентности вещества, указанного в уравнениях и схеме реакций первым:



Решение. Фактор эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером данной реакции:

а) $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$, так как происходит замещение двух ионов водорода в ортофосфорной кислоте;

б) $f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, так как замещаются два иона натрия, что равноценно замещению двух ионов водорода;

в) $f(\text{KMnO}_4) = 1/5$, так как $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, частица окислителя присоединяет пять электронов

$$\text{Ответ: } f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2; f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2; f(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

3. Определите молярную массу эквивалентов вещества серной кислоты, если $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

Решение. Молярная масса эквивалентов вещества рассчитывается по формуле

$$M_{\text{экв}}(X) = f(X) M(X); M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}.$$

$$\text{Ответ: } M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}.$$

4. Вычислите массу вещества, содержащегося в заданном количестве эквивалентов: а) 0,2 экв. H_2SO_4 ; б) 2,0 экв. Na_2CO_3 ; в) 0,5 экв. $\text{Ca}(\text{OH})_2$; г) 0,05 экв. AgNO_3 .

Решение. 1-й способ. Находим $\nu(X)$ из формулы

$$\nu_{\text{экв}}(X) = \frac{\nu(X)}{f(X)} \implies \nu(X) = \nu_{\text{экв}}(X) f(X),$$

а затем $m(X) = \nu(X) M(X)$:

$$\text{а) } \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \cdot 1/2 = 0,1 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 9,8 \text{ г};$$

$$\text{б) } \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,0 \cdot 1/2 = 1,0 \text{ моль};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,0 \text{ моль} \cdot 106 \text{ г/моль} = 106 \text{ г};$$

$$\text{в) } \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,5 \cdot 1/2 = 0,25 \text{ моль};$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,25 \text{ моль} \cdot 74 \text{ г/моль} = 18,5 \text{ г};$$

$$\text{г) } \nu(\text{AgNO}_3) = 0,05 \cdot 1/2 = 0,05 \text{ моль};$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ моль} \cdot 170 \text{ г/моль} = 8,5 \text{ г};$$

2-й способ. Можно воспользоваться формулой

$$\nu_{\text{эkv}}(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{f(\text{X}) M(\text{X})},$$

где $\nu_{\text{эkv}}(\text{X})$ — количество эквивалентов вещества X, моль; $f(\text{X})$ — фактор эквивалентности (число, показывающее, какую долю реальной частицы составляет эквивалент); тогда

$$m(\text{X}) = \nu_{\text{эkv}}(\text{X}) f(\text{X}) M(\text{X});$$

$$\text{а) } m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \cdot 1/2 \cdot 98 = 9,8 \text{ г};$$

$$\text{б) } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 1/2 \cdot 106 = 106 \text{ г};$$

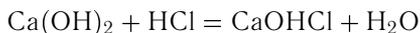
$$\text{в) } m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,5 \cdot 1/2 \cdot 74 = 18,5 \text{ г};$$

$$\text{г) } m(\text{AgNO}_3) = 0,05 \cdot 1 \cdot 170 = 8,5 \text{ г}.$$

Ответ: а) $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8 \text{ г}$; б) $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г}$;
в) $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 18,5 \text{ г}$; г) $m(\text{AgNO}_3) = 8,5 \text{ г}$.

5. Рассчитайте молярную массу эквивалентов вещества гидроксида кальция в реакции неполного обмена гидроксид-ионов.

Решение. По условию задачи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ участвует в реакции неполного обмена OH^- -ионов:



Следовательно, $f(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1$.

Молярную массу эквивалентов вещества рассчитывают по формуле $M_{\text{эkv}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1 \cdot 74 \text{ г/моль} = 74 \text{ г/моль}$.

Ответ: $M_{\text{эkv}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ г/моль}$.

6. Вычислите количество вещества и количество вещества эквивалентов в данной массе вещества: а) 0,49 г H_2SO_4 ; б) 16,0 г NaOH ; в) 39,0 г Na_2S ; г) 53,0 г Na_2CO_3 .

Решение.

$$\nu(X) = \frac{m(X)}{M(X)}; \nu_{\text{эКВ}}(X) = \frac{m(X)}{f(X) M(X)};$$

$$\text{а) } \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,49 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,005 \text{ моль};$$

$$\nu_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,49}{98 \cdot 1/2} = 0,01 \text{ моль};$$

$$\text{б) } \nu(\text{NaOH}) = \frac{16,0 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль};$$

$$\nu_{\text{эКВ}}(\text{NaOH}) = \frac{16,0}{40 \cdot 1} = 0,4 \text{ моль};$$

$$\text{в) } \nu(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{39,0 \text{ г}}{78 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль};$$

$$\nu_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{39,0}{78 \cdot 1/2} = 1 \text{ моль};$$

$$\text{г) } \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53,0 \text{ г}}{106 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль};$$

$$\nu_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53,0}{106 \cdot 1/2} = 1 \text{ моль}.$$

Ответ: а) $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005$ моль; $\nu_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль;
 б) $\nu(\text{NaOH}) = 0,4$ моль; $\nu_{\text{эКВ}}(\text{NaOH}) = 0,4$ моль;
 в) $\nu(\text{Na}_2\text{S}) = 0,5$ моль; $\nu_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{S}) = 1$ моль;
 г) $\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5$ моль; $\nu_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ моль.

7. Вычислите массу (г) растворенного вещества, содержащегося в заданном объеме раствора с указанной молярной концентрацией: а) 150 мл 0,5 М CH_3COOH ; б) 200 мл 0,1 М KOH .

Решение.

$$c(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) V(\text{р-ра})_{[\text{мл}]}} \Rightarrow m(X) = \frac{c(X) M(X) V(\text{р-ра})}{1000};$$

$$\text{а) } m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,5 \cdot 60 \cdot 150}{1000} = 4,5 \text{ г};$$

$$\text{б) } m(\text{KOH}) = \frac{0,1 \cdot 40 \cdot 200}{1000} = 0,8 \text{ г}.$$

Ответ: а) $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,5$ г; б) $m(\text{KOH}) = 0,8$ г.

8. Вычислите массу (г) и количество (моль) растворенного вещества, содержащегося в заданной массе раствора с указанной массовой долей вещества: а) 200 г 8,4%-ного раствора NaHCO_3 ; б) 300 г 11,1%-ного раствора CaCl_2 .

Решение.

$$\omega = \frac{m(X)}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\% \Rightarrow m(X) = \frac{\omega m(\text{р-ра})}{100\%}; \nu(X) = \frac{m(X)}{M(X)};$$

$$\text{а) } m(\text{NaHCO}_3) = \frac{8,4 \cdot 200}{100} = 16,8 \text{ г};$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{16,8 \text{ г}}{84 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль};$$

$$\text{б) } m(\text{CaCl}_2) = \frac{11,1 \cdot 300}{100} = 33,3 \text{ г};$$

$$\nu(\text{CaCl}_2) = \frac{33,3 \text{ г}}{111 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль}.$$

Ответ: а) $m(\text{NaHCO}_3) = 16,8 \text{ г}$; $\nu(\text{NaHCO}_3) = 0,2 \text{ моль}$;
б) $m(\text{CaCl}_2) = 33,3 \text{ г}$; $\nu(\text{CaCl}_2) = 0,3 \text{ моль}$.

9. Рассчитайте массовую долю глюкозы в растворе, полученном растворением 25 г глюкозы в 100 мл воды.

Решение.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 100 \text{ г};$$

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + m(\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ г} + 100 \text{ г} = 125 \text{ г};$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\% = \frac{25 \text{ г}}{125 \text{ г}} \cdot 100\% = 20\%.$$

Ответ: $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 20\%$.

10. В дистиллированной воде объемом 250 мл растворен кристаллогидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 50 г. Определите массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа (II) в растворе.

Решение. Масса полученного раствора: $250 \text{ г} + 50 \text{ г} = 300 \text{ г}$.
Массовая доля кристаллогидрата:

$$\omega = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m(\text{р-ра})} = \frac{50 \cdot 100}{300} = 16,7\%.$$

Масса безводной соли в 50 г кристаллогидрата:

$$m(\text{FeSO}_4) = 50 \cdot \frac{152}{278} = 27,4 \text{ г.}$$

Массовая доля безводной соли в 300 г раствора рассчитывается по формуле

$$\omega(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) M(\text{FeSO}_4) \cdot 100\%}{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) m(\text{р-ра})};$$

$$\omega(\text{FeSO}_4) = \frac{50 \text{ г} \cdot 152 \text{ г/моль} \cdot 100\%}{278 \text{ г/моль} \cdot 300 \text{ г}} = 9,1\%.$$

Ответ: $\omega(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 16,7\%$; $\omega(\text{FeSO}_4) = 9,1\%$.

11. В дистиллированной воде растворили кристаллическую щавелевую кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 2,52 г. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора, если его объем равен 200 мл.

Решение.

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) V(\text{л})} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) V(\text{мл})};$$

$$c(\text{щ. к.}) = \frac{2,52 \text{ г} \cdot 1000}{126 \text{ г/моль} \cdot 200 \text{ мл}} = \frac{2,52 \text{ г}}{126 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

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

12. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов алюмокалиевых квасцов ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) массой 8,55 г, содержащихся в растворе объемом 1,5 л, если $f(\text{квасцов}) = 1/3$.

Решение.

$$c\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{8,55}{474 \cdot \frac{1}{3} \cdot 1,5} = 0,036 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) = 0,036 \text{ моль/л.}$

13. Рассчитайте титр раствора, полученного растворением NaCl массой 0,5 г в воде объемом 500 мл ($\rho(\text{р-ра}) = 1 \text{ г/мл}$).

Решение.

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(\text{р-ра})[\text{мл}]};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) V(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г};$$

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaCl}) = 500 + 0,5 = 500,5 \text{ г};$$

$$V(\text{р-ра}) = \frac{m}{\rho} = 500,5 \text{ мл};$$

$$T(\text{NaCl}) = \frac{0,5 \text{ г}}{500,5 \text{ мл}} = 0,00099 \text{ г/мл}.$$

Ответ: $T(\text{NaCl}) = 0,00099 \text{ г/мл}$.

14. Смешали 350 мл раствора с концентрацией HCl 0,05 М и 500 мл раствора с концентрацией HCl 250 ммоль/л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Количество вещества HCl в первом растворе равно

$$n_1 = c V = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,35 \text{ л} = 0,0175 \text{ моль}.$$

Количество вещества HCl во втором растворе равно

$$n_2 = c V = 250 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,125 \text{ моль}.$$

Общее количество вещества HCl равно $n_1 + n_2$:

$$0,0175 \text{ моль} + 0,125 \text{ моль} = 0,1425 \text{ моль}.$$

Суммарный объем смешанных растворов составляет

$$0,35 \text{ л} + 0,5 \text{ л} = 0,85 \text{ л}.$$

Молярная концентрация полученного раствора:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1425 \text{ моль}}{0,85 \text{ л}} = 0,17 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $c(\text{HCl}) = 0,17 \text{ моль/л}$.

15. В воде массой 180 г растворили H_2SO_4 массой 9,8 г. Определите молярную долю и молярную концентрацию серной кислоты в растворе.

Решение.

$$N(X) = \frac{\nu(X)}{\sum \nu_i};$$

$$c_m(X) = \frac{\nu(X)}{m(\text{р-ля})} = \frac{m(X)}{M(X) m(\text{р-ля})[\text{кг}]} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) m(\text{р-ля})[\text{г}]};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{9,8 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль};$$

$$N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1}{10 + 0,1} = 0,0099;$$

$$c_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1 \text{ моль}}{0,180 \text{ кг}} = 0,556 \text{ моль/кг}.$$

Ответ: $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0099$; $c_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,556 \text{ моль/кг}$.

16. Для смазывания десен приготовлен раствор из 5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и 15 мл дистиллированной воды. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в полученном растворе ($\rho(\text{р-ра}) = 1 \text{ г/мл}$).

Решение.

$$\omega_1 \rho_1 V_1 = \omega_2 \rho_2 V_2;$$

$$\omega_2(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{\omega_1 \rho_1 V_1}{\rho_2 V_2} = \frac{30\% \cdot 1 \cdot 5}{1 \cdot 20} = 7,5\%.$$

Ответ: $\omega_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 7,5\%$.

17. В медицинской практике часто пользуются 0,9%-ным раствором NaCl ($\rho = 1 \text{ г/мл}$). Вычислите: а) молярную концентрацию и титр этого раствора; б) массу соли, введенной в организм при вливании 400 мл этого раствора.

Решение.

$$c(\text{X}) = \frac{\omega \rho \cdot 10}{M(\text{X})}; \quad T = \frac{c(\text{X}) M(\text{X})}{1000}; \quad T(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{р-ра})[\text{мл}]};$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0,9 \cdot 1 \cdot 10}{58,5} = 0,154 \text{ моль/л};$$

$$T(\text{NaCl}) = \frac{0,154 \cdot 58,5}{1000} = 0,00900 \text{ г/мл};$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,00900 \text{ г/мл} \cdot 400 \text{ мл} = 3,6 \text{ г}.$$

Ответ: $c(\text{NaCl}) = 0,154 \text{ моль/л}$; $T(\text{NaCl}) = 0,00900 \text{ г/мл}$; $m(\text{NaCl}) = 3,6 \text{ г}$.

18. Содержание ионов K^+ в сыворотке крови в норме колеблется от 16 до 19 мг%. Вычислите содержание ионов K^+ в сыворотке крови в моль/л ($\rho = 1,025 \text{ г/мл}$).

Решение.

$$c(X) = \frac{m(X)}{M(X) V(\text{л})};$$

$$V(\text{сыв. крови}) = \frac{m(\text{сыв. крови})}{\rho(\text{сыв. крови})} = \frac{100 \text{ г}}{1,025 \text{ г/мл}} = 97,6 \text{ мл} = 0,0976 \text{ л};$$

$$c(\text{K}^+) = \frac{(16 \div 19) \cdot 10^{-3} \text{ г}}{39 \text{ г/моль} \cdot 0,0976 \text{ л}} = 4,2 \div 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 4,2 \div 5,0 \text{ ммоль/л}.$$

Ответ: $c(\text{K}^+) = 4,2 \div 5,0 \text{ ммоль/л}$.

19. В медицинской практике применяют водные растворы перманганата калия разной концентрации. Рассчитайте массу KMnO_4 и объем воды, необходимые для приготовления 100 г 3%-ного раствора перманганата калия.

Решение.

$$\omega(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{m(\text{р-ра})} \Rightarrow m(\text{KMnO}_4) = \omega m(\text{р-ра});$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,03 \cdot 100 = 3 \text{ г};$$

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{KMnO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow \\ \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{KMnO}_4);$$

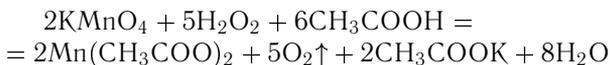
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 3 = 97 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = 97 \text{ см}^3 = 97 \text{ мл} = 0,097 \text{ л}.$$

Ответ: $m(\text{KMnO}_4) = 3 \text{ г}; V(\text{H}_2\text{O}) = 0,097 \text{ л}$.

20. Концентрированные растворы KMnO_4 вызывают ожоги слизистой оболочки полости рта, пищевода, желудка. В качестве «противоядия» при таких ожогах используют раствор, в 1 л которого содержится 50 мл 3%-ного раствора пероксида водорода и 100 мл столового уксуса (3%-ный водный раствор уксусной кислоты). Рассчитайте объем газа (н. у.), который выделяется при обработке 1,58 г KMnO_4 избытком такого раствора.

Решение. Химизм процесса выражается уравнением:



Ионы Mn^{2+} менее опасны по сравнению с ионами MnO_4^- .

По уравнению $\nu(\text{O}_2) = 2,5\nu(\text{KMnO}_4)$, где

$$\nu(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)} = \frac{1,58 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 0,01 = 0,025 \text{ моль};$$

$$V(\text{O}_2) = V_m \nu(\text{O}_2) \text{ (н. у.)} = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,025 \text{ моль} = 0,56 \text{ л.}$$

Ответ: $V(\text{O}_2) = 0,56 \text{ л.}$

21. Рассчитайте объемы 2,5%-ного раствора KMnO_4 и воды, которые нужно взять для приготовления 40 мл 0,05%-ного раствора. Плотность 0,05%-ного раствора равна 1,003 г/мл, а 2,5%-ного — 1,017 г/мл.

Решение. Из формулы $\omega_1 \rho_1 V_1 = \omega_2 \rho_2 V_2$ находим

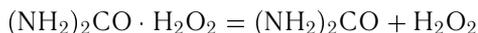
$$V_2(\text{р-ра KMnO}_4) = \frac{\omega_1 \rho_1 V_1}{\rho_2 \omega_2} = \frac{0,05 \cdot 1,003 \cdot 40}{2,5 \cdot 1,017} = 0,8 \text{ мл};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V_1 \rho_1 - V_2 \rho_2}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40 \cdot 1,003 - 0,8 \cdot 1,017}{1} = 39 \text{ мл.}$$

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 39 \text{ мл}; V(\text{KMnO}_4) = 0,8 \text{ мл.}$

22. Действие водного раствора, содержащего 1 г гидроперита в 200 мл, будет таким же, как если бы взяли 1 столовую ложку (15 мл) 3%-ного раствора пероксида водорода на стакан воды. Рассчитайте: а) количество пероксида водорода (моль) в растворе, который получается при внесении одной таблетки гидроперита массой 1 г в стакан с водой емкостью 200 мл; б) молярную концентрацию полученного раствора. Гидроперит — комплексное соединение пероксида водорода с карбамидом (мочевинной) состава $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Решение. В растворе



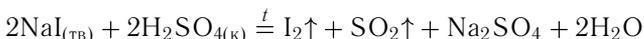
$$\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = \nu(\text{компл.}) = \frac{m(\text{компл.})}{M(\text{компл.})} = \frac{1}{94} = 0,0106 \text{ моль};$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O}_2)}{V(\text{р-ра})} = \frac{0,0106}{0,2} = 0,053 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0106 \text{ моль}; c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,053 \text{ моль/л.}$

23. Рассчитайте суммарный объем газов (н. у.), выделившихся в результате взаимодействия NaI массой 15 г с избытком серной кислоты, а также относительную плотность по воздуху (D_B) образовавшейся газовой смеси, если степень превращения реагента (α) составляет 90%.

Решение. В соответствии с уравнением реакции



и с учетом степени превращения (α) количество иодида натрия равно

$$\nu(\text{NaI}) \frac{\alpha}{2} = \nu(\text{I}_2) = \nu(\text{SO}_2).$$

Выразим количество вещества (моль) иодида натрия, иода и диоксида серы:

$$m(\text{NaI}) \frac{\alpha}{2M(\text{NaI})} = \frac{V(\text{I}_2)}{V_m} = \frac{V(\text{SO}_2)}{V_m}.$$

Отсюда

$$V(\text{I}_2) = V(\text{SO}_2) = V_m m(\text{NaI}) \frac{\alpha}{2M(\text{NaI})} = \frac{22,4 \cdot 15 \cdot 0,9}{2 \cdot 150} = 1,008 \text{ л};$$

$$V(\text{смеси}) = V(\text{I}_2) + V(\text{SO}_2) = 2 \cdot 1,008 = 2,016 \text{ л}.$$

Относительная плотность образовавшейся газовой смеси по воздуху

$$D_B = \frac{M(\text{смеси})}{M(\text{воздуха})} = \frac{\varphi(\text{I}_2) M(\text{I}_2) + \varphi(\text{SO}_2) M(\text{SO}_2)}{M(\text{воздуха})},$$

где $\varphi(\text{I}_2)$ и $\varphi(\text{SO}_2)$ — объемные доли газов.

Поскольку для данной реакции $\nu(\text{I}_2) = \nu(\text{SO}_2)$, то $\varphi(\text{I}_2) = \varphi(\text{SO}_2) = 0,5$. Тогда

$$D_B = \frac{M(\text{I}_2) + M(\text{SO}_2)}{2M(\text{воздуха})} = \frac{254 + 64}{2 \cdot 29} = 5,48.$$

Ответ: $V(\text{смеси}) = 2,016 \text{ л (н. у.)}$; $D_B = 5,48$.

24. В человеческом организме в общей сложности содержится примерно 25 мг иода (входящего в состав различных соединений), причем половина всей массы иода находится в щитовидной железе. Подсчитайте, сколько атомов иода находится: а) в щитовидной железе; б) в человеческом организме в целом.

Решение. Число атомов иода в человеческом организме равно произведению числа Авогадро (N_A) и отношения массы атомов иода к их молярной массе:

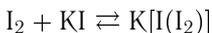
$$N(\text{I}) = \frac{N_A m(\text{I})}{M(\text{I})} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,025}{127} = 1,186 \cdot 10^{20} \approx 1,19 \cdot 10^{20}.$$

В щитовидной железе число атомов иода в 2 раза меньше и составляет $N(\text{I}) = 0,5 \cdot 1,186 \cdot 10^{20} = 5,93 \cdot 10^{19}$.

Ответ: в человеческом организме содержится $1,19 \cdot 10^{20}$, а в щитовидной железе — $5,93 \cdot 10^{19}$ атомов иода.

25. Иодную настойку обычно считают спиртовым раствором иода. На самом деле она содержит 5 г иода, 2 г иодида калия и 50 мл 96%-ного этилового спирта на каждые 50 мл воды. Так как иод в воде почти нерастворим, то в иодную настойку добавляют иодид калия для образования хорошо растворимого комплекса $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$. Часто формулу этого комплекса изображают в упрощенном виде — $\text{K}[\text{I}_3]$. Этиловый спирт еще больше повышает растворимость иода. Рассчитайте массу иода, который может быть «связан» с помощью иодида калия массой 1,66 г, если степень превращения иода в растворимый комплекс составляет 10%.

Решение. Уравнение образования комплекса



Количество KI равно:

$$\nu(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})}{M(\text{KI})} = \frac{1,66}{166,0} = 0,01 \text{ моль.}$$

Количество KI , вступившего в реакцию

$$\nu(\text{KI}) \alpha = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ моль} = \nu(\text{I}_2).$$

Следовательно,

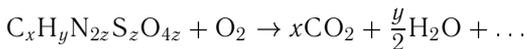
$$m(\text{I}_2) = \nu(\text{I}_2) M(\text{I}_2) = 0,001 \text{ моль} \cdot 254 \text{ г/моль} = 0,254 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{I}_2) = 0,254 \text{ г.}$

26. Определите формулу бриллиантового зеленого (зеленка), если известно, что при сгорании 0,01 моль этого соединения образуется 0,18 моль воды и выделяется 6,048 л (н. у.) оксида углеро-

да(IV), причем суммарная массовая доля азота, серы и кислорода равна 0,2562, а мольное соотношение N : S : O в веществе равно 2 : 1 : 4.

Решение. Уравнение реакции горения



Учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, запишем соотношения x и y :

$$\nu(\text{в-ва}) : 1 = \nu(CO_2) : x = \nu(H_2O) : (y/2).$$

Найдем количество вещества CO_2 :

$$\nu(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_m} = \frac{6,048 \text{ г}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,27 \text{ моль}.$$

Поскольку $\nu(\text{в-ва}) : 1 = \nu(CO_2) : x$, то

$$x = \frac{\nu(CO_2)}{\nu(\text{в-ва})} = \frac{0,27 \text{ моль}}{0,01 \text{ моль}} = 27.$$

Кроме того, $\nu(\text{в-ва}) : 1 = \nu(H_2O) : (y/2)$;

$$y = \frac{2\nu(H_2O)}{\nu(\text{в-ва})} = \frac{0,36}{0,01} = 36.$$

Предварительно формула соединения — $C_{27}H_{36}N_{2z}S_zO_{4z}$, а его молярная масса M может быть выражена таким образом:

$$M(\text{в-ва}) = 27 \cdot 12 + 36 \cdot 1 + 0,2562 \cdot M(\text{в-ва}),$$

откуда $M(\text{в-ва}) = 484 \text{ г/моль}$.

$$M(\text{в-ва}) = 27 \cdot 12 + 36 \cdot 1 + (14 \cdot 2z + 32 \cdot z + 16 \cdot 4z) = 484,$$

следовательно, $z = 1$.

Окончательная формула соединения — $C_{27}H_{36}N_2SO_4$.

Ответ: формула бриллиантового зеленого — $C_{27}H_{36}N_2SO_4$.

27. Определите состав английской («горькой») соли, используемой медиками для снижения артериального давления, при некоторых заболеваниях нервной системы, в качестве слабительного средства, если массовые доли элементов в ней составляют: 9,86% (Mg); 13,01% (S); 71,40% (O); 5,73% (H).

Решение. Формулу соли представим как $Mg_xS_yO_zH_k$. Для определения x, y, z, k надо найти соотношения частных от деления

массовых долей компонентов на их относительные атомные массы:

$$x : y : z : k = \frac{0,0986}{24} : \frac{0,1301}{32} : \frac{0,7140}{16} : \frac{0,0573}{1} = 1 : 1 : 11 : 14.$$

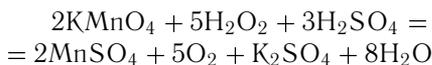
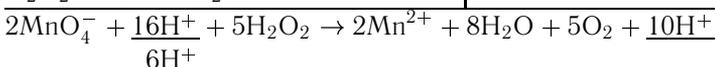
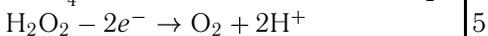
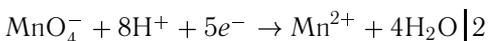
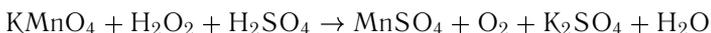
Следовательно, формула соединения — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: состав английской соли — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

28. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 0,02 моль/л. Определите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции:



Решение.



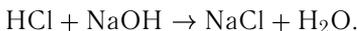
KMnO_4 — окислитель, $f_{\text{эКВ}}(\text{окислителя}) = 1/5$;

$$c_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4) = \frac{c(\text{KMnO}_4)}{f_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4)} = \frac{0,02}{1/5} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/л.}$

29. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора HCl , если на титрование исследуемого раствора объемом 2,0 мл пошло 3,0 мл 0,02 н. раствора NaOH .

Решение.



По закону эквивалентов

$$c_{\text{эКВ}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{\text{эКВ}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH});$$

$$c_{\text{эКВ}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}), \text{ так как } f_{\text{эКВ}}(\text{HCl}) = 1;$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,02 \cdot 3}{2} = 0,03 \text{ моль/л.}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) M(\text{HCl})}{1000}; \quad T(\text{HCl}) = \frac{0,03 \cdot 36,5}{1000} = 0,00110 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $c(\text{HCl}) = 0,03$ моль/л; $T(\text{HCl}) = 0,00110$ г/мл.

30. Определите массу декагидрата тетрабората натрия (бурь), если на титрование его раствора затрачено 15,1 мл соляной кислоты с молярной концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,103$ моль/л.

Решение.



$$\text{По закону эквивалентов } \frac{m(\text{бурь})}{M_{\text{экв}}(\text{бурь})} = c_{\text{экв}}(\text{HCl}) V(\text{HCl});$$

$$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2;$$

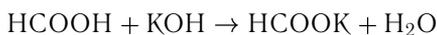
$$m(\text{бурь}) = M(\text{бурь}) f_{\text{экв}} c(\text{HCl}) V(\text{HCl});$$

$$m(\text{бурь}) = 382 \cdot 1/2 \cdot 0,103 \cdot 15,1 \cdot 10^{-3} = 0,297 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{бурь}) = 0,297$ г.

31. Проба муравьиной кислоты массой 2,32 г разбавлена водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено 7,2 мл титранта с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,150$ моль/л. Рассчитайте массовую долю муравьиной кислоты в исходном растворе.

Решение.



$$c_{\text{экв}}(\text{НСООН}) = \frac{7,2 \cdot 0,15}{10} = 0,108 \text{ моль/л;}$$

$$c_{\text{экв}}(\text{НСООН}) = c(\text{НСООН}), \text{ так как } f_{\text{экв}}(\text{НСООН}) = 1;$$

$$c(\text{НСООН}) = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = c M V;$$

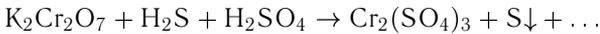
$$m(\text{НСООН}) = 0,108 \cdot 46 \cdot 0,1 = 0,497 \text{ г;}$$

$$\omega(\text{НСООН}) = \frac{m}{m(\text{пробы})} \cdot 100\%;$$

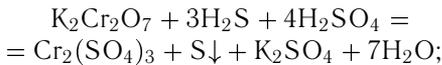
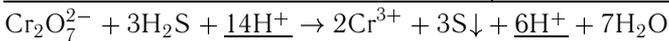
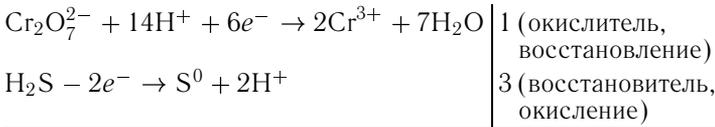
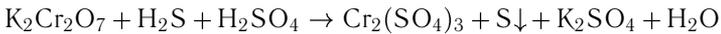
$$\omega(\text{НСООН}) = \frac{0,497}{2,32} \cdot 100\% = 21,4\%.$$

Ответ: $\omega(\text{НСООН}) = 21,4\%$.

32. Закончите уравнение ОВР, подберите коэффициенты электронно-ионным методом, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в реакции:



Решение.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 292 \cdot 1/6 = 49 \text{ г/моль};$$

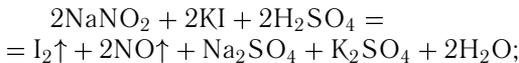
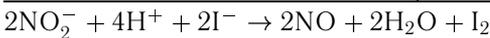
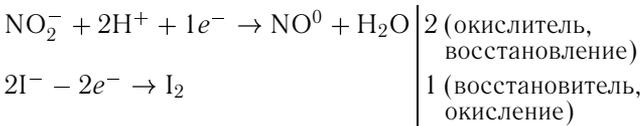
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/2; M(1/2\text{H}_2\text{S}) = 34 \cdot 1/2 = 17 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\text{ЭКВ}}(\text{ок-ля}) = 49 \text{ г/моль}; M_{\text{ЭКВ}}(\text{в-ля}) = 17 \text{ г/моль}.$

33. Закончите уравнение ОВР, подберите коэффициенты электронно-ионным методом, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в реакции



Решение.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) = 1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2) = 69 \cdot 1 = 69 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KI}) = 1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{KI}) = 166 \cdot 1 = 166 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\text{ЭКВ}}(\text{ок-ля}) = 69 \text{ г/моль}; M_{\text{ЭКВ}}(\text{в-ля}) = 166 \text{ г/моль}.$

34. В сточной воде находятся ионы Be^{2+} (0,003 моль/л). Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, чтобы ее можно было сливать в водоем?

Решение. Содержание вредных примесей в воде, сливаемой в водоем, не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК), которая составляет для Be^{2+} 0,0002 мг/л.

В соответствии с условием концентрация ионов Be^{2+} равна
 $0,003 \text{ моль/л} \cdot 9 \text{ г/моль} = 0,027 \text{ г/л} = 27 \text{ мг/л}$;
для достижения ПДК необходимо разбавить воду:

$$27 : 0,0002 = 135\,000 \text{ раз.}$$

Ответ: сточную воду необходимо разбавить в 135 000 раз.

35. Анализ воды показал, что в ней содержатся гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 1386 мг хлорид кальция CaCl_2 массой 610 мг, хлорид натрия NaCl массой 480 мг. Объем воды составил 5 л. Определите общую жесткость J_0 , карбонатную $J_{\text{к}}$, некарбонатную $J_{\text{нк}}$.

Решение. Общая жесткость воды J_0 — это суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженная в ммоль экв/л:

$$J_0 = \frac{m_1}{M_{\text{экв1}} V} + \frac{m_2}{M_{\text{экв2}} V} + \dots,$$

где m_1, m_2 — масса катионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ в воде или соответствующих им солей; $M_{\text{экв1}}, M_{\text{экв2}}$ — молярные массы эквивалентов катионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ или соответствующих им солей (г/моль); V — объем воды, л.

Молярные массы солей, обуславливающих жесткость воды:

$$M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 162,1 \text{ г/моль}; M(\text{CaCl}_2) = 111,0 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв}} = f_{\text{экв}} M, \text{ где } f_{\text{экв}} = 1/2.$$

Общую жесткость воды можно рассчитать:

$$J_0 = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M_{\text{экв}} V} + \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M_{\text{экв}} V} = \frac{1386}{81 \cdot 5} + \frac{610}{55,5 \cdot 5} = 5,5 \text{ ммоль экв/л.}$$

Карбонатная жесткость — часть общей жесткости, обусловленная содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния:

$$J_{\text{к}} = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M_{\text{экв}} V} = \frac{1386}{81 \cdot 5} = 3,42 \text{ ммоль экв/л.}$$

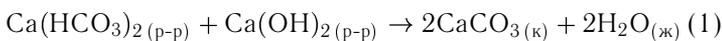
Некарбонатная жесткость $J_{\text{нк}}$ обусловлена содержанием в ней соли хлорида кальция:

$$J_{\text{нк}} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M_{\text{экв}} V} = \frac{610}{55,5 \cdot 5} = 2,2 \text{ ммоль экв/л.}$$

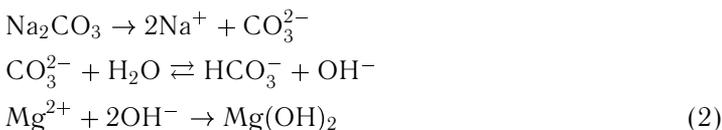
Ответ: $J_0 = 5,5$ ммоль экв/л; $J_{\text{к}} = 3,42$ ммоль экв/л; $J_{\text{нк}} = 2,2$ ммоль экв/л.

36. На умягчение воды объемом 10 л израсходовано $\text{Ca}(\text{OH})_2$ массой 3,7 г и Na_2CO_3 массой 1,06 г. Рассчитайте общую жесткость исходной воды. Составьте уравнения процессов умягчения воды.

Решение. При добавлении в воду извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается карбонатная жесткость воды:



При добавлении в воду соды Na_2CO_3 снижается некарбонатная жесткость воды:



По уравнению (1) рассчитываем массу $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

$$\begin{aligned} \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) &= \frac{m}{M} = \frac{3,7}{74} = 0,05 \text{ моль;} \\ \nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) &= \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,05 \text{ моль;} \\ m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) &= 0,05 \cdot 162 = 8,1 \text{ г.} \end{aligned}$$

По уравнению (2) рассчитываем массу MgCl_2 :

$$\begin{aligned} \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{m}{M} = \frac{1,06}{106} = 0,01 \text{ моль;} \\ \nu(\text{MgCl}_2) &= \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01 \text{ моль;} \\ m(\text{MgCl}_2) &= 0,01 \cdot 95 = 0,95 \text{ г.} \end{aligned}$$

Общую жесткость рассчитываем по формуле

$$J_0 = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M_{\text{экв}} V} + \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M_{\text{экв}} V}, \quad (3)$$

где $M_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = M f_{\text{экв}} = 162 \cdot 1/2 = 81$ г/моль,

$$M_{\text{экв}}(\text{MgCl}_2) = M f_{\text{экв}} = 95 \cdot 1/2 = 47,5 \text{ г/моль.}$$

Подставив числовые значения в формулу (3), получаем

$$Ж_0 = \frac{8,1}{81,0} + \frac{0,95}{47,6} = 0,1199 \text{ ммоль экв/л.}$$

Ответ: $Ж_0 = 0,1199$ ммоль экв/л.

37. Определите общую, карбонатную и некарбонатную жесткость воды, если на титрование ее 100 мл потребовалось 8 мл 0,1 н. раствора трилона Б и 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Решение. Общую ($Ж_0$) и карбонатную ($Ж_к$) жесткость воды можно определить методом титрования. Для определения $Ж_0$ пробу анализируемой воды титруют раствором двузамещенной натриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты ($Na_2ЭДТА$, или трилон Б) в щелочной среде ($pH = 8$) в присутствии индикатора (хром темно-синий, в аналитической практике данный индикатор называется эриохром черный Т). Фиксируют переход окраски воды из розовой в голубую.

Карбонатную жесткость ($Ж_к$) определяют кислотно-основным титрованием воды раствором соляной кислоты в присутствии индикатора (метилового оранжевого), фиксируют переход желтой окраски в оранжевую.

Рассчитывают общую и карбонатную жесткость воды по закону эквивалентов:

$$Ж_0 = \frac{V_T c_{ЭКВ} \cdot 1000}{V_B}, \text{ ммоль экв/л,}$$

где V_B — объем анализируемой пробы воды, мл; V_T — объем титранта, мл; $c_{ЭКВ}$ — молярная концентрация эквивалента титрующего раствора, моль/л.

Подставляя числовые значения, получаем

$$Ж_0 = \frac{8 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 8 \text{ ммоль экв/л;}$$

$$Ж_к = \frac{5 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 5 \text{ ммоль экв/л}$$

Некарбонатная жесткость равна разности между общей и карбонатной жесткостью:

$$Ж_{нк} = Ж_0 - Ж_к = 8 - 5 = 3 \text{ ммоль экв/л.}$$

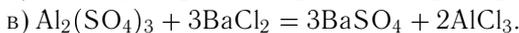
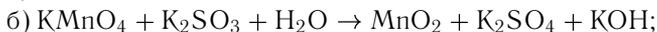
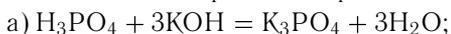
Ответ: $Ж_0 = 8$ ммоль экв/л; $Ж_к = 5$ ммоль экв/л;
 $Ж_{нк} = 3$ ммоль экв/л.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Вычислите массу вещества, содержащегося в заданном количестве вещества: а) 2 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) 0,5 моль глюкозы.

[а) $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 148$ г; б) $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 90$ г]

2. Определите фактор эквивалентности вещества, указанного в уравнениях и схеме реакции первым:



[а) $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$; б) $f(\text{KMnO}_4) = 1/3$; в) $f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$.]

3. Определите молярную массу эквивалентов вещества: орто-фосфорной кислоты, если $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$; сульфата железа(III) в реакции полного обмена ионов железа; гидрокарбоната кальция в реакции полного обмена ионов кальция.

$M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = 49$ г/моль; $M(1/6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 66,7$ г/моль;

$M(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 81$ г/моль]

4. Вычислите массу вещества, содержащегося в заданном количестве эквивалентов: а) 0,5 моль эквивалентов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; б) 0,2 моль эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[а) $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 95,5$ г; б) $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 12,6$ г]

5. Вычислите количество вещества и количество эквивалентов вещества в данной массе вещества: а) 7,1 г Na_2SO_4 ; б) 5,8 г $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

[а) $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль; $n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль;

б) $n(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,1$ моль; $n(1/2\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,2$ моль]

6. Определите массу растворенного вещества, содержащегося в заданном объеме раствора с указанной молярной концентрацией: а) 200 мл 0,3 М раствора глюкозы; б) 400 мл 0,15 М раствора NaCl .

[а) $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 10,8$ г; б) $m(\text{NaCl}) = 3,51$ г]

7. Какой объем воды необходимо взять, чтобы из 45 г сульфата натрия приготовить 20%-ный раствор соли?

[$V(\text{H}_2\text{O}) = 180$ мл]

8. В воде объемом 2 л растворили хлороводород объемом 320 л (н. у.). Рассчитайте массовую долю соляной кислоты в полученном растворе.

$$[\omega(\text{HCl}) = 20,68\%]$$

9. Какой объем 6 М раствора соляной кислоты нужно взять для приготовления 250 мл 2,5 М раствора кислоты?

$$[V = 104,2 \text{ мл}]$$

10. Рассчитайте молярную концентрацию соляной кислоты в растворе с массовой долей HCl 38% ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$).

$$[c(\text{HCl}) = 12,4 \text{ моль/л}]$$

11. К 15%-ному раствору серной кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$) объемом 800 мл прилили воду объемом 120 мл. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

$$[\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 13,2\%]$$

12. Какая масса хлорида калия содержится в 0,4 л его 0,3 М раствора?

$$[m(\text{KCl}) = 8,94 \text{ г}]$$

13. Рассчитайте объемы воды и 10%-ного раствора хлорида бария ($\rho = 1,09 \text{ г/мл}$), которые необходимо взять для приготовления 1 л 2%-ного раствора хлорида бария ($\rho = 1,012 \text{ г/мл}$).

$$[V(\text{H}_2\text{O}) = 810 \text{ мл}; V(\text{р-ра}) = 185,7 \text{ мл}]$$

14. В воде массой 256 г растворили этанол ($\rho = 0,8 \text{ г/мл}$) объемом 80 мл. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора ($\rho = 0,97 \text{ г/мл}$).

$$[c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,20 \text{ моль/л}]$$

15. Уместится ли в мерной колбе объемом 250 мл 16%-ный раствор гидроксида натрия ($\rho = 1,175 \text{ г/мл}$), содержащий 62 г NaOH? [нет, объем раствора 330 мл]

16. Какой объем 96%-ной (по массе) серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/мл}$) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15%-ного (по массе) раствора серной кислоты ($\rho = 1,10 \text{ г/мл}$)?

$$[V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,32 \text{ мл}; m(\text{H}_2\text{O}) = 93,5 \text{ г}]$$

17. При охлаждении 300 г 15%-ного раствора часть соли выпала в осадок и массовая доля соли уменьшилась до 8%. Определите массу осадка?

$$[m = 22,8 \text{ г}]$$

18. Определите массу и количество растворенного вещества, содержащегося в заданной массе раствора с указанной массовой долей вещества: а) 200 г 11,1%-ного раствора CaCl_2 ; б) 1000 г 3,5%-ного раствора NH_4OH .

$$[\text{а) } m(\text{CaCl}_2) = 22,2 \text{ г; } n(\text{CaCl}_2) = 0,2 \text{ моль;}$$

$$\text{б) } m(\text{NH}_4\text{OH}) = 35 \text{ г; } n(\text{NH}_4\text{OH}) = 1 \text{ моль}]$$

19. Определите массу воды и медного купороса, необходимые для приготовления 1 л раствора, содержащего 8% (по массе) безводной соли ($\rho = 1,084 \text{ г/мл}$);

$$[m(\text{медн. купороса}) = 135,6 \text{ г. } m(\text{воды}) = 948,4 \text{ г}]$$

20. Какую массу воды нужно добавить к 200 мл 30%-ного (по массе) раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,33 \text{ г/мл}$) для получения 10%-ного раствора щелочи?

$$[m(\text{воды}) = 532 \text{ г}]$$

21. Для нейтрализации раствора серной кислоты объемом 42 мл потребовалось 14 мл 0,3 н. раствора щелочи. Какова молярная концентрация серной кислоты в исследуемом растворе?

$$[c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}]$$

22. Какова молярная концентрация и молярная доля растворенного вещества в 67%-ном (по массе) растворе сахарозы?

$$[c_m = 5,96 \text{ моль/кг; } N = 0,097]$$

23. Раствор глюкозы ($M = 180$) применяют для пополнения организма жидкостью и как источник легкоусвояемого организмом питательного вещества. Вычислите молярную и молярную концентрации раствора глюкозы с массовой долей 5,45%. Плотность раствора принять равной единице.

$$[c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,3 \text{ моль/л; } c_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,31 \text{ моль/кг}]$$

24. При недостаточной кислотности желудочного сока применяют внутрь (часто вместе с пепсином) разбавленную соляную

кислоту с массовой долей 8%. Определить молярные доли HCl и воды в этом растворе.

$$[N(\text{HCl}) = 0,04; N(\text{H}_2\text{O}) = 0,96]$$

25. Показаниями к применению хлорида калия являются гипокалиемия, интоксикация наперстянкой, аритмия различного происхождения. Вычислите молярную, моляльную концентрации хлорида калия в растворе, содер жщем 245,7 г соли в 1000 г воды ($\rho = 1,131$ г/мл), а также мольные доли соли и воды.

$$[c(\text{KCl}) = 2,99 \text{ моль/л}; c_m = 3,29 \text{ моль/кг}; N(\text{KCl}) = 0,056; N(\text{H}_2\text{O}) = 0,944]$$

26. Определите молярную долю хлорида натрия в растворе, состоящем из 0,2 моль NaCl и 8 моль воды.

$$[N = 0,024]$$

27. В аналитической практике широко используются растворы NaOH, KMnO₄. Рассчитайте массу NaOH (тв.), необходимую для приготовления 1 л 0,1 М раствора; сколько граммов KMnO₄ надо взять, чтобы приготовить 5 л 0,02 н. раствора.

$$[m(\text{NaOH}) = 4 \text{ г}; m(\text{KMnO}_4) = 3,16 \text{ г}]$$

28. Какой объем 96%-ной (по массе) серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15%-ного (по массе) раствора серной кислоты ($\rho = 1,10$ г/мл)?

$$[V(\text{p-ра}) = 9,32 \text{ мл}; m(\text{H}_2\text{O}) = 93,5 \text{ г}]$$

29. В дистиллированной воде растворили питьевую соду (NaHCO₃) массой 4,2 г. Вычислите молярную концентрацию и титр вещества в полученном растворе, если его объем равен 200 мл.

$$[c(\text{NaHCO}_3) = 0,25 \text{ М}; T(\text{NaHCO}_3) = 0,0210 \text{ г/мл}]$$

30. До какого объема надо разбавить 100 мл 5 М раствора H₂SO₄, чтобы получить 0,25 М? Чему равна молярная концентрация эквивалента H₂SO₄ в полученном растворе, если $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$?

$$[\text{до } 2 \text{ л}; c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ н}]$$

31. CaCl₂ широко используется в медицинской практике. Сколько потребуется граммов кристаллического CaCl₂ · 6H₂O

марки «х.ч.» и воды для приготовления 100 мл 3%-ного раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$)? Какова молярная концентрация такого раствора?
[$m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 5,92 \text{ г}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 94,08 \text{ г}$; $c(\text{CaCl}_2) = 0,14 \text{ М}$]

32. Для нейтрализации кислот, содержащихся в 1 м^3 сточной воды, требуется 80 г NaOH. Какую массу более дешевого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно использовать для нейтрализации 500 м^3 такой воды?
[$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 37 \text{ кг}$]

33. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,532 г NaOH, чтобы на титрование его аликвоты в 20,00 мл израсходовать 14,70 мл HCl ($T(\text{HCl}) = 0,0038$).
[500 мл]

34. При проверке санитарно-гигиенического состояния кухонной посуды в котел налили 1 л дистиллированной воды, через некоторое время отобрали 10 мл и протитровали 0,01 н. раствором соляной кислоты до нейтральной реакции. Определите массу щелочи (гидроксида натрия), содержащейся в 1 л промывных вод, если объем раствора, пошедший на титрование — 5 мл.
[$m(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ г}$]

35. Навеску неизвестного вещества массой 2,0 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 20,00 мл 0,4455 М HCl. Определите, что входило в состав анализируемого вещества: KOH или NaOH.
[KOH]

36. При ожогах щелочами пораженный участок кожи в течение 5–10 мин промывают водой, а затем нейтрализуют раствором уксусной кислоты с массовой долей 1%. Какая масса уксусной эссенции с массовой долей кислоты 60% необходима для приготовления 1%-ного раствора массой 600 г?
[$m = 10 \text{ г}$]

37. 350 мл раствора с молярной концентрацией азотной кислоты 0,15 моль/л смешали со 100 мл раствора с концентрацией серной кислоты 0,20 моль/л. Определите молярные концентрации кислот в образовавшемся растворе.
[$c(\text{HNO}_3) = 0,117 \text{ М}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0444 \text{ М}$]

38. Мочевину массой 3 г растворили в 500 г воды. Чему равна моляльная концентрация полученного раствора?

$$[c_m = 0,100 \text{ моль/кг}]$$

39. К 200 г воды прилили 40 мл раствора с молярной концентрацией хлорида калия 2 моль/л (пл.=1,1 г/мл). Определите молярную концентрацию и массовую долю KCl в полученном растворе, если его плотность равна 1,05 г/мл. [$c(\text{KCl})=0,34 \text{ М}$, $\omega(\text{KCl})=2,4\%$]

40. Смешали 4,24 г Na_2CO_3 и 216 г воды. Рассчитайте моляльную концентрацию и молярную долю растворенного вещества в растворе.

$$[c_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,185 \text{ моль/кг}; N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-3}]$$

41. Плотность 26%-ного раствора KOH равна 1,24 г/мл. Сколько моль KOH содержится в 5 л такого раствора?

$$[n(\text{KOH}) = 28,7 \text{ моль}]$$

42. Рассчитайте молярность, моляльность водного раствора этанола с массовой долей равной 47%. Плотность раствора равна 0,92 г/мл. Чему равны молярные доли спирта и воды в данном растворе?

$$[c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 9,4 \text{ М}; c_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 19,3 \text{ моль/кг}; \\ N(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,258; N(\text{H}_2\text{O}) = 0,742]$$

43. Смешали 200 г бензола, 10 г этанола и 50 г ацетона. Чему равна молярная доля каждого вещества?

$$[N(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,703; N(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,0596; N(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 0,237]$$

44. В медицинской практике используют гормональный препарат адреналин в виде растворов. В ампуле содержится 1 мл 0,1%-ного раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$). Вычислите молярную концентрацию этого раствора и массу адреналина в 1 мл раствора, введенного в организм ($M_{\text{адр}} = 219,7 \text{ г/моль}$).

$$[c_{\text{адр}} = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; m_{\text{адр}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г}]$$

45. Хлорид цинка используется в качестве вяжущего и асептического средства. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр раствора, содержащего 5 г ZnCl_2 в 100 г раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$).

$$[c(\text{ZnCl}_2) = 0,37 \text{ М}; c(1/2\text{ZnCl}_2) = 0,74 \text{ моль/л}; \omega = 5\%; \\ T(\text{ZnCl}_2) = 0,050 \text{ г/мл}]$$

46. Определите молярную концентрацию эквивалента перманганата калия в приготовленном титранте, если на титрование в кислой среде химически чистого дигидрата щавелевой кислоты массой 0,063 г израсходовано раствора перманганата калия объемом 10,25 мл.

$$[c_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 0,098 \text{ н}]$$

47. Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено 8,4 мл титранта с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,107$ моль/л. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.

$$[\omega(\text{NH}_3) = 18,04\%]$$

48. Для обработки ран используется раствор с массовой долей пероксида водорода 3% ($\rho = 1$ г/мл). Как приготовить 250 мл (стакан) такого раствора из конц. энтрированного раствора с массовой долей пероксида водорода 30% ($\rho = 1$ г/мл)? Какова молярная концентрация исходного и полученного растворов?

[чтобы приготовить требуемый раствор, нужно взять 25 мл исходного раствора и добавить 225 мл воды; концентрация исходного раствора равна 8,82 М, полученного — 0,882 М]

49. Содержание ионов Cu^{2+} составляет в плазме крови 85–134 мкг. Вычислите концентрацию Cu^{2+} в плазме крови в моль/л, если $\rho(\text{крови}) = 1,03$ г/мл.

$$[c(\text{Cu}^{2+}) = (13,4 - 21,1) \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}]$$

50. Перманганатом калия можно лечить змеиные укусы при отсутствии специальной сыворотки. Для этого в место укуса вводят шприцем 0,5–1,0 мл 1%-ного раствора KMnO_4 . Рассчитайте массу перманганата калия и объем воды, необходимые для приготовления 75 мл такого раствора, имеющего плотность 1,006 г/мл.

$$[m(\text{KMnO}_4) = 0,754 \text{ г}; V(\text{H}_2\text{O}) = 74,6 \approx 75 \text{ мл}]$$

51. В медицинской практике используется 3%-ный водный раствор пероксида водорода, а также 30%-ный раствор H_2O_2 («пергидроль»). Какой объем воды надо добавить к 5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , чтобы получить 3%-ный раствор? Плотность растворов принять равной 1 г/мл.

$$[V(\text{H}_2\text{O}) = 45 \text{ мл}]$$

52. При нагревании и на свету растворы пероксида водорода разлагаются и теряют свои лечебные свойства. Поэтому растворы H_2O_2 хранят в склянках из темного стекла в прохладном месте. Определите объем кислорода (н. у.), который выделится при разложении 100 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

$$[V(\text{O}_2) = 0,99 \text{ л (н. у.)}]$$

53. Раствор H_2O_2 используют для полоскания горла, полости рта. Для приготовления раствора H_2O_2 удобно пользоваться гидроперитом — комплексным соединением H_2O_2 с карбамидом (мочевинной) состава $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Рассчитайте массовую долю пероксида водорода в гидроперите.

$$[\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 36,17\%]$$

54. В медицине применяются 5–10%-ные спиртовые растворы иода для обработки ран, ссадин, операционного поля. Какой объем 5%-ного спиртового раствора иода можно приготовить из 10 г кристаллического иода? Плотность раствора 0,950 г/мл.

$$[V = 211 \text{ мл}]$$

55. Раствор Люголя, применяющийся в ЛОР-практике для смазывания слизистой оболочки полости рта и горла, содержит в 17 мл воды 1 г иода и 2 г иодида калия. Рассчитайте массовые доли иода и иодида калия в растворе Люголя.

$$[\omega(\text{I}_2) = 0,05; \omega(\text{KI}) = 0,1]$$

56. Питьевая сода (NaHCO_3) входит в состав многих кулинарных рецептов, а также используется для полоскания горла в виде 2%-ного раствора. Рассчитайте объем оксида углерода (IV) (н. у.), который может выделиться при реакции гидрокарбоната натрия массой 10 г с избытком соляной кислоты. Сколько г соды нужно растворить в стакане воды (200 мл) для полоскания горла?

$$[V(\text{CO}_2) = 2,67 \text{ л}; m(\text{NaHCO}_3) = 4,1 \text{ г}]$$

57. При укусах муравьев, при соприкосновении с крапивой на коже возникает чувство жжения за счет действия муравьиной кислоты. Какая масса муравьиной кислоты может быть нейтрализована с помощью 10 мл 2%-ного раствора NaHCO_3 , плотность которого равна 1,013 г/мл?

$$[m(\text{HCOOH}) = 0,11 \text{ г}]$$

58. Определите массу (г) каждого из веществ, взятых для приготовления 500 г 5%-ного спиртового раствора иода? Для смягчения действия этот раствор должен содержать 1% глицерина.

[$m(\text{иода}) = 25 \text{ г}$; $m(\text{глицерина}) = 5 \text{ г}$; $m(\text{спирта}) = 470 \text{ г}$]

59. Какие массы соли и воды необходимо взять для приготовления 500 г 0,9%-ного раствора NaCl? Такой раствор называют изотоническим и используют в медицинской практике.

[$m(\text{NaCl}) = 4,5 \text{ г}$; $m(\text{воды}) = 495,5 \text{ г}$]

60. Вычислите, какую массу раствора с массовой долей хлорида натрия 20% необходимо добавить к воде объемом 80 мл для получения изотонического раствора.

[$m(\text{р-ра}) = 3,77 \text{ г}$]

61. Для оттока раневого содержимого наружно используют 3, 5 или 10%-ные растворы хлорида натрия. Вычислите объем воды, который нужно добавить к 50 г 20%-ного раствора хлорида натрия для получения растворов NaCl: а) 3%-ного; б) 5%-ного; в) 10%-ного.

[объем воды равен: а) 283 мл; б) 150 мл; в) 50 мл]

62. В желудочном соке человека массовая доля HCl составляет в среднем 0,05%. Сколько моль HCl содержится в 500 мл желудочного сока? Плотность желудочного сока 1,005 г/мл.

[$n(\text{HCl}) = 0,0069 \text{ моль}$]

63. Нашатырный спирт — это водный раствор аммиака. В аптеке для получения нашатырного спирта в 300 г воды растворили 112 л аммиака (н. у.). Вычислите массовую долю аммиака (в %) в полученном растворе.

[$\omega(\text{NH}_3) = 22,08\%$]

64. Раствор хлорида кальция применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего и противоаллергического средства. Определите массу катионов кальция, поступающих в организм при приеме внутрь столовой ложки раствора (15 мл), содержащего в 100 мл 5 г гексагидрата хлорида кальция. Какова массовая доля и молярная концентрация раствора, если для приготовления ле-

карственного препарата хлорид кальция массой 90 г растворили в воде объемом 800 мл ($\rho = 1,083$ г/мл)?

$$[m(\text{Ca}^{2+}) = 0,14 \text{ г}; \omega(\text{CaCl}_2) = 10,1\%; c(\text{CaCl}_2) = 0,985 \text{ моль/л}]$$

65. Алюмокалиевые квасцы используют в медицинской практике наружно для промываний, примочек. Сколько граммов квасцов надо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Что произойдет, если на полученный раствор подействовать избытком сульфида калия?

$$[m(\text{квасцов}) = 598 \text{ г}]$$

66. В медицинской практике используется 0,9%-ный раствор NaCl в качестве изотонического. Рассчитайте массу катионов Na^+ и анионов Cl^- в 100 мл изотонического раствора, плотность которого равна 1,005 г/мл.

$$[m(\text{Na}^+) = 0,36 \text{ г}; m(\text{Cl}^-) = 0,55 \text{ г}]$$

67. В домашней аптечке часто можно встретить алюмокалиевые квасцы ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) — додекагидрат сульфата алюминия-калия. Разбавленные водные растворы этого соединения обладают кровоостанавливающим и противовоспалительным действием. Рассчитайте: а) количество (моль) воды в 4,74 г алюмокалиевых квасцов; б) количество (моль) и число атомов кислорода и водорода в 18,88 г алюмокалиевых квасцов.

$$[\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,12 \text{ моль}; \nu(\text{O}) = 0,80 \text{ моль}; \nu(\text{H}) = 0,96 \text{ моль}; N(\text{O}) = 4,8 \cdot 10^{23}; N(\text{H}) = 5,8 \cdot 10^{23}]$$

68. «Свинцовый сахар» — тригидрат ацетата свинца(II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — входит в состав «свинцовой примочки» — раствора, который обладает охлаждающим, вяжущим и противомикробным действием и незаменим при ушибах. Рассчитайте: а) массу воды в 1 моль этой соли; б) количество и число атомов кислорода и водорода в том же количестве соли.

$$[m(\text{H}_2\text{O}) = 54 \text{ г}; \nu(\text{O}) = 7 \text{ моль}; \nu(\text{H}) = 12 \text{ моль}; N(\text{O}) = 4,2 \cdot 10^{24}; N(\text{H}) = 7,2 \cdot 10^{24}]$$

69. Массовая доля цинка, входящего в состав яда кобры (ценное лекарство!), равна 0,5%. Сколько атомов цинка потребуется кобре для производства 1 капли (30 мг) яда?

$$[N(\text{Zn}) = 1,38 \cdot 10^{18} \text{ атомов}]$$

70. Хлор используется для обеззараживания воды. Рассчитайте, какая масса хлора потребуется для хлорирования 500 г воды, если при хлорировании расходуется 0,002 мг хлора на 1 л воды. Объясните химико-биологическую сущность хлорирования.
[$m(\text{Cl}_2) = 0,001 \text{ г}$]

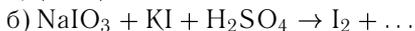
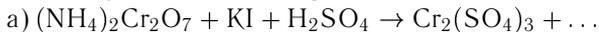
71. Рассчитайте массу серебра, израсходованного при получении нитрата серебра («ляписа»), если в реакции серебра с азотной кислотой выделяется 4,48 л (н. у.) оксида азота(IV), а потери газа составляют 20%.
[$m(\text{Ag}) = 27 \text{ г}$]

72. При отравлениях ляписом желудок промывают 2%-ным раствором хлорида натрия. Рассчитайте массу AgCl , которая получится при реакции нитрата серебра массой 0,1 г с избытком хлорида натрия.
[$m(\text{AgCl}) = 0,084 \text{ г}$]

73. В состав успокаивающих средств (валидол, корвалол, валлокардин) входит изовалериановая кислота $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$. Рассчитайте, какое количество изовалериановой кислоты прореагирует с гидроксидом натрия, содержащимся в 50 мл 0,1 М раствора.
[$n(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) = 0,005 \text{ моль}$]

74. При кипячении с водой аспирин распадается на салициловую и уксусную кислоты. Рассчитайте число молекул салициловой кислоты и ее молярную концентрацию в растворе, который образуется после растворения одной таблетки аспирина в 100 мл воды и последующего кипячения. Масса таблетки 0,5 г.
[$N = 1,67 \cdot 10^{21}$; $c(\text{сал. к-ты}) = 0,028 \text{ моль/л}$]

75. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 0,05 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента окислителя, учитывая химизм реакции:



[а) $c(1/6(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,3 \text{ моль/л}$;

б) $c(1/10\text{NaIO}_3) = 0,5 \text{ моль/л}$]

76. Молярная концентрация восстановителя в растворе равна 0,05 моль/л. Определите молярную концентрацию эквива-

лента восстановителя, принимая во внимание химизм реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + \dots$

$[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ моль/л}]$

77. К 50 мл подкисленного раствора с молярной концентрацией сульфата железа(II) 0,03 моль/л добавили 0,032 г KMnO_4 . Какой объем раствора с молярной концентрацией KMnO_4 0,01 моль/л следует добавить к полученной смеси для полного окисления сульфата железа(II)?

$[V(\text{p-ра}) = 9,75 \text{ мл}]$

78. На титрование раствора объемом 10 мл, содержащего пероксид водорода, израсходовано 9,8 мл 0,02 М раствора KMnO_4 в сильноокислой среде. Какова масса пероксида водорода в 100 мл раствора?

$[m(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,167 \text{ г}]$

79. Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую 0,001 моль/л Hg^{2+} , чтобы ее можно было сливать в водоем? ПДК(Hg^{2+}) = 0,005 мг/л.

$[в 41\ 000 \text{ раз}]$

80. Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую 0,001 моль/л фенола, чтобы ее можно было сливать в водоем, если ПДК(фенола) = 0,001 мг/л?

$[в 94\ 000 \text{ раз}]$

81. Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую 0,001 моль/л KCN , чтобы ее можно было сливать в водоем? ПДК(KCN) = 0,01 мг/л.

$[в 6500 \text{ раз}]$

82. Определите, сколько мл 0,1 н. раствора трилона Б и 0,1 н. раствора HCl израсходовано при определении жесткости воды методом комплексонометрии, если объем пробы воды равен 100 мл. Результаты анализа: общая жесткость $\mathcal{J}_o = 3 \text{ ммоль экв/л}$, карбонатная жесткость $\mathcal{J}_k = 2,5 \text{ ммоль экв/л}$.

$[V(\text{p-ра трилона Б}) = 3 \text{ мл}; V(\text{p-ра HCl}) = 2,5 \text{ мл}]$

83. Сколько мл 0,1 н. раствора трилона Б и 0,05 н. раствора HCl израсходовано при определении жесткости воды методом

комплексонометрии, если объем пробы воды равен 100 мл? Результаты анализа: общая жесткость $J_o = 2,5$ ммоль экв /л, карбонатная жесткость $J_k = 2$ ммоль экв /л.

$V(\text{p-ра трилона Б}) = 2,5$ мл; $V(\text{p-ра HCl}) = 4$ мл]

84. Какую массу и каких реагентов нужно затратить на умягчение 30 л воды, имеющей следующие величины жесткости: $J_k = 1,6$ ммоль экв /л, $J_o = 2,75$ ммоль экв /л? Составьте уравнения процессов умягчения.

$[m_k = 1,776$ г; $m_o = 4,372$ г]

85. На умягчение воды объемом 150 л израсходовано $\text{Ca}(\text{OH})_2$ массой 5,57 г и Na_2CO_3 массой 26,6 г. Рассчитайте общую жесткость J_o исходной воды. Составьте уравнения процессов умягчения.

$[J_o = 4,30$ ммоль экв /л]

86. В 4 м³ воды содержатся $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 648 г и CaCl_2 массой 1335 г. Определите общую жесткость воды.

$[J_o = 8,0$ ммоль экв /л]

87. Общая жесткость воды в реке Кубань равна 4,6 ммоль-экв/л, а временная - 3,5 ммоль-экв/л. Какая масса соды Na_2CO_3 необходима для умягчения 5 л воды? [2,4 г]

88. На титрование пробы раствора гидроксида натрия затрачено 15,1 мл рабочего раствора с концентрацией соляной кислоты 0,103 моль/л. Чему равна масса NaOH в исследуемом растворе?

$[m(\text{NaOH}) = 0,062$ г]

89. Загрязненный примесями образец дигидрата шавелевой кислоты массой 1,300 г растворили в колбе на 100 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора перманганатом калия в кислой среде было затрачено 20 мл титранта, $c(\text{KMnO}_4) = 0,002$ моль /л. Рассчитайте массовую долю основного вещества в образце.

$[\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 96,9\%]$

90. Вычислите массу уксусной кислоты в исследуемом растворе, если на титрование пробы этого раствора было затрачено 20,5 мл раствора с молярной концентрацией NaOH , равной 0,1145 моль/л.

$[m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,141$ г]

91. Рассчитайте молярную концентрацию хлорида ртути (II) в неводном растворе, полученном смешиванием 9,98 г соли и 120 мл этанола, плотность которого равна 785 г/л.
[0,39 моль/кг]

92. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2%-ный раствор нитрита натрия ($\rho_{(p-ра)} = 1,011$ г/мл). Рассчитайте молярную концентрацию и титр соли в данном растворе.
[$c(\text{NaNO}_2) = 0,2930$ моль/л; $T(\text{NaNO}_2) = 0,02022$ г/мл]

93. Общая концентрация ионов кальция в плазме крови составляет 2,5 ммоль/л, но только 46% находится в свободном ионизированном состоянии. Предполагая, что свободные ионы кальция находятся только в виде хлорида кальция, вычислите массовую долю (в % и мг %) хлорида кальция в плазме крови. Плотность плазмы крови составляет 1,04 г/мл.
[$\omega(\text{CaCl}_2) = 0,0124\%$ или 12,4 мг%]

94. Ампула фиксаля содержит 0,1 моль-эквивалентов дихромата калия. Из ампулы приготовили 2 л раствора. Какова молярная концентрация эквивалента дихромата калия в полученном растворе? Фактор эквивалентности соли равен 1/6.
[$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05$ моль/л]

95. При определении кислотности желудочного сока на титрование 15 мл сока было израсходовано 6,5 мл раствора с молярной концентрацией гидроксида натрия 0,02 моль/л. Какова масса соляной кислоты в 200 мл желудочного сока?
[$m(\text{HCl}) = 0,064$ г]

96. Какой объем воды необходимо добавить к 200 мл раствора с молярной концентрацией хлорида натрия 1 моль/л, чтобы приготовить раствор с молярной концентрацией хлорида натрия 0,154 моль/л, используемый в медицинской практике как изотонический плазме крови?
[$V(\text{H}_2\text{O}) = 1,1$ л]

Модуль 2

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Внутренняя энергия	U , кДж/моль	Полная энергия системы, равная сумме кинетической, потенциальной и других видов энергии всех частиц этой системы. Это функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изохорном процессе
Работа	A , кДж/моль	Энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой
Теплота	Q , кДж/моль	Энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой
Первый закон термодинамики	$Q = \Delta U + A$	Теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил окружающей среды
Энтропия	S , Дж/(моль · К) $\Delta S = Q/T$, $\Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ} =$ $= \sum \nu_i S_i^{\circ}(\text{прод. р-ции}) -$ $- \sum \nu_i S_i^{\circ}(\text{исх. в-в})$	Функция состояния, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц, приращение которой

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
		равно теплоте, подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс
Энтальпия	H , кДж/моль $H = U + pV$, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$	Функция состояния, характеризующая энергетическое состояние системы в изобарно-изотермических условиях
Энтальпия реакции	$\Delta H_{p-ции}$, кДж/моль	Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях
Стандартные условия	с. у.	Давление: 101 325 Па = 760 мм рт. ст., температура: 25 °С \approx 298 К
Стандартная энтальпия образования простых веществ	$\Delta H_{обр}^{\circ} 298$ (вещество, агрегатное состояние), кДж/моль	При с. у. принимается равной нулю для простых веществ в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состояниях
Стандартная энтальпия образования сложных веществ	$\Delta H_{обр}^{\circ} 298$ (вещество, агрегатное состояние), кДж/моль	Энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ в с. у.
Стандартная энтальпия сгорания	$\Delta H_{гор}^{\circ} (X)$, кДж/моль	Энтальпия сгорания (окисления) 1 моль вещества до высших оксидов в среде кислорода при с. у.
Энтальпия растворения	$\Delta H_{р-ния}$, кДж/моль $\Delta H_{р-ния} =$ $= - \frac{\bar{c} m_{(p-ра)} \Delta T M_{(в-ва)}}{m_{(в-ва)}}$, где \bar{c} — теплоемкость раствора	Тепловой эффект растворения твердого вещества в изобарных условиях

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Энергия Гиббса	G , кДж/моль $G = H - TS$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} =$ $= \sum \nu_i \Delta G_i^{\circ}(\text{прод. р-ции}) -$ $- \sum \nu_i \Delta G_i^{\circ}(\text{исх. в-в})$	Свободная энергия, обобщенная термодинамическая функция состояния системы, учитывающая энергетику и неупорядоченность системы в изобарно-изотермических условиях
Константа равновесия химической реакции	$K_{\text{равн}}$, (моль/л) $^{\Delta \nu}$, где $\Delta \nu$ зависит от значений стехиометрических коэффициентов веществ. Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$	Равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам
Уравнение изотермы Вант-Гоффа	Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} +$ $+ RT \ln \frac{c^d(D)c^c(C)}{c^a(A)c^b(B)}$, $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{равн}}$, $\Delta G_{\text{р-ции}} = -RT \ln K_{\text{равн}} +$ $+ RT \ln \frac{c^d(D)c^c(C)}{c^a(A)c^b(B)}$, $\Delta G_{\text{р-ции}} = RT \times$ $\times \left(\ln \frac{c^d(D)c^c(C)}{c^a(A)c^b(B)} - \ln K_{\text{равн}} \right)$	Позволяет рассчитать энергию Гиббса при заданных значениях концентраций реагентов и продуктов реакции
Закон действующих масс для кинетики	$v = kc^{nA}(A)c^{nB}(B)$	Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, которые называются порядками реакции по соответствующим веществам
Порядок реакции по веществу	n_i	Показатель степени, в которой входит концентрация реагента в уравнение для скорости химической реакции. Порядок

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
		может быть любой величиной: целой, дробной, положительной, нулем, отрицательной и даже переменной, зависящей от глубины протекания реакции
Общий порядок реакции	$n = n_A + n_B + \dots$	Сумма порядков реакции по всем реагентам
Средняя скорость реакции	v , моль/(л · с) $v = \frac{1}{\bar{V}_i} \frac{ \Delta c_i }{\Delta \tau}$	Усредненная скорость реакции за данный промежуток времени; ν_i — стехиометрический коэффициент вещества в реакции
Средняя скорость реакции по веществу	v_i , моль/(л · с) $v_i = \frac{ \Delta c_i }{\Delta \tau}$	Усредненная скорость по веществу за данный промежуток времени
Истинная скорость реакции	v , моль/(л · с) $v = \frac{1}{\bar{V}_i} \left \frac{dc_i}{d\tau} \right $	Характеризует скорость реакции в данный момент времени ($\Delta t \rightarrow 0$); ν_i — стехиометрический коэффициент вещества в реакции
Истинная скорость реакции по веществу	v_i , моль/(л · с) $v_i = \left \frac{dc_i}{d\tau} \right $	Характеризует скорость по веществу в данный момент времени ($\Delta \tau \rightarrow 0$)
Константа скорости реакции	k , c^{-1} — для реакций 1-го порядка; л/(моль · с) — для реакций 2-го порядка	Индивидуальная характеристика реакции, численно равна скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л
Энергия активации	E_a , кДж/моль	Минимальная избыточная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы эти частицы вступили в химическую реакцию
Период полупревращения	$\tau_{1/2}$, с, мин, ч, сут	Время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Период полураспада	$\tau_{1/2}$, с, мин, ч, сут, год	Время, за которое количество радиоактивного вещества уменьшается в 2 раза
Кинетическое уравнение для реакций 1-го порядка (интегральная форма)	$c = c_0 e^{-k\tau}$ $\ln c = \ln c_0 - k\tau$ $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$	Уравнение линейно относительно переменных $\ln c$ и t ; k — константа скорости реакции 1-го порядка; c_0 — концентрация исходного вещества в начальный момент времени; c — текущая концентрация исходного вещества в момент времени t ; t — время, прошедшее от начала реакции
Правило Вант-Гоффа	$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ $k_2 = k_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ <p>где γ — температурный коэффициент скорости реакции; v_1 и v_2 — скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно</p>	С увеличением температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза. (Для биохимических реакций γ достигает значений 7–9)
Уравнение Аррениуса	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ <p>где k — константа скорости реакции; A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации</p> $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$ <p>Если $A = \text{const}$, то</p> $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}$	Устанавливает связь между константой скорости реакции, энергией активации и температурой

ЗАКОН Г. И. ГЕССА И ОСНОВНЫЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО

Энтальпия реакции ($\Delta H_{p-ции}$), т. е. тепловой эффект реакции при изобарно-изотермических условиях ($p, t = \text{const}$), зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути, по которому протекает реакция

$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{обр}}^{\circ} (\text{прод. } p\text{-ции}) - \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{обр}}^{\circ} (\text{исх. в-в});$$

$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{сгор}}^{\circ} (\text{исх. в-в}) - \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{сгор}}^{\circ} (\text{прод. } p\text{-ции}).$$

Задачи с решениями

1. Определите значение энтальпии реакции гидролиза мочевины — одного из важнейших продуктов жизнедеятельности организма — при 298 К, если известны стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в реакции:

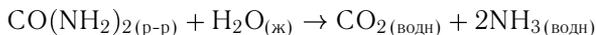
$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{CO}(\text{NH}_2)_2(p-p)) = -319,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{CO}_2(\text{водн})) = -413,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{NH}_3(\text{водн})) = -79,9 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Реакция гидролиза мочевины:

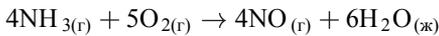


Согласно первому следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования реагирующих веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Delta H_{p-ции}^{\circ} &= [\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{CO}_2 \text{ водн}) + 2\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{NH}_3 \text{ водн})] - \\ &- [\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{CO}(\text{NH}_2)_2(p-p)) + \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(ж)})] = \\ &= [-413,6 + 2 \cdot (-79,9)] - [(-319,2) + (-285,8)] = +31,6 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: энтальпия реакции гидролиза мочевины до CO_2 и NH_3 равна +31,6 кДж. Процесс эндотермический.

2. Вычислите тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ}$) при с. у.:



пользуясь справочными значениями стандартных теплот (энтальпий) образования веществ.

Решение. По закону Гесса:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{прод. р-ции}) - \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{исх. в-в});$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} = [4\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{NO}_{\text{г}}) + 6\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})] - \\ - [4\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{NH}_{3(\text{г})}) + 5\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})})];$$

$$4 \cdot 90 + 6 \cdot (-286) - [4 \cdot (-46) + 5 \cdot 0] = -1172 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ : тепловой эффект реакции -1172 кДж/моль, т. е. $\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} < 0$, процесс экзотермический.

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



если известны стандартные энтальпии сгорания веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}) = -2727 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -1371 \text{ кДж/моль};$$

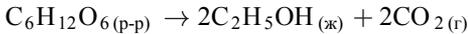
$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 0 \text{ кДж/моль.}$$

Решение. Согласно второму следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} = [2\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})})] - \\ - [\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}) + \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})] = \\ = [2 \cdot (-1371)] - [-2727 + 0] = -15 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ : тепловой эффект синтеза диэтилового эфира составляет -15 кДж/моль.

4. Вычислите тепловой эффект реакций ($\Delta H_{p-ции}^{\circ}$) при с. у.:



пользуясь справочными значениями стандартных теплот (энтальпий) сгорания веществ.

Решение. По закону Гесса:

$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = \sum \nu_1 \Delta H_{сгор}^{\circ}(\text{исх. в-в}) - \sum \nu_2 \Delta H_{сгор}^{\circ}(\text{прод. р-ции});$$

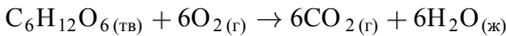
$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = [\Delta H_{сгор}^{\circ}(C_6H_{12}O_{6(p-p)})] - [2 \cdot \Delta H_{сгор}^{\circ}(C_2H_5OH_{(ж)})];$$

$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = [-2810] - [2 \cdot (-1370,7)] = -68,6 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ : тепловой эффект реакции спиртового брожения глюкозы при с. у. равен $-68,6$ кДж/моль.

5. Вычислите количество теплоты, которое выделится при окислении глюкозы массой 90 г при с. у.

Решение.



$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = [6\Delta H_{обр}^{\circ}(CO_{2(г)}) + 6\Delta H_{обр}^{\circ}(H_2O_{(ж)})] -$$
$$- [\Delta H_{обр}^{\circ}(C_6H_{12}O_{6(тв)}) + 6\Delta H_{обр}^{\circ}(O_{2(г)})];$$

$$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = [6 \cdot (-286) + 6 \cdot (-393)] - [-1273 + 6 \cdot 0] =$$
$$= -2801 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{p-ции} = -\Delta H_{p-ции}^{\circ} \nu(\text{глюкозы}) = -\Delta H_{p-ции}^{\circ} \frac{m_{\text{глюкозы}}}{M_{\text{глюкозы}}};$$

$$Q_{p-ции} = +2801 \cdot \frac{90}{180} = 1400,5 \text{ кДж.}$$

Ответ : при окислении глюкозы выделяется 1400,5 кДж.

6. Энтальпия сгорания глюкозы равна -2810 кДж/моль при 298 К. Сколько граммов глюкозы нужно израсходовать, чтобы подняться по лестничному проему на 3 м? Принять, что в полезную работу можно обратить 25% энтальпии реакции.

Решение. Максимальная полезная работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления глюкозы мас-

сой 1 г кислородом (с учетом КПД организма):

$$A_{\max} = -\nu(\text{глюкозы})\Delta H_{\text{гор}}(\text{глюкозы})\eta;$$

$$A_{\max} = -\frac{1 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} \cdot (-2810 \text{ кДж/моль}) \cdot 0,25 = 3,90 \text{ кДж.}$$

Работа, необходимая для подъема человека массой 70 кг на высоту 3 м, составляет:

$$A = mgh = 70 \text{ кг} \cdot 9,8 \text{ м/с}^2 \cdot 3 \text{ м} = 2058 \text{ Дж} = 2,058 \text{ кДж.}$$

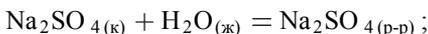
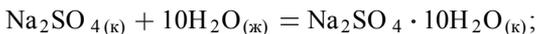
Следовательно, если окисляется 1 г глюкозы, то полезная работа равна 3,90 кДж, а если полезная работа равна 2,058 кДж, то

$$m(\text{глюкозы}) = \frac{A}{A_{\max}} 1 \text{ г} = \frac{2,058}{3,90} \cdot 1 = 0,528 \text{ г.}$$

Ответ : необходимо израсходовать 0,528 г глюкозы.

7. Рассчитайте энтальпию гидратации сульфата натрия, если известно, что энтальпия растворения безводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ равна $-2,3 \text{ кДж/моль}$, а энтальпия растворения кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_{4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}}$ равна $+78,6 \text{ кДж/моль}$.

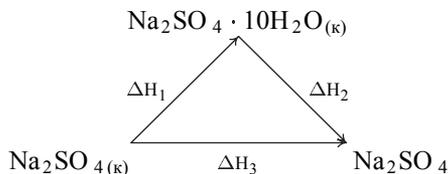
Решение. При растворении безводной соли происходит ее гидратация и последующее растворение кристаллогидрата в воде. Эти процессы могут быть выражены с помощью треугольника Гесса и следующих термохимических уравнений:



$$\Delta H_1 = ?;$$

$$\Delta H_2 = +78,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_3 = -2,3 \text{ кДж/моль}.$$



В соответствии с законом Гесса энтальпия процесса растворения безводной соли (ΔH_3) равна сумме энтальпий гидратации безводной соли до кристаллогидрата (ΔH_1) и энтальпии растворения кристаллогидрата (ΔH_2):

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Поэтому энтальпия гидратации Na_2SO_4 будет равна

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -2,3 - 78,6 = -80,9 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ : энтальпия гидратации сульфата натрия равна $-80,9$ кДж/моль.

8. При растворении кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 715 г было поглощено $167,36$ кДж теплоты. Какова теплота растворения кристаллогидрата?

Решение. Энтальпией растворения называют тепловой эффект растворения 1 моль вещества в столь большом объеме растворителя, при котором дальнейшее прибавление последнего не вызывает дополнительных тепловых эффектов.

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{715 \text{ г}}{286 \text{ г/моль}} = 2,5 \text{ моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{р-ния}}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}) &= -\frac{Q}{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \\ &= -\frac{-167,36}{2,5} = 66,94 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ : теплота растворения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна $66,94$ кДж/моль.

9. При растворении 10 г хлорида аммония в 243 г воды температура понизилась на $2,8$ °С. Определите тепловой эффект растворения соли, если удельная теплоемкость раствора составляет $4,18$ Дж/(г · град).

Решение.

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = \frac{-Q}{n},$$

где Q — количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при растворении соли; $n = \frac{m}{M}$ — количество растворяемого вещества;

$$Q = \bar{c} m(p-ra)\Delta T,$$

где \bar{c} — удельная теплоемкость; ΔT — изменение температуры раствора при растворении соли.

Так как температура раствора понизилась, $\Delta H_{p-ния} > 0$, то

$$\begin{aligned} \Delta H_{p-ния} &= \frac{\bar{c} m(p-ra)\Delta T^\circ M}{m(\text{соли})} = \\ &= \frac{4,18 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}) \cdot 243 \text{ г} \cdot 2,8 \text{ град} \cdot 53,5 \text{ г/моль}}{10 \text{ г}} = \\ &= 15216 \text{ Дж/моль} = 15,216 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: при растворении соли поглотилось 15,216 кДж/моль теплоты.

10. Определите калорийность пищевого продукта массой 350 г, содержащего 50% воды, 30% белков, 15% жиров и 5% углеводов.

Решение.

$$m(\text{белков}) = 350 \cdot 0,30 = 105 \text{ г};$$

$$m(\text{углеводов}) = 350 \cdot 0,05 = 17,5 \text{ г};$$

$$m(\text{жиров}) = 350 \cdot 0,15 = 52,5 \text{ г}.$$

Калорийность белков и углеводов составляет 17,1 кДж/г, калорийность жиров равна 38,0 кДж/г. Калорийность пищевого продукта равна:

$$105 \cdot 17,1 + 17,5 \cdot 17,1 + 52,5 \cdot 38,0 = 4089,75 \text{ кДж},$$

или

$$\frac{4089,75}{4,18} = 978,4 \text{ ккал} \quad (1 \text{ ккал} = 4,18 \text{ кДж}).$$

Ответ: калорийность пищевого продукта составляет 4089,75 кДж или 978,4 ккал.

11. Человек в теплой комнате съедает 100 г сыра (его энергетическая ценность (q) составляет 15,52 кДж/г). Если предположить, что в организме не происходит накопление энергии, то какую массу воды он выделит, чтобы установилась первоначальная температура?

Решение. Потоотделение охлаждает тело, поскольку для испарения воды требуется энергия. Мольная энтальпия парообра-

зования воды равна 44 кДж/моль. Испарение воды происходит при постоянном давлении, поэтому можно приравнять энтальпию испарения воды к количеству теплоты, которую необходимо выделить:

$$Q = \nu(\text{H}_2\text{O}) \Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}).$$

Энергия, получаемая при усвоении сыра, составляет

$$Q = m(\text{сыра}) q(\text{сыра}) = 100 \text{ г} \cdot 15,52 \text{ кДж/г} = 1552 \text{ кДж}.$$

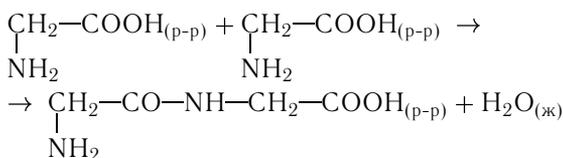
Тогда количество и масса воды, которые необходимо выделить, равны

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{1552 \text{ кДж}}{44 \text{ кДж/моль}} = 35,3 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2\text{O}) M(\text{H}_2\text{O}) = 35,3 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 635 \text{ г}.$$

Ответ: необходимо выделить 635 г воды.

12. Вычислите энтропию реакции при с. у.:

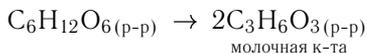


Решение. Изменение энтропии при с. у. в химической реакции определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропий (см. приложение 4) продуктов реакции и исходных веществ, с учетом соответствующих коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Delta S_{p\text{-ции}}^{\circ} &= \sum \nu_i S_{\text{прод. } p\text{-ции}}^{\circ} - \sum \nu_i S_{\text{исх. в-в}}^{\circ} = \\ &= (231 + 70) - (159 + 159) = 301 - 318 = -17 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S_{p\text{-ции}}^{\circ} = -17 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, т. е. энтропия уменьшается.

13. Вычислите энергию Гиббса, являющуюся критерием самопроизвольности процессов, для реакции гликолиза при с. у.:



Решение. Энергия Гиббса реакции равна алгебраической сумме энергий Гиббса образования стехиометрического количе-

ства продуктов за вычетом алгебраической суммы энергий Гиббса образования стехиометрического количества реагентов:

$$\Delta G_{p-ции}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta G_{\text{прод. р-ции}}^{\circ} - \sum \nu_i \Delta G_{\text{исх. в-в}}^{\circ};$$

$\Delta G_{p-ции}^{\circ} = 2 \cdot (-539) - (-917) = -161$ кДж/моль (см. приложение 4).

Ответ: $\Delta G_{p-ции}^{\circ} = -161$ кДж/моль, реакция экзэргоническая, протекает самопроизвольно при с. у.

14. Вычислите энергию Гиббса тепловой денатурации трипсина при 50 °С, если при 25 °С $\Delta H_{p-ции}^{\circ} = 283$ кДж/моль, а $\Delta S_{p-ции}^{\circ} = 288$ Дж/(моль · К). Считать, что изменение энтальпии и энтропии не зависят от температуры в данном диапазоне. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

Решение.

$$\begin{aligned} \Delta G_{p-ции}^{\circ} &= \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = \\ &= 283 \text{ кДж/моль} - 323 \text{ К} \cdot 288 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} = \\ &= +190 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta G_{p-ции}^{\circ} > 0$, реакция эндэргоническая за счет энтальпийного фактора.

15. Для реакции $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ рассчитайте:

а) $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ при 298 К;

б) температуру, при которой оба направления процесса равновероятны [$\Delta H_{p-ции}^{\circ} = -57$ кДж/моль; $\Delta S_{p-ции}^{\circ} = -176$ Дж/(моль · К)].

Решение.

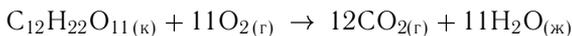
$$\begin{aligned} \Delta G_{p-ции}^{\circ} &= \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}; \\ \Delta G_{p-ции}^{\circ} &= -57 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} - \\ &- 298 \text{ К} \cdot (-176 \cdot 10^{-3}) \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} = -4,55 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Оба процесса равновероятны при $\Delta G_{p-ции}^{\circ} = 0$, т. е.

$$\Delta H^{\circ} = T \Delta S^{\circ}; \quad T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{-57000 \text{ Дж/моль}}{-176 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}} = 323,86 \text{ К.}$$

Ответ: а) $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ при 298 К = -4,55 кДж/моль;
б) $T = 323,86$ К.

16. Пользуясь справочными данными (см. приложение 4), рассчитайте изменение энтропии, энергии Гиббса и энтальпии в процессе усвоения в организме человека сахарозы, который сводится к ее окислению:



Решение.

$$\begin{aligned} \Delta H_{р-ции}^{\circ} &= [12\Delta H_{обр}^{\circ}(CO_{2(г)}) + 11\Delta H_{обр}^{\circ}(H_2O_{(ж)})] - \\ &- [\Delta H_{обр}^{\circ}(C_{12}H_{22}O_{11(к)}) + 11\Delta H_{обр}^{\circ}(O_{2(г)})] = \\ &= [12 \cdot (-393,5) + 11 \cdot (-286)] - [-2222 + 11 \cdot 0] = -5646 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

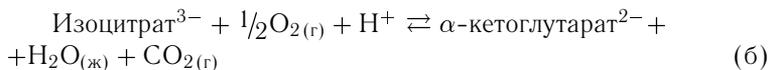
$$\begin{aligned} \Delta S_{р-ции}^{\circ} &= [12S_{обр}^{\circ}(CO_{2(г)}) + 11S_{обр}^{\circ}(H_2O_{(ж)})] - \\ &- [S_{обр}^{\circ}(C_{12}H_{22}O_{11(к)}) + 11S_{обр}^{\circ}(O_{2(г)})] = \\ &= [12 \cdot 214 + 11 \cdot 70] - [360 + 11 \cdot 205] = +723 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{р-ции}^{\circ} &= [12\Delta G_{обр}^{\circ}(CO_{2(г)}) + 11\Delta G_{обр}^{\circ}(H_2O_{(ж)})] - \\ &- [\Delta G_{обр}^{\circ}(C_{12}H_{22}O_{11(к)}) + 11\Delta G_{обр}^{\circ}(O_{2(г)})] = \\ &= [12 \cdot (-394,4) + 11 \cdot (-237)] - [(-1545) - 0 \cdot 11] = \\ &= -5794,8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H^{\circ} = -5646$ кДж/моль;
 $\Delta S^{\circ} = +723$ Дж/(моль · К);
 $\Delta G^{\circ} = -5794,8$ кДж/моль, реакция экзергоническая.

17. В цикле Кребса цитрат превращается в изоцитрат, а затем в α -кетоглутарат. Рассчитайте величину ΔG° для этих реакций, оцените полученный результат.

Решение.



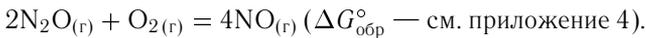
$$\begin{aligned} \Delta G_{р-ции}^{\circ}(\text{а}) &= \Delta G^{\circ}(\text{изоцитрат}) - \Delta G^{\circ}(\text{цитрат}) = \\ &= -1160,6 \text{ кДж/моль} - (-1167,2 \text{ кДж/моль}) = +6,6 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta G_{р-ции}^{\circ} &> 0, \text{ т. е. реакция самопроизвольно не идет.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{p\text{-ци}}^{\circ}(б) = \sum \nu_i \Delta_{\text{прод. р-ци}}^{\circ} - \sum \nu_i \Delta G_{\text{реагентов}}^{\circ} =$$

$$= [-796,8 + (-237) + (-394)] - [-1160,6] = -267,2 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta G_{p\text{-ци}}^{\circ}(а) = +6,6 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta G_{p\text{-ци}}^{\circ}(б) = -267,2 \text{ кДж/моль}$. Уменьшение свободной энергии в реакции (б) способствует постоянному распаду изоцитрата и протеканию цикла в прямом направлении, несмотря на то что изомеризация [реакция (а)] самопроизвольно не идет.

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



Решение.

$$\Delta G_{p\text{-ци}}^{\circ} = 4\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}(\text{NO}_{(г)}) - 2\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_{(г)}) =$$

$$= 4 \cdot 87 - 2 \cdot 104 = 140 \text{ кДж/моль.}$$

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

19. Вычислите среднюю скорость реакции, если начальная концентрация исходных веществ 6 моль/л, а через 2 мин — 2 моль/л.

Решение.

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{c_{\text{кон}} - c_{\text{нач}}}{\Delta \tau}, \text{ или } v_{\text{ср}} = \left| \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \right|;$$

$$v_{\text{ср}} = \left| \frac{2 - 6}{2} \right| = 2 \text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}.$$

Ответ: $v_{\text{ср}} = 2 \text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$.

20. Константа скорости гидролиза сахарозы при 298 К равна 0,0032 ч⁻¹. Рассчитайте: а) время, за которое гидролизу подвергнется 10% исходного количества сахарозы; б) какая часть сахарозы подвергнется гидролизу через 5 сут; в) период полупревращения реакции.

Решение. а) Так как константа скорости имеет размерность τ^{-1} , то данная реакция является реакцией 1-го порядка. Следо-

вательно,

$$\ln(c_0/c) = k\tau; c = c_0 - 0,1c_0 = 0,9c_0;$$

$$\tau = \frac{\ln(c_0/c)}{k} = \frac{\ln \frac{c_0}{0,9c_0}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 32,9 \text{ ч.}$$

$$\text{б) } \ln(c_0/c) = k\tau = 0,0032 \text{ ч}^{-1} \cdot 5 \cdot 24 \text{ ч} = 0,384;$$

$$c_0/c = e^{0,384} = 1,468;$$

$c/c_0 = 0,681$, т. е. сахарозы останется 68,1% от исходного количества.

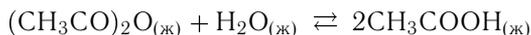
Таким образом, за 5 сут подвергнется гидролизу:

$$100\% - 68,1\% = 31,9\% \text{ сахарозы.}$$

$$\text{в) } \tau_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/(3,2 \cdot 10^{-3}) = 217 \text{ ч.}$$

Ответ: а) 32,9 ч; б) 31,9%; в) 217 ч.

21. Константа скорости реакции



при 15 °С равна 0,0454 мин⁻¹. Исходная концентрация уксусного ангидрида была равна 0,5 моль/л. Чему равна скорость реакции, когда концентрация уксусной кислоты станет равной 0,1 моль/л?

Решение. Учитывая, что вода в избытке, кинетическое уравнение для данной реакции: $v = Kc((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O})$.

По уравнению: 1 моль $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow 2$ моль CH_3COOH ;

по условию: 0,05 моль $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \leftarrow 0,1$ моль CH_3COOH ;

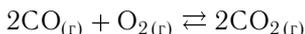
следовательно, $c((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = 0,5 - 0,05 = 0,45$ моль/л.

Константа скорости реакции от концентрации реагентов не зависит, поэтому

$$v_{\text{р-ции}} = 0,0454 \cdot 0,45 = 0,0204 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин}).$$

Ответ: скорость реакции в момент, когда $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л, составит 0,0204 моль/(л · мин).

22. Как изменится скорость прямой реакции



при увеличении концентрации СО в 3 раза?

Решение.

$$v_1 = K c^2(\text{CO})c(\text{O}_2); v_2 = K(3c(\text{CO}))^2c(\text{O}_2);$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{K(3c(\text{CO}))^2c(\text{O}_2)}{K c^2(\text{CO})c(\text{O}_2)} = 9.$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 9 раз.

23. Константа скорости распада пенициллина при 36 °С равна $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а при 41 °С — $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент реакции.

Решение. По правилу Вант-Гоффа $k_2 = k_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$, отсюда $\gamma^{\frac{41-36}{10}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2$; $\gamma^{0,5} = 2$; $\gamma = 4$.

Ответ: температурный коэффициент реакции равен 4.

24. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации (E_a) уменьшить на 4 кДж/моль?

Решение. Из уравнения Аррениуса следует

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{-4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}} = 1,61;$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{1,61} = 5,03.$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 5 раз.

25. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции разложения пероксида водорода в температурном интервале 25–55 °С при $E_a = 75,4 \text{ кДж/моль}$.

Решение.

$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ или $\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
(из уравнения Аррениуса);

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{75,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{2,3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{328} \right) = 1,211;$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{1,211} = 16,25;$$

по правилу Вант-Гоффа $\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$, $16,25 = \gamma^3 \Rightarrow$

$$\gamma = \sqrt[3]{16,25} = 2,53.$$

Ответ: $\gamma = 2,53$.

26. Вычислите энергию активации в указанном интервале температур, если константа скорости разложения оксида азота(V) при 35°C равна $8,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а при 45°C — $2,99 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Решение. Энергию активации можно вычислить, пользуясь одной из форм уравнения Аррениуса:

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_1}{k_2};$$

$$T_1 = 273 + 35 = 308 \text{ K}; \quad T_2 = 273 + 45 = 318 \text{ K};$$

$$E_a = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 308 \cdot 318}{308 - 318} \lg \frac{8,76 \cdot 10^{-3}}{2,99 \cdot 10^{-2}} = 99\,777,8 \text{ Дж/моль} \approx$$

$$\approx 99,8 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: в указанном интервале температур $E_a = 99,8 \text{ кДж/моль}$.

27. При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий-192. Рассчитайте, какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут.

Решение.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad (1)$$

где $\tau_{1/2}$ — период полупревращения (справочная величина); k — константа скорости реакции 1-го порядка, к которым относятся реакции радиоактивного распада.

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad (2)$$

где c — концентрация радиоактивного вещества через время t ; c_0 — исходная концентрация радиоактивного вещества; k — константа скорости реакции радиоактивного распада.

Из уравнения (1):

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

Уравнение (2) в логарифмической форме:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \Rightarrow \ln c - \ln c_0 = -kt \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt;$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -9,35 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1} \cdot 10 \text{ сут} = -9,35 \cdot 10^{-2}, \quad \frac{c}{c_0} = 0,91,$$

т. е. 91%.

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

28. Какая доля (%) новокаина разложится за 10 сут его хранения при 293 К, если константа скорости гидролиза новокаина при 313 К равна $1 \cdot 10^{-5} \text{ сут}^{-1}$, а энергия активации реакции равна 55,2 кДж/моль.

Решение. По уравнению Аррениуса находим константу скорости реакции 1-го порядка:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2};$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{55\,200 \cdot (313 - 293)}{8,31 \cdot 313 \cdot 293} = 1,449;$$

$$k_1 = \frac{k_2}{e^{1,449}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{e^{1,449}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ сут}^{-1}.$$

Для реакций 1-го порядка: $c = c_0 e^{-kt}$,

$\frac{c}{c_0} = e^{-kt} = e^{-2,35 \cdot 10^{-6} \cdot 10} = 0,9999765$ осталось неразложившегося препарата.

Долю новокаина, разложившегося за 10 сут, находим по формуле:

$$\omega = \frac{c_0 - c}{c_0} = 1 - \frac{c}{c_0} = 1 - 0,9999765 = 2,35 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 0,002235\%.$$

Ответ: новокаин практически не разлагается за 10 сут хранения при 293 К.

29. При авариях на АЭС появляется радиоактивный изотоп иода ^{131}I . За какое время этот изотоп распадается на 99%?

Решение. Константа скорости радиоактивного распада определяется по формуле:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}},$$

где $\tau_{1/2}$ — период полупревращения (справочная величина — 8,054 сут);

$$k = \frac{\ln 2}{8,054} = 8,61 \cdot 10^{-2} \text{сут}^{-1}.$$

По условию $\frac{c}{c_0} = 0,01$, если распадается 99% изотопа:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \Rightarrow t = -\frac{\ln 0,01}{8,61 \cdot 10^{-2} \text{сут}^{-1}} = 53,49 \text{ сут} \approx 53,5 \text{ сут}.$$

Ответ: изотоп ^{131}I распадается на 99% через 53,5 сут.

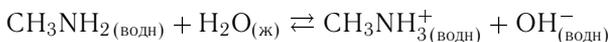
30. В системе $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$ равновесные концентрации веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,4$ моль/л. Рассчитайте $K_{\text{равн}}$ и оцените положение равновесия.

Решение. В соответствии с законом действующих масс для обратимых реакций:

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

Ответ: $K_{\text{равн}} = 13,3$; $K_{\text{равн}} > 1$, следовательно, равновесие смещено вправо.

31. В водном растворе метиламин является слабым основанием:



Определите константу равновесия, если исходная концентрация метиламина равна 0,1 моль/л, а концентрация гидроксид-ионов после установления равновесия равна $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Существуют три способа выражения константы равновесия: K_c (через равновесные концентрации), K_p (через парциальные давления для газов), K_a (через активности). По условию задачи используем способ выражения константы равновесия через равновесные концентрации K_c .

Примем объем раствора равным 1 л.

	$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{водн}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{водн}) + \text{OH}^-(\text{водн})$			
Число моль:				
в исход- ном р-ре	0,1	изб.	0	0
в равно- весии	$0,1 - 6,6 \cdot 10^{-3}$	изб.	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$

По закону действующих масс

$$K_c^* = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

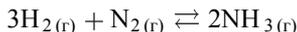
Так как вода находится в избытке ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,55$ моль/л) по отношению к реагентам и продуктам реакции и при протекании реакции ее концентрация остается практически постоянной, то концентрацию воды вводят в константу $K_c = K_c^*[\text{H}_2\text{O}]$, тогда

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$K_c = (6,6 \cdot 10^{-3})(6,6 \cdot 10^{-3}) / ((0,1 - 6,6 \cdot 10^{-3})) = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ : константа равновесия равна $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

32. Константа равновесия ($K_{\text{равн}}$) реакции



при некоторой температуре равна 2. Сколько моль азота следует ввести на 1 л газовой смеси, чтобы 75% водорода превратить в аммиак, если исходная концентрация водорода была равна 10 моль/л.

Решение. При равновесии концентрация водорода

$$[\text{H}_2] = 10,0 - 7,5 (75\%) = 2,5 \text{ моль/л.}$$

Так как по уравнению $\nu(\text{H}_2) : \nu(\text{NH}_3) = 3 : 2$, то $\nu(\text{NH}_3)$, которое образовалось в 1 л газовой смеси:

$$\nu(\text{NH}_3) = \frac{2}{3} \nu(\text{H}_2) = \frac{2}{3} \cdot 7,5 = 5 \text{ моль,}$$

где $\nu(\text{H}_2)$ — количество водорода, вступившего в реакцию к моменту достижения равновесия. Таким образом, равновесная концентрация аммиака $[\text{NH}_3]$ равна 5 моль/л.

Из выражения $K_{\text{равн}}$ можно найти $[N_2]$:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow [N_2] = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 K_{\text{равн}}};$$

$$[N_2] = \frac{5^2}{2 \cdot (2,5)^3} = 0,8 \text{ моль/л.}$$

По уравнению $\nu(H_2) : \nu(N_2) = 3 : 1$; следовательно, расход N_2 составляет $c(N_2) = 2,5$ моль/л. Исходная концентрация азота складывается из равновесной и затраченной в реакции: $2,5 + 0,8 = 3,3$ моль/л.

Ответ : 3,3 моль азота следует ввести в 1 л газовой смеси.

33. Обратима ли практически реакция гидролиза глицилглицина при 310 К, если $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -15,08$ кДж/моль?

Решение.

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{равн}}, \text{ или } \Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -2,3RT \lg K_{\text{равн}};$$

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{-2,3RT} = \frac{-15,08 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{-2,3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 310 \text{ К}} = 2,55;$$

$$K_{\text{равн}} = 10^{2,55} = 355.$$

Ответ : $K_{\text{равн}} = 355$; $K_{\text{равн}} > 1$, следовательно, продуктов реакции больше, чем исходных веществ, равновесие смещено вправо.

34. Вычислите константу равновесия реакции образования метилового спирта: $CO_{(г)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(г)}$, при с. у. Сделайте заключение о практической обратимости реакции при с. у. (Справочные данные см. приложение 4.)

Решение.

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} = \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(CH_3OH_{(г)}) - [\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(CO_{(г)}) + 2 \cdot \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(H_{2(г)})] = -239 - (-111 + 0) = -128 \text{ 000 Дж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ} = S_{\text{обр}}^{\circ}(CH_3OH_{(г)}) - [S_{\text{обр}}^{\circ}(CO_{(г)}) + 2 \cdot S_{\text{обр}}^{\circ}(H_{2(г)})] = +127 - [198 + 2 \cdot 131] = -333 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta G_{p\text{-ции}}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -128\,000 - 298 \cdot (-333) =$$

$$= -28\,766 \text{ Дж/моль};$$

$$\ln K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{-28\,766}{8,31 \cdot 298} = 11,6;$$

$$K_{\text{равн}} = e^{11,6} = 1,11 \cdot 10^5.$$

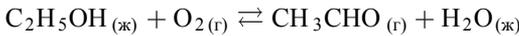
Ответ : $K_{\text{равн}} = 1,11 \cdot 10^5$, так как $K \gg 10^3$, глубина смещения велика, таким образом, реакция при с. у. практически необратима.

35. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления этанола в уксусный альдегид при 310 К.

Решение.

$$\Delta G_{p\text{-ции}}^{\circ} = -2,3RT \lg K_{\text{равн}};$$

$$\Delta G_{p\text{-ции}}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta G_{\text{прод. р-ции}}^{\circ} - \sum \nu_i \Delta G_{\text{исх. в-в}}^{\circ};$$



Подставляя справочные данные, находим ΔG° реакции:

$$\Delta G_{p\text{-ции}}^{\circ} = [-134 + (-237)] - (-175) = -196 \text{ кДж/моль};$$

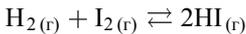
$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{-\Delta G_{p\text{-ции}}^{\circ}}{-2,3RT};$$

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{-196 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{-2,3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}} \cdot 310 \text{ К} = 33,08 \approx 33;$$

$$K_{\text{равн}} = 10^{33}.$$

Ответ : $K_{\text{равн}} = 10^{33}$, так как $K_{\text{равн}} \gg 10^3$, реакция практически необратима.

36. Определите направление протекания реакции



при 298 К и $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,01$ моль/л; $c(\text{HI}) = 1,0$ моль/л; $K_{\text{равн}} = 2$.

Решение. Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{p\text{-ции}} = RT \left(\ln \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)} - \ln K_{\text{равн}} \right);$$

$$\Delta G_{p-ции} = 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{1^2}{0,01 \cdot 0,01} - \ln 2 \right) = 21\,091 \text{ Дж/моль} = 21,091 \text{ кДж/моль}.$$

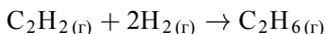
Ответ : $\Delta G_{p-ции} > 0$, поэтому реакция не может идти самопроизвольно в прямом направлении.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Вычислите тепловой эффект реакции получения диэтилового эфира из этанола при с. у., пользуясь справочными значениями стандартных теплот образования веществ.

$$[\Delta H_{p-ции}^\circ = -11,4 \text{ кДж/моль}]$$

2. Вычислите тепловой эффект реакции



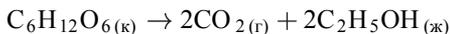
при с. у., пользуясь справочными значениями стандартных теплот сгорания веществ.

$$[\Delta H_{p-ции}^\circ = -336 \text{ кДж/моль}]$$

3. Рассчитайте $\Delta H_{p-ции}^\circ$ сгорания этанола, если известно, что при сгорании 4,6 г спирта выделяется 137 кДж теплоты.

$$[\Delta H_{p-ции}^\circ = -1370 \text{ кДж/моль}]$$

4. Рассчитайте при с. у. тепловой эффект реакции спиртового брожения глюкозы массой 54 г:



исходя из стандартных энтальпий сгорания глюкозы и этанола.

$$[Q = -20,8 \text{ кДж}]$$

5. В 100 г трески в среднем содержится 11,6 г белков и 0,3 г жиров. Рассчитайте (в кДж и ккал) энергию, которая выделится при усвоении порции трески массой 228 г. Калорийность белков 17,1 кДж/г, жиров 38,8 кДж/г.

$$[Q = 478,8 \text{ кДж}; Q = 114,5 \text{ ккал}]$$

6. Теплоты сгорания углеводов и белков в организме человека составляют 4,1 ккал/г, жиров — 9,3 ккал/г. Среднесуточная потребность в белках, жирах и углеводах для студента составляет

соответственно 113, 106 и 451 г. Рассчитайте суточную энергетическую потребность среднестатистического студента.

$$[Q = 3300 \text{ ккал}]$$

7. Рассчитайте массу углеводов, необходимую для восполнения энергии, затраченной при выделении 800 г воды через кожу, если для испарения 1 моль воды через кожу требуется 44 кДж.

$$[m = 115 \text{ г}]$$

8. Определите знак и значение энтальпии растворения соли NH_4NO_3 , если при растворении 6,4 г этой соли в 2 л воды при с. у. поглотилось 6,22 кДж теплоты.

$$[\Delta H_{\text{р-ния}}^{\circ} = +77,75 \text{ кДж/моль}]$$

9. Стандартная энтальпия растворения CuSO_4 равна $-66,5$ кДж/моль, стандартная энтальпия гидратации до пентагидрата равна $-78,22$ кДж/моль. Вычислите стандартную теплоту растворения пентагидрата.

$$[\Delta H_{\text{р-ния}}^{\circ} = 11,72 \text{ кДж/моль}]$$

10. Какое количество теплоты поглотится при растворении в воде бромида калия массой 23,8 г, если $\Delta H_{\text{р-ния}}^{\circ} = 17$ кДж/моль?

$$[Q = 3,4 \text{ кДж}]$$

11. При растворении кристаллической соды массой 715 г было поглощено 167,4 кДж теплоты. Определите теплоту растворения кристаллогидрата.

$$[\Delta H_{\text{р-ния}}^{\circ} (\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 66,96 \text{ кДж/моль}]$$

12. При растворении 1 моль серной кислоты в 800 г воды температура раствора повысилась на 22,4 градуса. Рассчитайте тепловой эффект растворения серной кислоты в воде, принимая удельную теплоемкость раствора равной 3,76 Дж/(г·град).

$$[\Delta H_{\text{р-ния}}^{\circ} = -75,6 \text{ кДж/моль}]$$

13. Глицерин — один из продуктов метаболизма, который превращается окончательно в организме в $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. Вычислите $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ}$ окисления глицерина, если $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ (глицерина) = 480 кДж/моль.

$$[\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -1650 \text{ кДж/моль}]$$

14. В организме человека этанол окисляется в две стадии: до уксусного альдегида ($\Delta H_1^\circ = -256$ кДж/моль), а затем до уксусной кислоты ($\Delta H_2^\circ = -237$ кДж/моль):



На основании закона Гесса рассчитайте $\Delta H_{p-ции}^\circ$ окисления этанола до уксусной кислоты.

$$[\Delta H_{p-ции}^\circ = -493 \text{ кДж/моль}]$$

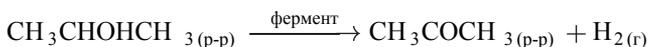
15. Вычислите $\Delta G_{p-ции}^\circ$ гидратации β -лактоглобулина при $25^\circ C$; $\Delta H_{p-ции}^\circ = -6,75$ кДж/моль; $\Delta S_{p-ции}^\circ = -9,74$ Дж/(моль·К). Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

$$[\Delta G_{p-ции}^\circ = -3,85 \text{ кДж/моль}]$$

16. Обычный кусочек сахара имеет массу 1,5 г. Какова энтальпия его сгорания? На какую высоту можно подняться человеку массой 75 кг, если считать, что на работу тратится 25% энергии?

$$[\Delta H_{сгор}^\circ = -24,97 \text{ кДж}; h = 8,5 \text{ м}]$$

17. Ферментативная реакция дегидрирования пропанола-2 протекает по уравнению:



Определите тепловой эффект этой реакции по теплотам сгорания:

$$\Delta H_{сгор}^\circ(CH_3CHONCH_3) = -2002 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{сгор}^\circ(CH_3COCH_3) = -1789 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{сгор}^\circ(H_2) = -285 \text{ кДж/моль}.$$

$$[\Delta H_{p-ции}^\circ = +72 \text{ кДж/моль}]$$

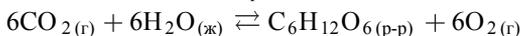
18. Предположим, что платье, в котором вы вымокли, впитало 1 кг воды и холодный ветер его высушил. Какое количество потерянной теплоты необходимо возместить организму? Сколько граммов глюкозы нужно потребить, чтобы восполнить эту потерю? Принять мольную энтальпию парообразования воды равной 44 кДж/моль.

$$[m(\text{глюкозы}) = 157 \text{ г}; Q = 2,4 \cdot 10^3 \text{ кДж}]$$

19. Рассчитайте $\Delta S_{p-ции}^\circ$ хлорирования метана до трихлорметана.

$$[\Delta S_{p-ции}^\circ = 1,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}]$$

20. Рассчитайте $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ фотосинтеза:



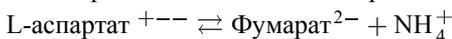
Оцените полученный результат.

$$[\Delta G_{p-ции}^{\circ} = 2869 \text{ кДж/моль}]$$

21. Рассчитайте ΔG° и определите возможность протекания прямой реакции $CO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons COCl_{2(г)}$ при 298 К, если при с. у. $K_{равн} = 1,0685 \cdot 10^{-4}$, а парциальные давления всех реагирующих веществ одинаковы и равны 0,5 атм.

$[\Delta G_{p-ции}^{\circ} = 22,66 \text{ кДж/моль; т.к. } G^{\circ} p-ции > 0, \text{ то прямая реакция невозможна при с. у.}]$

22. Определите возможность протекания реакции



если $\Delta G_{обр}^{\circ}(NH_4^+) = -79,42 \text{ кДж/моль};$

$$\Delta G_{обр}^{\circ}(\text{фумарат}^{2-}) = -603,6 \text{ кДж/моль};$$

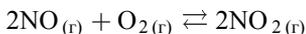
$$\Delta G_{обр}^{\circ}(L\text{-аспартат}^{+--}) = -698,06 \text{ кДж/моль}.$$

$[\Delta G_{p-ции}^{\circ} = +15,04 \text{ кДж/моль; реакция протекает справа налево.}]$

23. Для реакции $CO_{2(г)} + C_{(тв)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$ рассчитайте:
а) $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ при 298 К; б) температуру, при которой оба направления процесса равновероятны, если $\Delta H_{p-ции}^{\circ} = +173 \text{ кДж/моль};$
 $\Delta S_{p-ции}^{\circ} = +176 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$

$$[\Delta G_{p-ции}^{\circ} = 121 \text{ кДж/моль; } T = 983 \text{ К}]$$

24. Как изменится скорость прямой реакции



при увеличении давления в 2 раза?

[увеличится в 8 раз]

25. Химическая реакция при 10 °С заканчивается за 16 мин. При какой температуре она закончится за 1 мин при температурном коэффициенте $\gamma = 2$.

$$[T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}]$$

26. Константа скорости гидролиза этилового эфира фенилаланина при $pH = 7,3; T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии ионов меди равна $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация эфира равна 0,2 моль/л.

Чему будет равна скорость реакции по истечении двух периодов полупревращения?

$$[v = 13,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]$$

27. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: Cs-137 и Zr-95. Какая часть Cs-137 останется к тому моменту, когда 99% Zr-95 распадается?

[останется 97,4% Cs-137]

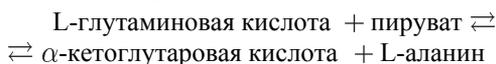
28. Во сколько раз уменьшается скорость окисления глюкозы при гипотермии, если температура тела падает с 36,6 °С до 27 °С, а температурный коэффициент данной реакции равен 1,3?

[в 1,24 раза]

29. Рассчитайте константу равновесия для обратимой реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если при состоянии равновесия $[\text{NO}] = 0,056$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,02$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,044$ моль/л.

[$K_{\text{равн}} = 30,87$]

30. Для реакции:



константа равновесия при 300 К 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?

[$\Delta G_{\text{р-ции}} > 0$; реакция идет в обратном направлении]

31. Для реакции



$\Delta G^\circ = 14$ кДж/моль. В каком направлении реакция идет самопроизвольно при стандартных условиях? Каково значение константы равновесия?

[$K_{\text{равн}} = 3,48 \cdot 10^{-3}$; реакция самопроизвольно идет в обратном направлении]

32. Сделайте заключение о практической обратимости реакции при 298 К, рассчитав константу равновесия при 310 К для реакции $\text{АТФ} + \text{АМФ} \rightleftharpoons 2\text{АДФ}$, если $\Delta G^\circ = -2,10$ кДж/моль.

[$K_{\text{равн}} = 2,26 > 1$, равновесие незначительно смещено вправо, реакция практически обратима]

33. Во сколько раз возрастет скорость реакции разложения угольной кислоты при 310 К при использовании катализатора (без катализатора $E_a = 86$ кДж/моль; в присутствии карбоангидразы $E_a = 49$ кДж/моль.
[в $1,73 \cdot 10^6$ раз]

34. В печени протекает ферментативный обратимый процесс:
глюкозо-1-фосфат \rightleftharpoons глюкозо-6-фосфат .

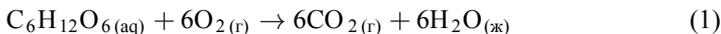
При 37 °С равновесная концентрация глюкозо-1-фосфат равна 0,001 моль/л, а глюкозо-6-фосфата — 0,019 моль/л. Рассчитайте $K_{\text{равн}}$.
[$K_{\text{равн}} = 19$]

35. Вычислите энергию Гиббса (ΔG) гидролиза АТФ до АДФ и неорганического фосфата: $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{АДФ} + \text{Фн}$ в условиях, характерных для мышечной клетки, находящейся в состоянии покоя: $c(\text{АТФ}) = 0,005$ моль/л; $c(\text{АДФ}) = 0,0005$ моль/л; $c(\text{Фн}) = 0,005$ моль/л; $\text{pH} = 6,0$; $t = 25$ °С.

Константа равновесия гидролиза при указанной температуре равна $8,92 \cdot 10^4$.
[$\Delta G = -46,09$ кДж/моль]

36. Взаимодействует ли алюминий с водой? Нет ли опасности, что изделия из алюминия, широко применяемые в быту и медицинской технике, будут разрушаться под действием воды в результате протекания реакции $2\text{Al}_{(т)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow 3\text{H}_{2(г)} + 2\text{Al}(\text{OH})_{3(т)}$?
Надо ли слишком тщательно чи стить алюминиевые изделия?
[$\Delta G < 0$; однако защитный слой Al_2O_3 предохраняет алюминий от разрушения]

37. Сравните стандартные энергии Гиббса полного аэробного окисления глюкозы



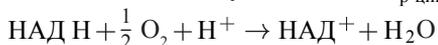
и неполного анаэробного окисления глюкозы до молочной кислоты



Какой процесс является более эффективным с точки зрения использования глюкозы?

[реакция (1) более эффективна]

38. НАД⁺ и НАДН — окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида. $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ}$ окисления НАДН:



равно -259 кДж/моль при 298 К. Пользуясь уравнением изотермы, рассчитайте константу равновесия этой реакции и изменение свободной энергии Гиббса, если $[\text{НАДН}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{НАД}^+] = 4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $p(\text{O}_2) = 0,2$ атм (вместо концентрации газа подставить в уравнение его давление).

$$[K_{\text{равн}} = 2,5 \cdot 10^{45}; \Delta G = -234 \text{ кДж/моль}]$$

39. Энергия активации реакции кислотного гидролиза сахарозы при 37 °С равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента энергия активации снижается до 35 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента?

[в присутствии фермента скорость реакции гидролиза сахарозы возросла в $1,97 \cdot 10^{11}$ раз]

40. Энергия активации реакции разложения спазмолитина в растворе равна 75 кДж/моль. Рассчитайте температурный коэффициент константы скорости в интервале $20 - 80$ °С.

$$[\gamma = 2,4]$$

41. Вычислите энергию активации реакции спиртового брожения глюкозы в растворе в интервале $30 - 70$ °С при $\gamma = 2,0$.

$$[57,3 \text{ кДж}]$$

42. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 25 до 85 °С, если энергия активации равна 100 кДж/моль? Рассчитайте температурный коэффициент этой реакции.

$$[\text{в } 867 \text{ раз; } \gamma = 3,09]$$

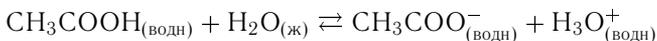
43. При хранении таблеток анализ гина установлено, что константа скорости разложения при 20 °С составляет $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Определите срок хранения таблеток (время разложения 10% вещества) при 20 °С.

$$[812,5 \text{ сут} \approx 813 \text{ сут}]$$

44. Рассчитайте время разложения 10% спазмолитина в растворе при $\text{pH} = 4,9$, $T = 293 \text{ K}$, если энергия активации процесса разложения равна $75,7 \text{ кДж/моль}$, а период полупревращения при 353 K равен 90 мин . Реакция разложения 1-го порядка.

[при данных условиях разложение спазмолитина происходит за 45 ч]

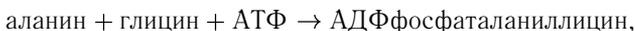
45. Уксусная кислота диссоциирует в водном растворе по уравнению



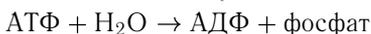
Рассчитайте константу равновесия этой реакции, если исходная концентрация уксусной кислоты равна $0,4 \text{ моль/л}$, а концентрация ацетат-ионов в состоянии равновесия равна $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

$[K_c = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}]$

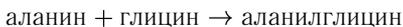
46. Рассчитайте ΔG° процесса



если известно, что $\Delta G^\circ_{\text{р-ции}}$



составляет $-30,5 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta G^\circ_{\text{р-ции}}$



составляет $17,2 \text{ кДж/моль}$.

$[\Delta G^\circ = -13,3 \text{ кДж/моль}]$

47. Одним из путей метаболизма глюкозы является процесс:



Пользуясь справочными данными, рассчитайте ΔG° , ΔH° , ΔS° этого процесса. Оцените полученный результат.

$[\Delta G^\circ = -247,8 \text{ кДж/моль}; \Delta H^\circ = -58,5 \text{ кДж/моль};$

$\Delta S^\circ = 646,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}]$

48. При авариях на АЭС появляется изотоп ^{131}I , период полураспада которого составляет 8 сут . Сколько потребуется времени, чтобы активность радионуклида составила 25% от начальной?

[16 сут]

Модуль 3

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ, ЛИГАНДОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Осмотическое давление	$p_{\text{осм}}, \pi, \text{кПа}$ $\pi = cRT, \pi = icRT$	Избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя через мембрану с избирательной проницаемостью
Изотонический коэффициент	i ; $i = 1 + \alpha(n - 1)$, где n — число ионов, на которое распадается данный электролит; α — степень диссоциации	Отношение общего числа частиц (молекул и ионов) растворенного вещества в растворе после диссоциации к исходному числу молекул вещества, учитывает межмолекулярные взаимодействия в реальных растворах
Осмолярная концентрация	$c_{\text{осм}} = ic(X)$, осмоль/л	Суммарное молярное количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 л раствора, независимо от их формы, размера и природы
Онкотическое давление	$\pi_{\text{онк}}, \text{кПа}$	Осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биологических жидкостях организма

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Давление насыщенного пара	p , кПа	Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость—пар наступает динамическое равновесие $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$
Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества	$\frac{p^{\circ} - p}{p^{\circ}} =$ $= \frac{n(X)}{n(X) + n(\text{р-ля})} =$ $= N(X)$	При постоянной температуре равно молярной доле растворенного вещества
Температура кипения жидкости	$T_{\text{кип}}$	Давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению
Температура замерзания жидкости	$T_{\text{зам}}$	Давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами этой жидкости
Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания идеальных растворов нелетучих веществ	$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} c_m(X)$, $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c_m(X)$, $\Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{эб}} c_m(X)$, $\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} c_m(X)$ <i>(i вводится в формулу для растворов электролитов)</i>	Прямо пропорционально молярной концентрации вещества в растворе
Эбулиоскопическая и криоскопическая константы	$K_{\text{эб}}, K_{\text{кр}}$	Численно равны повышению температуры кипения или, соответственно, понижению температуры замерзания одномолярного идеального раствора (1 моль вещества в 1000 г рас-

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
		творителя) нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем
Константа диссоциации (ионизации)	$K_d = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}, \quad (1)$ $K_d = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (2)$	Константа равновесия процесса диссоциации. Для кислоты HA, ионизация которой в воде дает H_3O^+ и A^- , константа K_d выражается уравнением (1). Для основания B, при ионизации которого образуются анион OH^- и протонированное основание BH^+ , константа K_d выражается уравнением (2)
Степень диссоциации	$\alpha = \frac{c_i}{c_0},$ <p>где c_i — концентрация молекул, распавшихся на ионы; c_0 — общая концентрация растворенных молекул;</p> $\alpha = \frac{i-1}{n-1},$ <p>где i — изотонический коэффициент; n — число ионов, на которое распадается данный электролит</p>	Отношение числа продиссоциированных молекул к общему числу молекул электролита, введенных в раствор. Величина безразмерная. Степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора, при повышении температуры раствора
Закон разведения Оствальда	$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad \alpha \approx \sqrt{K/c}$	С уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается
Активность иона	$a(X_i), \text{ моль/л}$ $a(X_i) = g(X_i)c_i(X_i)$	Эффективная концентрация иона (X_i), соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов
Коэффициент активности иона	$\gamma(X_i)$ $\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}$ <p>(при 25 °С для водных растворов)</p>	Показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Ионная сила раствора	$I = 1/2 \sum_{i=1}^n (z_i^2 c_i)$, моль/л	Характеризует интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе
Ионное произведение воды	$K_w = [H^+][OH^-] = \text{const}$, $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (при $T = 298 \text{ K}$)	Величина постоянная при данной температуре для воды и любых водных растворов, равная произведению концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов
Водородный показатель	$\text{pH} = -\lg[H^+]$, $\text{pH} = -\lg a(H^+)$, $\text{pH} = -\lg(\gamma c(H^+))$	Количественная характеристика кислотности среды, равная отрицательному десятичному логарифму активной концентрации свободных ионов водорода в растворе
Гидроксильный показатель рОН	$\text{pOH} = -\lg[OH^-]$, $\text{pOH} + \text{pH} = 14$ (при 25°C)	Количественная характеристика щелочности среды, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации свободных ионов OH^- в растворе
Активная кислотность	pH	Концентрация свободных ионов водорода, имеющих в растворе при данных условиях. Мерой активной кислотности является значение pH раствора
Активная кислотность в растворах сильных кислот	$[H^+]_{\text{акт}} = \gamma_{H^+} c(1/z_{\text{сильн. к-ты}})$, где γ_{H^+} — коэффициент активности катиона водорода	Зависит от концентрации кислоты и межионного взаимодействия
Активная кислотность в растворах слабых кислот	$[H^+]_{\text{акт}} = \sqrt{K_a c(1/z_{\text{слаб. к-ты}})}$, $\text{pH} = 1/2 \text{p}K - 1/2 \lg c(1/z_{\text{слаб. к-ты}})$	Слабые кислоты присутствуют в растворах в ионизированной и молекулярной формах. Активная кислотность зависит от природы и концентрации слабого электролита

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Потенциальная (резервная) кислотность	$[\text{H}^+]_{\text{пот}} = \sum_{i=1}^n c_i (1/z_{\text{слаб. к-ты}})$	Равна суммарной молярной концентрации эквивалентов слабых кислот
Общая кислотность	$[\text{H}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}^+]_{\text{акт}} + [\text{H}^+]_{\text{пот}}$	Равна сумме молярных концентраций эквивалентов сильных и слабых кислот, содержащихся в растворе. Это общая аналитическая концентрация кислоты, которая устанавливается титрованием
Константа гидролиза	Гидролиз по аниону: $K_{\Gamma} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})}$ Гидролиз по катиону: $K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b(\text{B})}$	Характеризует состояние равновесия при гидролизе солей
Степень гидролиза	$h = \frac{c[\text{OH}^-]}{c_{\text{соли}}}$, $h = \frac{c[\text{H}^+]}{c_{\text{соли}}}$, $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_{\text{соли}}}}$	Отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к их числу до начала гидролиза
pH раствора соли, гидролизующейся по катиону	$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \lg c_{\text{соли}}$	При гидролизе по катиону в растворе возрастает концентрация ионов водорода и pH водного раствора таких солей всегда < 7
pH раствора соли, гидролизующейся по аниону	$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \lg c_{\text{соли}}$	При гидролизе по аниону в растворе возрастает концентрация ионов OH ⁻ и pH водного раствора таких солей всегда > 7
pH кислотной буферной системы	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{акцептор протона}]}{[\text{донор протона}]} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$	Кислотный буферный раствор содержит слабую кислоту (донор протона) и соль этой кислоты (акцептор протона)

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
рН основной буферной системы	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]}$	Основной буферный раствор содержит слабое основание (акцептор протона) и соль этого основания (донор протона)
Буферная емкость по кислоте	$B_a = \frac{c(1/z_{\text{к-ты}})V_{\text{к-ты}}}{ \Delta \text{pH} V_{\text{буф. р-ра}}}$	Число моль-эквивалентов сильной кислоты, которое нужно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу
Буферная емкость по основанию	$B_a = \frac{c(1/z_{\text{щел.}})V_{\text{щел.}}}{ \Delta \text{pH} V_{\text{буф. р-ра}}}$	Число моль-эквивалентов щелочи, которое нужно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу
Константа растворимости	K_s Для электролита $K_t^n A_n^m$ $K_s = [K_t^{m+}]^n [A_n^{n-}]^m$ $\Delta G = -RT \ln K_s$	Произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данных условиях
Растворимость малорастворимого электролита	$s = \sqrt[n+m]{\frac{K_s(K_t^n A_n^m)}{(n^n m^m)}}$	Молярность насыщенного раствора малорастворимого электролита при данных условиях
Константа нестойкости	$K_{\text{н}}$	Константа равновесия, описывающая диссоциацию комплексного иона, используется для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения
Координационное число	к. ч.	Число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем, т. е. число связей комплексообразователя и лиганда
Дентатность лиганда	—	Число электронных пар, предоставляемых лигандом, для образования донорно-акцепторной связи с комплексообразователем

Задачи с решениями

1. Рассчитайте осмотическое давление 20%-ного водного раствора глюкозы ($\rho = 1,08$ г/мл) при 310 К, применяемого для внутривенного введения, например при отеке легкого. Каким будет этот раствор (гипо-, гипер-, изотоническим) по отношению к крови, если учесть, что $p_{\text{осм}}$ крови равно 740–780 кПа?

Решение. По закону Вант-Гоффа

$$p_{\text{осм}} = c(X)RT,$$

где $c(X)$ — молярная концентрация раствора; R — газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль · К); T — абсолютная температура.

Переход от массовой доли к молярной концентрации осуществляется по формуле

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

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{20 \cdot 1,08 \cdot 10}{180} = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Тогда,

$$p_{\text{осм}} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot 310 \text{ К} = 3091320 \text{ Па} = 3091,3 \text{ кПа.}$$

Ответ: так как 3091,3 кПа > $p_{\text{осм}}$ крови, то 20%-ный раствор глюкозы является гипертоническим.

2. Что произойдет с эритроцитами при 310 К в 2%-ном растворе глюкозы ($\rho = 1,006$ г/мл)?

Решение. Эритроциты в гипотонических растворах за счет эндоосмоса лопаются, происходит гемолиз, а в гипертонических растворах — сморщиваются (цитоллиз).

Осмотическое давление 2%-ного раствора глюкозы определяется по закону Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = c(X)RT, \text{ где } c(X) = \frac{\omega\rho \cdot 10}{M(X)};$$

$$p_{\text{осм}} = \frac{\omega_{\text{гл}}\rho \cdot 10}{M_{\text{гл}}}RT = \frac{2 \cdot 1,006 \cdot 10}{180} \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \times 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 310 \text{ К} = 287951 \text{ Па} = 287,951 \text{ кПа.}$$

Ответ: $p_{\text{осм}}$ 2%-ного раствора глюкозы меньше осмотического давления крови, поэтому с эритроцитами в таком растворе произойдет гемолиз.

3. Рассчитайте осмотическое давление раствора KCl, в котором $c(\text{KCl}) = 0,01$ моль/л, при 310 К, если изотонический коэффициент (i) равен 1,96. Каким будет этот раствор по отношению к плазме крови?

Решение. Для растворов электролитов в уравнение Вант-Гоффа вводится изотонический коэффициент (i) для учета электролитической диссоциации:

$$\begin{aligned} p_{\text{осм}} &= ic(X)RT = 1,96 c(\text{KCl})RT = \\ &= 1,96 \cdot 0,01 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 310 \text{ К} = \\ &= 50\,491,56 \text{ Па} = 50,5 \text{ кПа}. \end{aligned}$$

Ответ: раствор KCl с $c(\text{KCl}) = 0,01$ моль/л гипотоничен плазме крови.

4. Определите степень электролитической диссоциации (α) дихлоруксусной кислоты в водном растворе, в котором

$$c(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0,01 \text{ моль/л},$$

если при 300 К этот раствор создает осмотическое давление в 43 596,4 Па.

Решение. Так как CHCl_2COOH — электролит, используется уравнение Вант-Гоффа в виде:

$$p_{\text{осм}} = ic(X)RT.$$

Из этого уравнения

$$i = \frac{p_{\text{осм}}}{c(X)RT};$$

$$i = \frac{43\,596,4 \text{ Па}}{0,01 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300 \text{ К}} = 1,75.$$

Степень диссоциации электролита определяется по формуле

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{1,75 - 1}{2 - 1} = 0,75.$$

Ответ: $\alpha = 0,75$.

5. Осмотическое давление крови в норме равно 740–780 кПа. Вычислите осмолярность крови при 310 К.

Решение. По уравнению Вант-Гоффа

$$p_{\text{осм}} = c(X) RT, \quad c_{\text{осм}} = \frac{p_{\text{осм}}}{RT},$$

где $c_{\text{осм}}$ — осмолярная концентрация.

$$c_{\text{осм}1} = \frac{740\,000 \text{ Па}}{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 310 \text{ К}} = 287,3 \text{ моль}/\text{м}^3 = \\ = 0,287 \text{ осмоль}/\text{л};$$

$$c_{\text{осм}2} = \frac{780\,000 \text{ Па}}{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 310 \text{ К}} = 302,8 \text{ моль}/\text{м}^3 \approx \\ \approx 0,303 \text{ осмоль}/\text{л}.$$

Ответ: 0,287–0,303 осмоль/л.

6. При несахарном диабете выделяются большие объемы разбавленной мочи, осмолярность которой снижается до 0,06 осмоль/л. Вычислите осмотическое давление такой мочи при 310 К.

Решение.

$$p_{\text{осм}} = c(X) RT = \\ = 0,06 \cdot 10^3 \text{ осмоль}/\text{м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 310 \text{ К} = \\ = 154\,566 \text{ Па} = 154,6 \text{ кПа}.$$

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

7. Вычислите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 6,4 г нафталина (C_{10}H_8) в 90 г бензола (C_6H_6) при 20 °С. Давление насыщенного пара над бензолом при данной температуре 9953,82 Па.

Решение. По первому закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = N(X),$$

где p° — давление насыщенного пара над растворителем; p — давление насыщенного пара над раствором; $N(X)$ — молярная доля вещества (X), которая определяется по формулам:

$$N(X) = \frac{\nu(X)}{\nu(X) + \nu(p\text{-ля})}; N(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{\nu(\text{C}_{10}\text{H}_8)}{\nu(\text{C}_{10}\text{H}_8) + \nu(\text{C}_6\text{H}_6)};$$

$$\nu(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{m}{M} = \frac{6,4 \text{ г}}{128 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{90}{78} = 1,15 \text{ моль};$$

$$N(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{0,05}{0,05 + 1,15} = 0,042;$$

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = 0,042; \frac{9953,82 - p}{9953,82} = 0,024; p = 9521 \text{ Па} < p^\circ.$$

Давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

Ответ: $p = 9521 \text{ Па}$.

8. Вычислите температуры кипения и замерзания водного раствора фруктозы ($\omega_{\text{фр}} = 5\%$).

Решение. По второму закону Рауля

$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}}(\text{H}_2\text{O})c_m(X)$; $T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})c_m(X)$. Молярная концентрация вещества (X) равна

$$c_m(X) = \frac{\omega(X) \cdot 1000}{(100 - \omega(X))M(X)};$$

$$c_m(\text{фруктозы}) = \frac{5 \cdot 1000}{(100 - 5) \cdot 180} = 0,29 \text{ моль/кг};$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \text{ град} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,29 \text{ моль/кг} = 0,15 \text{ град},$$

$$T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C} + 0,15^\circ\text{C} = 100,15^\circ\text{C};$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,29 \text{ моль/кг} = 0,54 \text{ град},$$

$$T_{\text{зам}} = 0^\circ\text{C} - 0,54^\circ\text{C} = -0,54^\circ\text{C}.$$

Ответ: $T_{\text{кип}} = 100,15^\circ\text{C}$; $T_{\text{зам}} = -0,54^\circ\text{C}$.

9. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если его массовая доля в водном растворе 1,96%, и раствор замерзает при $-0,248^\circ\text{C}$.

Решение. По второму закону Рауля

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c_m, (K_{\text{кр}} = 1,86 \text{ град}/(\text{кг} \cdot \text{моль})).$$

Моляльная концентрация неэлектролита равна

$$c_m = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{кр}}} = \frac{0,248}{1,86} = 0,133 \text{ моль}/\text{кг}.$$

По условию задачи в 100 г раствора содержится 1,96 г неэлектролита и 98,04 г воды, следовательно,

$$c_m = \frac{m(X)}{M(X) m(\text{р-ля})} \Rightarrow M(X) = \frac{m(X)}{c_m m(\text{р-ля})} = \frac{1,96}{0,133 \cdot 0,098} = 150,4 \text{ г}/\text{моль}.$$

Ответ: $c_m = 150,4 \text{ г}/\text{моль}$.

10. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, кристаллизуется при $-0,23^\circ\text{C}$. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка в данном растворе.

Решение. Моляльная концентрация соли в растворе равна

$$c_m = \frac{m(X)}{M(X) m(\text{р-ля})} = \frac{0,85 \text{ г}}{136 \text{ г}/\text{моль} \cdot 0,125 \text{ кг}} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{кг}.$$

По закону Рауля понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита составляет

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} c_m = 1,86 \text{ град}/\text{кг} \cdot \text{моль} \cdot 0,05 \text{ моль} \cdot \text{кг} = 0,093 \text{ град}.$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определенным понижением температуры кристаллизации, определяем изотонический коэффициент i :

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кр. эксп}}}{\Delta T_{\text{кр. выч}}} = \frac{0,23}{0,093} = 2,47.$$

Зная изотонический коэффициент, можно найти кажущуюся степень диссоциации соли:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,47 - 1}{3 - 1} = 0,375.$$

Ответ: $\alpha = 0,375$.

11. Определите массу сахарозы, которую следует растворить в воде массой 250 г, чтобы получить раствор, кипящий при $100,2^\circ\text{C}$.

Решение. По второму закону Рауля

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} c_m \quad (K_{\text{эб}} = 0,52 \text{ град}/(\text{кг} \cdot \text{моль})).$$

По условию $\Delta T_{\text{кип}} = 100,2 - 100 = 0,2$ град; моляльная концентрация неэлектролита сахарозы

$$c_m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{эб}}} = \frac{0,2}{0,52} = 0,385 \text{ моль}/\text{кг};$$

$$c_m = \frac{m(X)}{M(X)m(\text{р-ля})} \Rightarrow$$

$$m(\text{сахарозы}) = 0,385 \text{ моль}/\text{кг} \cdot 342 \text{ г}/\text{моль} \cdot 0,25 \text{ кг} = 32,9 \text{ г}.$$

Ответ : $m(\text{сахарозы}) = 32,9 \text{ г}$.

12. Какова концентрация водного раствора глицерина в массовых долях, если он замерзает при $-0,52 \text{ }^\circ\text{C}$?

Решение. Понижение температуры замерзания раствора

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{зам}} &= T_{\text{зам. р-ля}} - T_{\text{зам. р-ра}} \Rightarrow \Delta T_{\text{зам. р-ра}} = \\ &= 0 \text{ }^\circ\text{C} - (-0,52 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,52 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

По второму закону Рауля $\Delta T_{\text{зам}} = K(\text{H}_2\text{O})c_m(X)$, тогда

$$c_m = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,52 \text{ град}}{1,86 \text{ кг} \cdot \text{град}/\text{моль}} = 0,28 \text{ моль}/\text{кг}.$$

Переход от моляльной концентрации к массовой доле осуществляется по формуле

$$c_m(X) = \frac{\omega \cdot 1000}{(100 - \omega)M(X)} \Rightarrow \omega = \frac{c_m(X)(100 - \omega)M(X)}{1000};$$

$$\omega = \frac{0,28(100 - \omega) \cdot 92}{1000} = \frac{25,76(100 - \omega)}{1000};$$

$$\omega = \frac{2576 - 25,76 \omega}{1000}; \quad 1000 \omega = 2576 - 25,76 \omega; \quad \omega = 2,51.$$

Ответ : массовая доля глицерина в водном растворе 2,51%.

13. Рассчитайте степень ионизации (диссоциации) в растворе с массовой долей аммиака 10%. Плотность раствора 0,96 г/мл; $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$.

Решение. По закону разведения Оствальда степень ионизации слабых электролитов равна

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}},$$

где K_b — константа ионизации слабого основания; c — молярная концентрация аммиака в растворе;

$$c = \frac{\omega \rho \cdot 10}{M(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{10 \cdot 0,96 \cdot 10}{35} = 2,74 \text{ моль/л};$$

$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_b = 14 - 9,24 = 4,76;$$

$$K_b = 10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{2,74}} = 2,51 \cdot 10^{-3}.$$

Ответ : $\alpha = 2,51 \cdot 10^{-3}$.

14. Вычислите степень ионизации гликолевой кислоты в растворе, в котором $c(\text{гликол. к-ты}) = 0,05$ моль/л. Константа ионизации гликолевой кислоты равна $1,48 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Гликолевая кислота — слабый электролит. По закону Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 5,44 \cdot 10^{-2}.$$

Ответ : $\alpha = 5,44 \cdot 10^{-2}$.

15. Рассчитайте ионную силу раствора «Трисоль», применяемого в медицинской практике в качестве плазмозамещающего раствора, на основании его прописи: натрия хлорид — 0,5 г, калия хлорид — 0,1 г, натрия гидрокарбонат — 0,4 г, вода для инъекций до 100 мл.

Решение. Ионная сила раствора определяется как полусумма произведений концентраций каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Для определения концентрации каждого иона необходимо найти количества веществ, входящих в состав прописи:

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{0,5 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль}} = 0,0085 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{KCl}) = \frac{0,1 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 0,0013 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,4 \text{ г}}{84 \text{ г/моль}} = 0,0048 \text{ моль};$$

$$c(\text{X}) = \frac{\nu(\text{X})}{V(\text{р-ра})} \Rightarrow c(\text{NaCl}) = \frac{0,0085 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 0,085 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{KCl}) = \frac{0,0013 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 0,013 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,0048 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 0,048 \text{ моль/л};$$

$$I = 1/2(0,085 \cdot 1^2 + 0,085 \cdot 1^2 + 0,013 \cdot 1^2 + 0,013 \cdot 1^2 + 0,048 \cdot 1^2 + 0,048 \cdot 1^2) = 0,146 \text{ моль/л}.$$

Для сравнения: ионная сила плазмы крови равна 0,15 моль/л.

Ответ : $I = 0,146$ моль/л, что соответствует ионной силе плазмы крови.

16. Водный раствор сульфата меди(II) с массовой долей 1% ($\rho = 1,009$ г/мл) назначают в малых дозах для улучшения кровяной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе ($T = 298$ К).

Решение.

$$a(\text{Cu}^{2+}) = \gamma c(\text{Cu}^{2+}).$$

Коэффициент активности γ можно рассчитать по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma = -0,51 z^2 \sqrt{I}. \text{ Ионная сила раствора}$$

$$I = 1/2[c(\text{Cu}^{2+})z^2(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-})z^2(\text{SO}_4^{2-})];$$

$$c(\text{CuSO}_4) = \frac{\omega \rho \cdot 10}{M} = \frac{1 \cdot 1,009 \cdot 10}{160} = 0,063 \text{ моль/л};$$

$$I = 1/2(0,063 \cdot 2^2 + 0,063 \cdot 2^2) = 0,252 \text{ моль/л};$$

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,252} = -1,02; \quad \gamma = 0,095;$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 0,095 \cdot 0,063 = 0,006 \text{ моль/л}.$$

$$\text{Ответ : } a(\text{Cu}^{2+}) = 0,006 \text{ моль/л}.$$

17. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в артериальной крови с $\text{pH} = 7,42$.

Решение. Концентрация ионов водорода в артериальной крови составляет

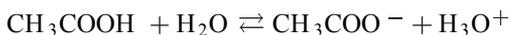
$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \Rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,42} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Ответ : $3,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

18. Рассчитайте общую кислотность раствора уксусной кислоты, если pH раствора равен 4,76; $\text{p} K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

Решение. Кислотные свойства растворов обусловлены присутствием в растворах гидратированных ионов водорода H_3O^+ . Значение концентрации ионов водорода соответствует активной кислотности раствора. Недиссоциированная кислота в растворе составляет его потенциальную кислотность. Сумма активной и потенциальной кислотностей представляет собой общую кислотность.

Общая кислотность определяется титрованием щелочью и называется также титруемой или аналитической кислотностью. Активная кислотность измеряется колориметрическим или потенциометрическим методом, потенциальная кислотность определяется по разности общей и активной кислотностей. Выражаются все виды кислотностей в моль/л.



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Так как CH_3COOH — слабая кислота, то можно допустить, что потенциальная кислотность $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{общ}}$, тогда

$$K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{общ}}}.$$

Откуда

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{c_{\text{общ}} K_{\text{д}}} \Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg c_{\text{общ}}); \\ \lg c_{\text{общ}} &= \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) - 2\text{pH} = 4,76 - 2 \cdot 4,76 = -4,76; \\ c_{\text{общ}} &= 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Ответ : $c_{\text{общ}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

19. Вычислите рН 0,1 М раствора HCl с учетом, что коэффициент активности $\gamma = 0,9$.

Решение. В растворах сильных электролитов за счет сил межмолекулярного взаимодействия активная концентрация (a) отличается от аналитической (c):

$$a(X) = \gamma c(X);$$

$$a(\text{HCl}) = 0,9 \cdot 0,1 = 0,09 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg 9 \cdot 10^{-2} = 1,05.$$

Ответ: рН = 1,05.

20. Смешали 50 мл раствора, в котором $c(\text{HCl}) = 0,2$ моль/л и 300 мл раствора с $c(\text{HCl}) = 0,02$ моль/л. Вычислите рН полученного раствора, принимая $\gamma(\text{HCl}) = 0,9$.

Решение.

$$V_{\text{общ}} = V_1 + V_2 = 50 \text{ мл} + 300 \text{ мл} = 350 \text{ мл}; \nu_{\text{общ}} = \nu_1 + \nu_2;$$

$$\nu_1(\text{HCl}) = c_1 V_1 = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,050 \text{ л} = 0,01 \text{ моль};$$

$$\nu_2(\text{HCl}) = c_2 V_2 = 0,02 \text{ моль/л} \cdot 0,300 \text{ л} = 0,006 \text{ моль};$$

$$\nu_{\text{общ}} = 0,01 + 0,006 = 0,016 \text{ моль};$$

$$c_{\text{общ}} = \frac{\nu_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,016 \text{ моль}}{0,350 \text{ л}} = 0,046 \text{ моль/л};$$

$$a(\text{H}^+) = \gamma c = 0,9 \cdot 0,046 = 0,041 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg 0,041 = 1,38.$$

Ответ: рН полученного раствора 1,38.

21. В желудочном соке содержится соляная кислота, которая практически полностью диссоциирует в водных растворах. Рассчитайте рН желудочного сока, если массовая доля HCl в нем составляет в норме 0,5%. Плотность желудочного сока принять равной 1 г/см^3 .

Решение. Так как HCl диссоциирует полностью:



то концентрация H^+ равна концентрации HCl.

По формуле $c = \frac{\omega\rho 10}{M}$ определяем молярную концентрацию HCl, а следовательно, и молярную концентрацию ионов водорода:

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,5 \cdot 1 \cdot 10}{36,5} = 0,137 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{H}^+) = 0,137 \text{ моль/л}; \text{ рН} = -\lg a(\text{H}^+),$$

где $a(\text{H}^+) = \gamma c$ — активная концентрация ионов водорода (коэффициент активности (γ) можно рассчитать или найти по справочнику).

Для простоты расчета примем, что $\gamma = 1$, $a = c$, тогда $\text{рН} = -\lg 0,137 = 0,86$.

Ответ: $\text{рН}(\text{желуд. сока}) = 0,86$.

22. Рассчитайте рН 5%-ного раствора муравьиной кислоты, если степень ее диссоциации составляет 0,01%, а плотность раствора равна 1,012 г/мл.

Решение. Муравьиная кислота слабая и диссоциирует обратимо



поэтому расчет рН ведем с учетом степени диссоциации слабой кислоты: $\text{рН} = -\lg c\alpha$,

где $c = \frac{\omega\rho \cdot 10}{M}$; α — степень диссоциации. Следовательно,

$$\text{рН} = -\lg\left(\frac{\omega\rho \cdot 10}{M}\alpha\right) = -\lg\left(\frac{5 \cdot 1,012 \cdot 10}{46} \cdot 0,0001\right) = 3,96.$$

Ответ: $\text{рН} = 3,96$.

23. Вычислите рН раствора соляной кислоты, в котором $c(\text{HCl}) = 0,0004$ моль/л, если коэффициент активности $\gamma = 1$.

Решение. HCl — сильный электролит, диссоциирует практически полностью, в сильно разбавленном растворе силы межмолекулярного взаимодействия практически отсутствуют ($\gamma = 1$), поэтому $c(\text{HCl}) = c(\text{H}^+)$, $\text{рН} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(4 \cdot 10^{-4}) = 3,4$.

Ответ: $\text{рН}(\text{HCl}) = 3,4$.

24. Вычислите pH раствора уксусной кислоты с $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,04$ моль/л.

Решение. CH_3COOH — слабый электролит, диссоциирует частично, поэтому $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \neq c(\text{H}^+)$. В растворах слабых электролитов pH рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}(\text{к-ты}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{к-ты});$$

$$\text{pK}(\text{к-ты}) = 4,76 \text{ (справочная величина);}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,04 = 3,08.$$

Ответ : $\text{pH}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,08$.

25. К 150 мл раствора с концентрацией гидроксида калия 0,25 моль/л добавили 500 мл дистиллированной воды. Как изменится pH полученного раствора? Коэффициент активности ионов OH^- равны: в исходном растворе - 0,66, в полученном растворе - 0,80.

Решение. Количество вещества гидроксида калия в исходном растворе равно:

$$n = cV = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 0,15 \text{ л} = 0,0375 \text{ моль.}$$

При добавлении дистиллированной воды изменяется объем раствора, а количество вещества KOH остается прежним, поэтому концентрация вещества в полученном растворе составит:

$$c = n/V = 0,0375 \text{ моль} / 0,65 \text{ л} = 0,058 \text{ моль/л.}$$

KOH — сильный электролит, активная концентрация ионов (OH^- а (OH^-) = $\gamma \cdot c$; pH исходного раствора равен: $14 - \text{pOH}$.

$$\text{pOH}_1 = -\lg \gamma \cdot c = -\lg 0,66 \cdot 0,25 = -\lg 0,165 = 0,78$$

$$\text{pH}_1 = 14 - 0,78 = 13,22$$

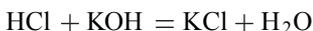
pOH_2 в полученном растворе составляет $-\lg 0,058 \cdot 0,80 = 1,33$ следовательно, pH_2 разбавленного раствора равен $14 - 1,33 = 12,67$;

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2 = 13,22 - 12,67 = 0,55.$$

Ответ: при разбавлении раствора pH изменился на 0,55 ед.

26. К 200 мл раствора с концентрацией соляной кислоты 0,15 моль/л добавили 100 мл раствора с концентрацией гидроксида калия 0,01 моль/л. Рассчитайте pH полученного раствора. Коэффициентом активности можно пренебречь.

Решение. При сливании растворов происходит реакция:



$$\nu(\text{HCl}) = 0,15 \cdot 0,2 = 0,03 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{KOH}) = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ моль};$$

очевидно, что KOH израсходован полностью, а соляная кислота осталась в избытке:

$$\nu(\text{HCl})_{\text{изб}} = 0,03 - 0,001 = 0,029 \text{ моль}.$$

Объем образовавшегося раствора:

$$V_{\text{общ}} = 200 \text{ мл} + 100 \text{ мл} = 300 \text{ мл} = 0,3 \text{ л};$$

$$c(\text{HCl}) = \nu/V = 0,029/0,3 = 0,097 \text{ моль/л};$$

HCl — сильный электролит, диссоциирует полностью, поэтому

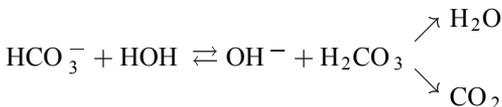
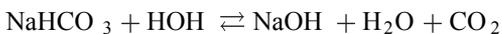
$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = 0,097 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 0,097 = 1,013.$$

Ответ : pH полученного раствора равен 1,013.

27. В результате реакции гидролиза гидрокарбоната натрия в его растворе создается слабощелочная среда. Рассчитайте pH раствора, содержащего гидрокарбонат натрия массой 4 г в растворе объемом 200 мл, если степень гидролиза равна 0,01%. Такой раствор используют для полоскания горла.

Решение. Гидролиз солей — процесс обратимый:



В результате гидролиза образуются OH⁻-ионы, т. е. среда в растворе — щелочная.

Концентрация OH⁻-ионов определяется по формуле

$$c(\text{OH}^-) = hc(\text{NaHCO}_3),$$

где h — степень гидролиза соли; c(NaHCO₃) — молярная концентрация NaHCO₃ в растворе;

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3)V(\text{р-ра})} = \frac{4 \text{ г}}{84 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,24 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{OH}^-) = 0,0001 \cdot 0,24 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{рОН} = -\lg c(\text{OH}^-), \text{ считая, что } c(\text{OH}^-) = a(\text{OH}^-);$$

$$\text{рОН} = -\lg (2,4 \cdot 10^{-5}) = 4,62;$$

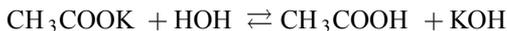
$$\text{рН} + \text{рОН} = 14 \quad (t = 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\text{рН} = 14 - 4,62 = 9,38.$$

Ответ : рН = 9,38.

28. Определите рН раствора, константу и степень гидролиза ацетата калия, если концентрация $c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,1 \text{ моль/л}$, а $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение.



Степень гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a c_c}},$$

где K_w — константа автопротолиза воды, равная при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $1 \cdot 10^{-14}$;
 K_a — константа ионизации кислоты; c_c — концентрация соли.

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1}}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

Константа гидролиза

$$K_r = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{ОН}^-] = h c_c = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{рОН} = -\lg c(\text{ОН}^-) = -\lg 7,5 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

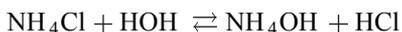
Так как $\text{рН} + \text{рОН} = 14$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), то

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 5,12 = 8,88.$$

Ответ : рН = 8,88; $K_r = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,5 \cdot 10^{-5}$.

29. Вычислите pH раствора хлорида аммония с концентрацией соли $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01$ моль/л.

Решение.



Для расчета pH растворов солей, гидролизующихся по катиону используется формула:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg c_c,$$

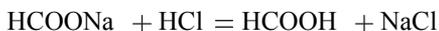
где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации основания (справочная величина); c_c — концентрация соли.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg 1,74 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} \lg 1 \cdot 10^{-2} = 5,62.$$

Ответ : pH = 5,62.

30. К 10 мл 0,1 М раствора формиата натрия прибавили 5 мл 0,05 М раствора соляной кислоты . Обладает ли полученный раствор буферным действием?

Решение. Между реагентами происходит взаимодействие:



$$n(\text{HCOONa}) = cV = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} = 0,001 \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,005 \text{ л} = 0,00025 \text{ моль}.$$

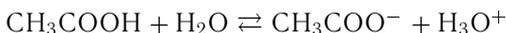
Из полученных данных видно, что соляная кислота израсходована полностью, и раствор содержит $0,001 - 0,00025 = 0,00075$ моль формиата натрия и столько же (по уравнению) муравьиной кислоты.

Таким образом, раствор содержит слабую кислоту и соль, образованную этой слабой кислотой и сильным основанием, что придает ему буферные свойства.

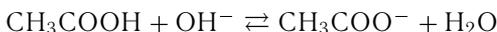
Ответ : данный раствор обладает буферными свойствами.

31. Как изменится pH, если к ацетатному буферному раствору, состоящему из 100 мл кислоты и 100 мл раствора соли, с концентрацией компонентов по 0,1 моль/л, прибавить 10 мл раствора с концентрацией гидроксида натрия 0,1 моль/л? $p K_a = 4,76$.

Решение. Ацетатный буфер состоит из уксусной кислоты и соли — ацетата натрия, т. е. сопряженной пары $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. При добавлении сильного основания положение равновесия в растворе



будет сдвинуто вправо, так как уксусная кислота будет взаимодействовать с добавленными гидроксид-ионами:



Количество израсходованной кислоты равно количеству добавленной щелочи, а количество ацетат-ионов (соли), соответственно, на эту же величину возрастает; в связи с этим уравнение Гендерсона—Гассельбаха принимает вид

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) + \\ &+ \lg \frac{c(\text{соли})V(\text{соли}) + c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{c(\text{к-ты})V(\text{к-ты}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})} = \\ &== 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} - 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 4,85; \end{aligned}$$

$$\Delta \text{pH} = 4,85 - 4,76 = 0,09.$$

Этот результат демонстрирует возможность буферной системы достаточно стойко сохранять постоянство pH.

Ответ: pH изменится на 0,09 ед.

32. Рассчитайте pH ацетатного буферного раствора, приготовленного из 80 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH и 20 мл 0,1 н. раствора CH_3COONa ; $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Расчет pH буферных растворов производится по уравнению Гендерсона—Гассельбаха:

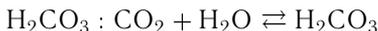
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}, \text{ где } \text{p}K = -\lg K_{\text{д}};$$

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л}}{80 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л}} = 4,16.$$

Ответ: pH ацетатного буферного раствора 4,16.

33. Рассчитайте pH природной воды, если в 10 л этой воды растворено 11,2 л CO_2 (н. у.).

Решение. При растворении CO_2 в воде образуется раствор угольной кислоты



Рассчитаем начальную молярную концентрацию (c_0) полученного раствора. Известно, что при нормальных условиях (н. у.) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Следовательно, концентрацию CO_2 в воде и концентрацию H_2CO_3 можно рассчитать из соотношения

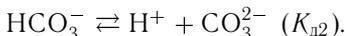
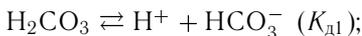
$$c_0 = \frac{V_{\text{г}}}{22,4V_{\text{в}}},$$

где $V_{\text{в}}$ — объем воды; $V_{\text{г}}$ — объем CO_2 .

Подставляя числовые значения, получаем

$$c_0 = \frac{11,2}{22,4 \cdot 10} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Угольная кислота является слабым электролитом и диссоциирует в воде по двум ступеням:



Так как $K_{\text{д1}} \gg K_{\text{д2}}$, то pH полученного раствора следует рассчитывать по первой ступени диссоциации. Согласно табличным данным для угольной кислоты $K_{\text{д1}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$.

Степень диссоциации угольной кислоты определяем по уравнению:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д1}}}{c_0}} = \frac{4,45 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-2}} = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация ионов H^+ в растворе при растворении в воде углекислого газа определяется как произведение αc_0 :

$$c(\text{H}^+) = \alpha c_0 = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

pH полученного раствора:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 1,5 \cdot 10^{-4} = 3,8,$$

следовательно, среда кислая.

Ответ: $\text{pH}_{\text{воды}} = 3,8$.

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

Решение.

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

$$pH(H_2CO_3/H_2CO_3^-) = pK(HCO_3^-) + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$\lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,36 - 6,8 = 0,56; \quad \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 3,63;$$

$$\lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 7,36 - 6,1 = 1,26; \quad \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 18,2.$$

И в фосфатной, и в бикарбонатной буферных системах сопряженных оснований больше, чем кислот, что необходимо для живых организмов, в результате метаболизма которых образуется значительно больше кислот, чем оснований.

Ответ: исходные компоненты фосфатной и бикарбонатной буферных систем (основание : кислота) находятся соответственно в соотношениях: 3,63 : 1 и 18,2 : 1.

35. К 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

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

$$B = \frac{\nu_{\text{эКВ К-ТЫ (ЩЕЛ)}}}{\Delta pHV(p-pa)}; \quad f_{\text{эКВ}}(HCl) = 1,$$

поэтому

$$\nu(HCl) = \nu_{\text{эКВ}}(HCl) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

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

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

36. Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащему 1 моль аммиака: а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KBr ; б) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KI ?

Решение. Для решения вопроса о возможности разрушения комплексного иона за счет связывания комплексообразователя в малорастворимую соль необходимо оценить значения равновесных концентраций ионов в рассматриваемой системе.

$$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}; K_{\text{с}}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13};$$

$$K_{\text{с}}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}; K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+]}$$

Условно можно принять, что $[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3) = 1$ моль/л,

$$[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+] \approx c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов Ag^+ равна

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{5,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{1^2} = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

а) Концентрация ионов Br^- , достаточная для осаждения AgBr , равна

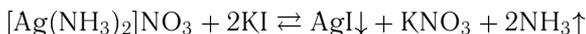
$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{\text{с}}(\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,9 \cdot 10^{-9}} = 8,98 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Так как необходимая для осаждения AgBr концентрация ионов Br^- больше добавляемой в составе KBr , то реакция в данном случае протекать не будет.

б) Концентрация ионов I^- , достаточная для осаждения AgI , равна

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{с}}(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,9 \cdot 10^{-9}} = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Так как необходимая для осаждения AgI концентрация I^- меньше добавляемой в составе KI , то реакция в данном случае будет протекать и комплексный ион разрушается:



Ответ: а) осадок не выпадает; б) осадок выпадает.

37. Вычислите растворимость сульфата бария, если константа растворимости $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

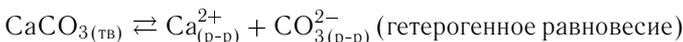
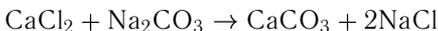
Решение. Для бинарных электролитов $K_s = s^2$, где s — молярная концентрация насыщенного раствора;

$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_s(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

38. Смешали два раствора: CaCl_2 и Na_2CO_3 . Концентрация солей в каждом растворе равна 0,001 моль/л. Объемы смешиваемых растворов равны между собой. Образуется ли осадок при сливании данных растворов?

Решение.



Условием образования осадка является соотношение $\Pi_c > K_s$, где Π_c — произведение концентраций ионов малорастворимого электролита; K_s — константа растворимости (справочная величина);

$$K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}; \Pi_c = \frac{0,001}{2} \cdot \frac{0,001}{2} = 2,5 \cdot 10^{-7}.$$

Ответ: так как $\Pi_c > K_s$, то осадок CaCO_3 образуется.

39. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемом 500 мл.

Решение. Гетерогенное равновесие:



$$K_s(\text{AgCN}) = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ (справочная величина).}$$

Так как AgCN — бинарный электролит, то $K_s = s^2$; где s — молярная концентрация насыщенного раствора,

$$s(\text{AgCN}) = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-16}} = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;}$$

$$s = c(\text{AgCN}), \text{ а } [\text{Ag}^+] = \frac{m(\text{Ag}^+)}{M(\text{Ag}^+)V(\text{р-ра})};$$

$$m(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+]M(\text{Ag}^+)V(\text{p-ра}) = 1,18 \cdot 10^{-8} \cdot 108 \cdot 0,5 = 6,37 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

Ответ: $6,37 \cdot 10^{-7}$ г.

40. Молярная растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в воде при некоторой температуре равна $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите K_s для $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Решение. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — трехионный электролит:



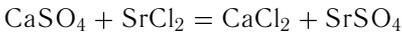
для которых $K_s = 4s^3$. Следовательно,

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 4 \cdot (1,8 \cdot 10^{-4})^3 = 2,33 \cdot 10^{-11}.$$

Ответ: $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,33 \cdot 10^{-11}$.

41. Образуется ли осадок при смешивании насыщенного раствора сульфата кальция с равным объемом раствора с концентрацией хлорида стронция 0,001 моль/л?

Решение. При смешивании растворов может происходить реакция:



Термодинамическим условием образования осадка сульфата стронция является

$$c(\text{Sr}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s(\text{SrSO}_4).$$

Так как раствор сульфата кальция насыщенный, то

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]; [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s,$$

следовательно, $K_s(\text{CaSO}_4) = s^2$.

Значение $K_s(\text{CaSO}_4)$ находим по справочнику,

$$K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для прогнозирования возможности образования осадка необходимо рассчитать произведение концентраций (Π_c) ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} , учитывая, что при смешивании равных объемов растворов, концентрация ионов уменьшается в два раза

$$\Pi_c = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-6};$$

$K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$ (справочная величина).

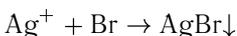
Сравнивая Π_c и $K_s(\text{SrSO}_4)$, видим, что $\Pi_c > K_s(\text{SrSO}_4)$, следовательно, осадок сульфата стронция образуется.

Ответ: осадок сульфата стронция образуется.

42. Какие процессы будут происходить в растворе, содержащем равное количество ионов Cl^- , Br^- , I^- , при добавлении к нему катиона Ag^+ ?

Решение. В растворе будут последовательно образовываться осадки. Так как $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17} < K_s(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13} < K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$,

то первым выпадает осадок $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}\downarrow$, затем

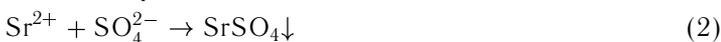


и последним $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$.

Ответ: конкуренцию за общий ион выигрывает тот малорастворимый электролит, который более прочно связывается (меньшее значение K_s) ионом осадителя.

43. В растворе содержатся ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} . Что произойдет, если к раствору добавить сульфат-ионы? Как называется это явление и какова его биологическая роль?

Решение.



Так как



то в конкуренции выигрывает процесс (2). Данное явление — конкурирующие гетерогенные процессы. При попадании стронция в организм человека он вытесняет кальций из его соединений в костях, развивается «стронциевый» рахит.

Ответ: в первую очередь образуется сульфат стронция.

44. Вычислите растворимость AgCl : а) в дистиллированной воде; б) в 0,01 М растворе KCl .

Решение.

а) $s = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

б) Если к насыщенному раствору малорастворимого электролита добавить раствор другого электролита, содержащий одноименный ион, то, согласно принципу Ле-Шателье, $V_{\text{крист}} > V_{\text{р-р}}$, поэтому растворимость уменьшается. При добавлении к раствору AgCl раствора KCl равновесие процесса диссоциации AgCl смещается влево, растворимость AgCl уменьшается. Так как $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ — величина постоянная при данной температуре, то при увеличении концентрации аниона Cl^- концентрация ионов Ag^+ уменьшается, т. е. достигается полнота его осаждения.

В 0,01 М растворе KCl : $[\text{Ag}^+] = s$, $[\text{Cl}^-] = 0,01 + s$,

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s(0,01 + s) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку концентрация Cl^- в растворе KCl намного больше концентрации Cl^- в растворе AgCl , то можно допустить, что $0,01 + s \approx 0,01$, тогда $K_s = 0,01s = 1,78 \cdot 10^{-10}$, отсюда $s = 1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ответ: растворимость AgCl в 0,01 М растворе KCl уменьшается.

45. Укажите степень окисления и координационное число центрального атома металла в комплексном соединении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Решение. В целом комплексное соединение электронейтрально, заряд внешней сферы равен заряду внутренней сферы, но с противоположным знаком.

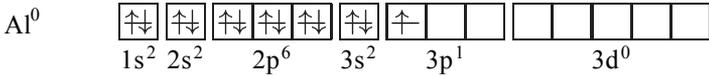
Заряд внешней сферы (K_3) = $(+1) \cdot 3 = +3$, следовательно, заряд внутренней сферы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равен -3 . Лиганд CN^- — это кислотный остаток кислоты HCN , его заряд -1 , но так как лигандов 6, то их общий заряд составит -6 . Обозначив заряд (с. о.) комплексообразователя Fe через x , получим уравнение: $x + (-6) = -3$, следовательно, заряд (с. о.) Fe равен $+3$.

Координационное число равно числу связей комплексообразователя с лигандами. В данном соединении число лигандов равно числу связей, а следовательно, равно 6.

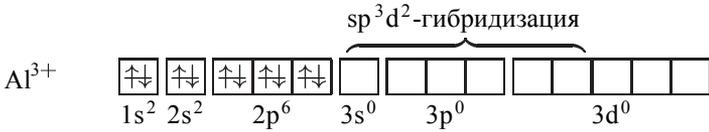
Ответ: с. о. $\text{Fe} = +3$; к. ч. = 6.

46. Какова роль центрального атома в образовании донорно-акцепторной связи? Объясните на примере $K_3[Al(OH)_6]$.

Решение.



Al^{3+} — акцептор электронных пар (кислота Льюиса), OH^- — лиганд, донор электронных пар.



47. Приведите молекулярно-ионные уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$.

Решение.

$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ — первичная диссоциация, распад на внешнюю и внутреннюю сферы;

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$ — вторичная диссоциация, распад внутренней сферы, происходит ступенчато;

$$K_{\text{н}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

количественно характеризует обратимый процесс вторичной диссоциации, прочность комплекса: чем меньше $K_{\text{н}}$, тем прочнее комплексный ион.

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$ — первичная диссоциация;

$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ \rightleftharpoons Pt^{2+} + 3NH_3 + Cl^-$ — вторичная диссоциация;

$$K_{\text{н}} = \frac{[Pt^{2+}][NH_3]^3[Cl^-]}{[Pt(NH_3)_3Cl^+]}$$

48. Сравните устойчивость комплексных ионов: $[Ag(NO_2)_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AgCl_2]^-$.

Решение. Устойчивость однотипных комплексных ионов можно сравнить путем сопоставления величин $K_{\text{н}}$, (см. приложение 14):

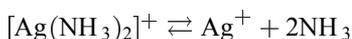
$$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 1,3 \cdot 10^{-3}; K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 8 \cdot 10^{-21};$$

$$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,7 \cdot 10^{-8}; K_{\text{н}}[\text{AgCl}_2]^- = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ : наиболее устойчивым комплексным ионом будет $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а наименее устойчивым — $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

49. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диаминсеребра (I) с концентрацией 0,03 моль/л объемом 750 мл. Раствор содержит аммиак в концентрации 0,1 моль/л.

Решение. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению



В присутствии избытка ионов NH_3 количеством ионов NH_3 , образовавшихся в результате вторичной диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, тогда $[\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л. Концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли — 0,03 моль/л

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}; [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2},$$

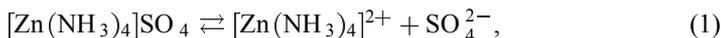
$$[\text{Ag}^+] = \frac{5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,03}{0,1^2} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

$$m(\text{Ag}^+) = M(\text{Ag}^+)V[\text{Ag}^+] = \\ = 108 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$$

$$\text{Ответ : } m(\text{Ag}^+) = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$$

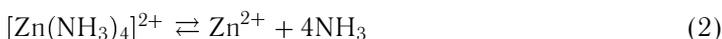
50. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов и молекул в 0,1 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Решение. Диссоциация соли протекает по уравнению



поэтому $c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,1$ моль/л, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1$ моль/л.

Вторичная диссоциация протекает по уравнению



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 8,3 \cdot 10^{-12}.$$

Из уравнения (2) следует, что $[\text{NH}_3] = 4[\text{Zn}^{2+}]$. Обозначив $[\text{Zn}^{2+}] = x$ моль/л, получим

$$K_{\text{н}} = \frac{x(4x)^4}{(0,1 - x)}.$$

Так как значение $K_{\text{н}}$ невелико, то можно принять $(0,1 - x) \approx 0,1$, тогда имеем: $\frac{x \cdot (4x)^4}{0,1} = 8,3 \cdot 10^{-12}$. Решая уравнение, получаем $x = 1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Степень диссоциации комплексного иона

$$\alpha = \frac{c_{\text{продис}}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{c_{\text{исх}}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}; \alpha = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,0126 = 1,26\%.$$

Ответ: $\alpha = 1,26\%$.

51. Можно ли растворить 0,5 моль AgI в 1 л раствора аммиака с конечной концентрацией NH_3 , равной 1 моль/л? $K_{\text{s}}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$, $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Растворение AgI может быть связано с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, при этом его концентрация при полном растворении должна быть 0,5 моль/л. Обозначим концентрацию Ag^+ в растворе диаммиаката серебра через x моль/л, $c(\text{NH}_3) = 1$ моль/л (по условию). Из формулы

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+]}$$

находим x :

$$5,9 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot 1^2}{0,5}, x = 2,95 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Ag}^+) = 2,95 \cdot 10^{-8} \text{ М.}$$

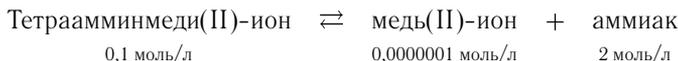
В насыщенном растворе AgI концентрация ионов серебра

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{s}}} = \sqrt{83 \cdot 10^{-18}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Так как $2,95 \cdot 10^{-8} > 9,1 \cdot 10^{-9}$, то растворение AgI в растворе аммиака не произойдет.

Ответ: растворить иодид серебра в растворе аммиака при указанных условиях нельзя.

52. В каком направлении пойдет реакция, если смешать реагенты в указанных концентрациях:



Решение. Воспользуемся уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_n + RT \ln \Pi_c,$$

т. е. вычислим Π_c и сравним его с табличным значением константы. Поскольку записанный процесс представляет собой полную диссоциацию комплексного иона, Π_c надо сравнить с константой нестойкости тетраамминмеди(II).

При $\Pi_c < K_n$ пойдет прямой процесс, т. е. положение равновесия сместится вправо; при $\Pi_c > K_n$ — влево

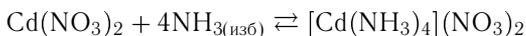
$$\Pi_c = \frac{c(\text{Cu}^{2+})c^4(\text{NH}_3)}{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{0,0000001 \cdot 2^4}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Табличное значение константы нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равно $1,1 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: поскольку $\Pi_c > K_n$, положение равновесия сместится влево.

53. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов кадмия в растворе нитрата кадмия с концентрацией 0,15 моль/л после введения избытка аммиака? После завершения реакции концентрация аммиака составила 0,1 моль/л.

Решение. Нитрат кадмия — сильный электролит, диссоциирует в растворе на ионы. При введении избытка аммиака образуется комплексное соединение



$$K_n = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ (справочная величина).}$$

По условию ионы кадмия связаны в комплекс, а молекулы аммиака в избытке. Комплексное соединение достаточно проч-

ное, диссоциирует незначительно, поэтому концентрацией аммиака, образующегося при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, учитывая, что он в избытке. По уравнению концентрация $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равна концентрации соли нитрата кадмия.

Из выражения константы нестойкости найдем концентрацию ионов кадмия, перешедших в раствор за счет диссоциации комплексного иона:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{н}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{2,8 \cdot 10^{-7} \cdot 0,15}{0,1^4} = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

Уменьшение концентрации ионов кадмия в связи с комплексобразованием произошло в $\frac{0,15}{0,42 \cdot 10^{-4}} = 3571$ раз.

Ответ: концентрация ионов кадмия в растворе уменьшилась в 3571 раз.

54. Выберите наиболее прочное комплексное соединение из соединений Fe^{2+} с биолигандами: глицином (1), гистидином (2), лизином (3).

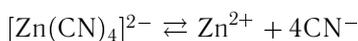
Решение. Прочность комплекса характеризуется величиной $K_{\text{н}}$: чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.

Из справочника: $K_{\text{н1}} = 1,58 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{н2}} = 5,01 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{н3}} = 3,16 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: так как $K_{\text{н1}} < K_{\text{н2}} < K_{\text{н3}}$, то самое прочное комплексное соединение Fe^{2+} с гистидином.

55. Вычислите концентрацию иона цинка Zn^{2+} в растворе $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ с концентрацией 0,3 моль/л при избытке цианид-ионов, равном 0,01 моль/л.

Решение. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}} = 2,4 \cdot 10^{-20} \text{ (справочная величина);}$$

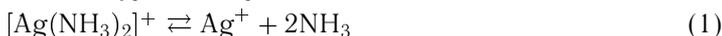
$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{н}}[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{2,4 \cdot 10^{-20} \cdot 0,3}{(0,01)^4} = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Ответ: концентрация иона Zn^{2+} в растворе $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ составляет $7,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

56. Может ли уксусная кислота разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$?

Решение. Задачи, рассматривающие совмещенные процессы, можно решать на основании констант равновесия.

Запишем уравнения реакций

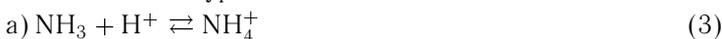


Константа этой реакции равна $K_1 = K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}$.

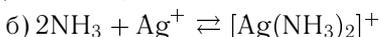


Константа этой реакции равна $K_2 = K_{\text{а}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

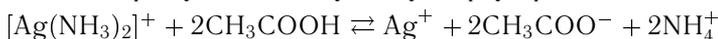
Конкурируют два процесса: лигандообменный и протолитический. Объектом конкуренции является аммиак.



Эта реакция характеризуется $K_3 = 1/K_{\text{а}}(\text{NH}_4^+)$, где $K_{\text{а}}(\text{NH}_4^+) = 5,75 \cdot 10^{-10}$;



Складывая уравнение реакции (1) с уравнениями (2) и (3), коэффициенты которых удвоены, получим суммарную реакцию



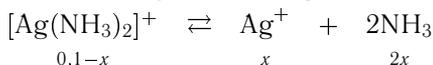
Константа общего, совмещенного равновесия зависит от констант частных равновесий: $K = K_1 K_2^2 K_3^2$:

$$K = \frac{K_{\text{н}} K_{\text{а}}^2(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_{\text{а}}^2(\text{NH}_4^+)} = \frac{5,9 \cdot 10^{-8} \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{(5,75 \cdot 10^{-10})^2} = 54.$$

Ответ: полученный результат ($K > 1$) свидетельствует о том, что при с. у. произойдет разрушение комплекса уксусной кислотой, равновесие суммарной реакции смещено вправо.

57. Можно ли разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, концентрация которого в растворе составляет 0,1 моль/л, добавлением раствора KCl равного объема и равной концентрации? Увеличение объема при сливании исходных растворов можно не учитывать.

Решение. Пусть концентрация ионов серебра равна x , тогда



Диссоциация комплексного иона не велика, поэтому разность $(0,1 - x)$ можно принять равной $0,1$

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = \frac{x(2x)^2}{0,1} = 5,9 \cdot 10^{-8},$$

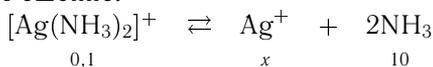
отсюда $4x^3 = 0,59 \cdot 10^{-8}$, $x = 1,22 \cdot 10^{-3}$;

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}, \quad \Pi_c = 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,22 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: так как $\Pi_c > K_s$, следовательно, комплекс в отсутствие избытка аммиака разрушается ионами хлора.

58. Можно ли разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, концентрация которого в растворе составляет $0,1$ моль/л, добавлением раствора KCl равного объема и равной концентрации, но при наличии избытка аммиака, концентрация которого в растворе составляет 10 моль/л? Увеличение объема при сливании исходных растворов можно не учитывать. Будет ли разрушаться комплекс при замене KCl на KI ?

Решение.



$$K_n = 5,9 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot 10^2}{0,1}; \quad x = 5,9 \cdot 10^{-11}.$$

В этом случае $\Pi_c = 5,9 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1 = 5,9 \cdot 10^{-12} < K_s$, осадок не выпадет, ионы хлора не разрушат комплекс.

Ответ: при замене KCl на KI : $\Pi_c > K_s(\text{AgI})$, так как $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$; осадок выпадет, комплекс разрушается ионами иода.

59. Можно ли разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, концентрация которого в растворе равна $0,2$ М, приливая к 100 мл его раствора 100 мл $0,2$ М уксусной кислоты? Температура равна 25°C .

Решение. Задачи, рассматривающие совмещенные процессы, можно решать на основании уравнения изотермы.

В растворе, в котором одновременно находится комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и уксусная кислота CH_3COOH , протекает реакция диссоциации комплексного иона:



Константа равновесия этой реакции равна константе нестойкости этого комплексного иона

$$K_1 = K_n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

Константа диссоциации уксусной кислоты по реакции



равна $K_2 = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

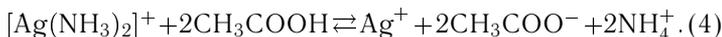
Так как продукты этих реакций реагируют между собой::



то протолитический процесс (3) конкурирует с лигандообменным (1).

Объектом конкуренции является аммиак. Константа равновесия реакции (3) равна $K_3 = 1/K_a(\text{NH}_4^+)$, где $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,75 \cdot 10^{-10}$.

Для того чтобы составить уравнение разрушения комплексного иона под действием уксусной кислоты и рассчитать константу равновесия этой реакции, применим метод комбинирования равновесий. Удваивая коэффициенты уравнений реакций (2) и (3) и складывая эти реакции с реакцией (1), получаем суммарное уравнение



Константа равновесия реакции (4) связана с константами реакций (1)–(3) соотношением $K = K_1 K_2^2 K_3^2$

$$K_4 = \frac{K_n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a^2(\text{NH}_4^+)} =$$

$$= \frac{5,9 \cdot 10^{-8} \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{(5,75 \cdot 10^{-10})^2} = 54.$$

Чтобы ответить на вопрос о возможности протекания реакции разрушения комплексного иона, необходимо использовать уравнение изотермы химической реакции (в условиях обычного лабораторного опыта постоянны давление и температура, а среди продуктов и реагентов нет газообразных веществ):

$$\Delta G = -RT \ln K_4 + RT \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2[\text{NH}_4^+]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+][\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \right). \quad (5)$$

Концентрации ионов и веществ во втором слагаемом — начальные концентрации в момент сливания растворов. Рассчитаем их значения. В первый момент после сливания исходных растворов равновесные концентрации участников реакции (1) связаны уравнением

$$K_n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}. \quad (6)$$

Рассчитаем их, обозначая равновесную концентрацию ионов Ag^+ , образовавшихся при диссоциации комплексного иона через x . Тогда равновесная концентрация NH_3 в соответствии с уравнением (1) равна $2x$. Равновесная концентрация комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $0,1 - x$. Подставляя эти значения и значение константы в уравнение (6), получаем

$$\frac{x(2x)^2}{0,1 - x} = 5,9 \cdot 10^{-8}. \quad (7)$$

Предположим, что $0,1 \gg x$, тогда это уравнение упрощается $x(2x)^2 = 5,9 \cdot 10^{-8}$ или $x^3 = 5,9 \cdot 10^{-8}/4$, $x = 1,14 \cdot 10^{-3}$ М.

Таким образом, исходная концентрация ионов серебра равна $1,14 \cdot 10^{-3}$ М, а исходная концентрация молекул аммиака $2,28 \cdot 10^{-3}$ М.

Аналогичным образом рассчитаем начальные концентрации участников реакции (2). В первый момент после сливания исходных растворов равновесные концентрации участников этой реакции связаны уравнением

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (8)$$

Обозначим равновесную концентрацию иона H^+ в исходном растворе через x . Тогда концентрация ацетатного иона также равна x , концентрация оставшейся уксусной кислоты $0,1 - x$. Подставляя эти значения и значение константы в уравнение (8), получаем

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}. \quad (9)$$

Предположим, что $0,1 \gg x$, тогда это уравнение упрощается:

$$x^2 = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \text{ или } x = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Таким образом, исходная концентрация ионов водорода и ацетатных ионов равна $1,32 \cdot 10^{-3}$ М.

Предположим, что в момент смешения ионы водорода (они находятся в недостатке по отношению к молекулам аммиака в реакции (3)) полностью прореагируют с молекулами аммиака (константа равновесия этой реакции имеет очень большую величину). Тогда концентрация образовавшихся ионов аммония равна $1,32 \cdot 10^{-3}$ М.

Подставляя величину константы K_4 и концентрации всех участников реакции (4) в уравнение (5), получаем

$$\Delta G = -8,314 \cdot 298 \ln 54 + 8,314 \cdot 298 \times \\ \times \ln \left(\frac{1,14 \cdot 10^{-3} \cdot (1,32 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1,32 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 \cdot 0,1^2} \right) = -75,3 \text{ кДж.}$$

Ответ: столь большое отрицательное значение ΔG свидетельствует о том, что реакция (4) после смешения исходных растворов будет протекать слева направо, т. е. уксусная кислота разрушает комплекс.

60. Будет ли растворяться хлорид серебра в 0,1 М растворе аммиака при 25 °С?

Решение. Хлорид серебра — малорастворимое вещество, диссоциирующее в растворе по реакции



константа равновесия которой равна $K_1 = K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

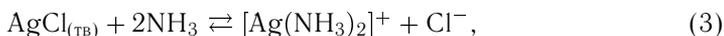
Аммиакат серебра — комплексное соединение, которое образуется в реакции



константа которой равна $K_2 = 1/K_n$, где $K_n = 5,9 \cdot 10^{-8}$ — константа нестойкости образующегося комплекса.

В данной задаче мы наблюдаем совмещение гетерогенного равновесия и равновесия в реакции комплексообразования. Объектом конкуренции являются ионы серебра.

Уравнение реакции суммарного процесса получаем, складывая реакции (1) и (2):



а константы равновесия этих реакций связаны соотношением

$$K_3 = K_1 K_2 = K_s / K_n = 1,78 \cdot 10^{-10} / (5,9 \cdot 10^{-8}) = 3,02 \cdot 10^{-3}.$$

Чтобы ответить на вопрос о возможности протекания реакции растворения осадка, необходимо использовать уравнение изо-термы химической реакции (в условиях обычного лабораторного опыта постоянны давление и температура, а среди продуктов и реагентов нет газообразных веществ)

$$\Delta G = -RT \ln K_3 + RT \ln \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \right). \quad (4)$$

Концентрации ионов и веществ во втором слагаемом — начальные концентрации в момент сливания растворов. Рассчитаем их значения.

Начальные равновесные концентрации ионов серебра и хлора, равные друг другу, рассчитаем по уравнению

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Концентрация образующегося по реакции (2) комплексного иона будет практически равна начальной концентрации ионов серебра, так как аммиак взят в большом избытке (0,1 М) по отношению к начальной концентрации ионов серебра ($1,33 \cdot 10^{-5}$ М):

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Концентрация аммиака останется практически неизменной (0,1 М).

Подставляя константу K_3 и концентрации всех участников реакции (3) в уравнение (4), получаем

$$\Delta G = -8,314 \cdot 298 \ln(3,02 \cdot 10^{-3}) + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \left(\frac{1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 1,33 \cdot 10^{-5}}{0,1^2} \right) = -29,8 \text{ кДж.}$$

Ответ: столь большое отрицательное значение ΔG свидетельствует о том, что реакция (3) после добавления раствора аммиака к осадку будет протекать слева направо, т. е. аммиак разрушает малорастворимое соединение.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при 25 °С. Давление пара над чистым растворителем равно 7375,9 Па. [$M = 91,4$ г/моль]

2. Вычислите температуру кипения и замерзания 0,9%-ного раствора NaCl, применяемого в медицинской практике, если $i = 1,95$.

$$[T_{\text{кип}}^{\circ} = 100,16^{\circ}\text{C}, T_{\text{зам}}^{\circ} = -0,56^{\circ}\text{C}]$$

3. При растворении 2,76 г неэлектролита в 200 г воды температура замерзания раствора понизилась на $0,279^{\circ}\text{C}$. Вычислите молярную массу неэлектролита. Криоскопическая константа $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ град \cdot кг/моль.

$$[M = 92 \text{ г/моль}]$$

4. Рассчитайте массовую долю водного раствора этиленгликоля, замерзающего при -1°C .

$$[\omega = 3,23\%]$$

5. Плазма крови начинает замерзать при $-0,59^{\circ}\text{C}$. Какова осмоляльность плазмы и каково ее осмотическое давление при температуре 37°C ?

$$[c_m = 0,32 \text{ осмоль/кг}; p_{\text{осм}} = 820 \text{ кПа}]$$

6. Для предотвращения замерзания в зимнее время к водным растворам добавляют глицерин. Допустив, что закон Рауля применим к подобным растворам, вычислите, сколько граммов глицерина нужно прибавить к 100 г воды, чтобы раствор не замерзал до -5°C ?

$$[24,7 \text{ г глицерина}]$$

7. Вычислите изотонический коэффициент и степень диссоциации KCl в растворе, если его молярная концентрация в растворе равна 1 моль/кг, а температура кипения составила $100,94^{\circ}\text{C}$.

$$[i(\text{KCl}) = 1,81; \alpha = 0,81]$$

8. При растворении 19,46 г сульфата натрия в 100 г воды температура кипения воды повысилась на 1,34 град. Определите степень диссоциации соли в растворе.

$$[44\%]$$

9. Сколько граммов рибозы следует растворить в 180 г воды, чтобы получить раствор, кипящий при $100,1^{\circ}\text{C}$?

$$[5,13 \text{ г}]$$

10. Вычислите при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление насыщенного пара воды над раствором, содержащим 5 г гидроксида натрия в 180 г воды. Кажущаяся степень диссоциации гидроксида натрия равна 0,8. Давление насыщенного пара над водой при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно 101,33 кПа.

[$p < p_0$ и равно 99,1 кПа]

11. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, кристаллизуется при $-0,13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите кажущуюся диссоциацию соли в данном растворе.

[$\alpha = 0,9$]

12. При $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление насыщенного пара над раствором, содержащим 0,05 моль сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа; $p_0 = 101,33$ кПа. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации сульфата натрия.

[$\alpha = 0,75$]

13. В равных объемах воды растворено в одном случае 0,5 моль сахарозы, а в другом — 0,2 моль хлорида кальция. Температура кристаллизации обоих растворов одинаковы. Чему равна кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция?

[$\alpha = 0,75$]

14. Чему равно осмотическое давление раствора с массовой долей глицерина 1% ($\rho = 1,0006$ г/мл)? Будет ли этот раствор изотоничен раствору с осмотическим давлением 500 кПа?

[$p_{\text{осм}} = 268$ кПа; нет]

15. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 5%-ного водного раствора глюкозы ($\rho = 1,02$ г/мл), который используется для внутривенных вливаний при кровопотерях. Будет ли этот раствор изотоничен плазме крови?

[$p_{\text{осм}} = 730$ кПа; да]

16. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К водного раствора, содержащего в 0,1 л дезоксирибозу массой 1,34 г. Каким (гипо-, гипер- или изотоническим) является этот раствор по отношению к плазме крови?

[$p_{\text{осм}} = 258$ кПа, раствор гипотоничен по отношению к плазме крови]

17. Гидроксид натрия массой 90 г растворили в воде объемом 750 мл. Температура кипения приготовленного раствора $102,65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чему равен изотонический коэффициент гидроксида натрия в этом растворе?

[$i = 1,70$]

18. Какова температура кипения и замерзания раствора с молярной концентрацией карбоната натрия $0,025\text{ моль/кг}$, если изотонический коэффициент карбоната натрия равен $2,80$?

[$T_{\text{кип}} = 100,036\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{зам}} = -0,13\text{ }^{\circ}\text{C}$]

19. В растворе объемом 250 мл содержится хлорид калия массой $1,86\text{ г}$. При $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление этого раствора равно 437 кПа . Чему равен изотонический коэффициент хлорида калия в данном растворе?

[$i = 1,86$]

20. Каким будет по отношению к плазме крови при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствор с молярной концентрацией карбоната калия $0,05\text{ моль/л}$? Изотонический коэффициент карбоната калия равен $2,40$.

[$p_{\text{осм}} = 309\text{ кПа}$; раствор гипотонический]

21. Осмотическое давление концентрата кофе при $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $2,37\text{ МПа}$. Чему равна осмолярность этого раствора?

[$c_{\text{осм}} = 1,01\text{ осмоль/л}$]

22. Морская вода, содержащая $2,5\%$ солей по массе, замерзает при $-1,332\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чему равна осмолярность морской воды?

[$c_{\text{осм}} = 0,716\text{ осмоль/кг}$]

23. Рассчитайте осмотическое давление раствора при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержащего 225 г сахарозы в 5 л раствора.

[$p_{\text{осм}} = 3,3 \cdot 10^5\text{ Па}$]

24. Каким (гипо-, гипер-, изотоническим) является 20% -ный раствор глюкозы ($\rho = 1,08\text{ г/мл}$) при 310 К , применяемый для внутривенного введения при отеке легких, если осмотическое давление плазмы крови 780 кПа ?

[$p_{\text{осм}} = 3091,3\text{ кПа}$; раствор является гипертоническим]

25. У человека осмолярность интерстициальной жидкости повышается с $0,3\text{ осмоль/л}$ в корковом веществе до $1,2\text{ осмоль/л}$

в сосочке нефрона. Вычислите, как изменяется при этом осмотическое давление ($T = 310 \text{ K}$).

$$[p_{\text{осм}} = 772,8 - 3091,3 \text{ кПа}]$$

26. Осмотическое давление крови 760 кПа. Какова молярная концентрация глюкозы в растворе, изотоничным крови при $37 \text{ }^\circ\text{C}$?
[$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,295 \text{ моль/л}$]

27. Нитрат калия массой 10,11 г растворили в дистиллированной воде массой 246 г. Полученный раствор кипит при $100,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент нитрата калия в этом растворе.

$$[i = 1,89]$$

28. Осмотическое давление водного раствора с концентрацией хлорида магния 0,1 моль/л равно при 298 K 691 кПа. Вычислите изотонический коэффициент хлорида магния в этом растворе.

$$[i = 2,79]$$

29. Рассчитайте верхнюю и нижнюю границы осмолярности растительных тканей степных растений. Осмотическое давление в них колеблется от 810 до 4052 кПа. Температуру принять равной 298 К.

$$[c_{\text{осм}} = 0,327 - 1,64 \text{ осмоль/л}]$$

30. У эритроцитов человека гемолиз начинается в 0,4%-ном растворе хлорида натрия, а в 0,34%-ном растворе NaCl наступит «осмотический шок». Каково осмотическое давление этих растворов при $37 \text{ }^\circ\text{C}$, если принять $\rho = 1 \text{ г/мл}$, $i(\text{NaCl}) = 1,86$?

$$[p_{\text{осм}} = 327,6 \text{ и } 278,5 \text{ кПа}]$$

31. Рассчитайте температуру кипения и температуру замерзания водного раствора с массовой долей сахарозы 2%.

$$[T_{\text{кип}}^\circ = 100,031 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{зам}}^\circ = -0,111 \text{ }^\circ\text{C}]$$

32. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если температура замерзания раствора, содержащего 5 г вещества в 500 г воды, равна $-0,102 \text{ град}$.

$$[M = 182,5 \text{ г/моль}]$$

33. Определите массу воды, которую следует взять для растворения сорбита массой 5,0 г, для получения раствора, замерзающего при $-0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$?

$$[m(\text{H}_2\text{O}) = 255\text{ г}]$$

34. В качестве наружного антисептического средства применяется водный раствор борной кислоты. Рассчитайте степень ионизации борной кислоты, если 12,4 г ее находится в 2 л раствора.

$$[\alpha = 8,4 \cdot 10^{-3}\%]$$

35. Определите потенциальную и общую кислотность раствора CH_3COOH , если pH раствора 4,52, $\text{pK}_a = 4,75$.

[потенциальная кислотность равна $2,11 \cdot 10^{-5}$ моль/л, общая кислотность — $5,12 \cdot 10^{-5}$ моль/л]

36. Вычислите степень ионизации в растворе глюконовой кислоты с концентрацией глюконовой кислоты 0,1 моль/л. $K_{\text{ионизации}} = 1,38 \cdot 10^{-4}$.

$$[\alpha = 3,71 \cdot 10^{-2}]$$

37. Рассчитайте степень ионизации метиламина в растворе с молярной концентрацией метиламина 0,2 моль/л.

$$[\alpha = 4,8\%]$$

38. Хлорид кальция используется в медицине в качестве лечебного препарата. Определите молярную концентрацию ионов кальция и ионов Cl^- в 2,22%-ном растворе CaCl_2 ($\rho = 1$ г/мл), если степень диссоциации соли в нем составляет 90%.

$$[c(\text{Ca}^{2+}) = 0,18\text{ моль/л}; c(\text{Cl}^-) = 0,36\text{ моль/л}]$$

39. Вычислите массу ионов Ca^{2+} и Cl^- , содержащихся в 0,1 М растворе хлорида кальция объемом 500 мл, если считать диссоциацию соли полной.

$$[m(\text{Ca}^{2+}) = 2,0\text{ г}; m(\text{Cl}^-) = 3,55\text{ г}]$$

40. Средний pH внеклеточной среды 7,4, внутриклеточной — 6,9. Чему равна разница концентраций протона?

[концентрация ионов водорода в 3,16 раза выше внутри клеток]

41. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в венозной крови с $\text{pH} = 7,36$, в моче ($\text{pH} = 6,0$), слюне ($\text{pH} = 6,8$).

$c(\text{H}^+)_{\text{крови}} = 4,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $c(\text{H}^+)_{\text{мочи}} = 10^{-6}$ моль/л;
 $c(\text{H}^+)_{\text{слюны}} = 1,58 \cdot 10^{-7}$ моль/л]

42. В желудочном соке здорового человека содержание соляной кислоты колеблется в пределах 0,05 – 0,15%. Рассчитайте пределы изменений pH, допуская, что коэффициент активности $\gamma = 1$, а $\rho = 1$ г/мл.
[pH = 1,9– 1,4]

43. Вычислите pH раствора с молярной концентрацией NaOH 0,002 М, при $\gamma = 1$.
[pH = 11,3]

44. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в крови, если концентрация гидроксид-ионов равна $5,63 \cdot 10^{-7}$ моль/л (37 °С).
[$c(\text{H}^+) = 4,26 \cdot 10^{-8}$ моль/л]

45. Рассчитайте, как изменится концентрация ионов водорода в крови с изменением pH на 0,2 единицы.
[при увеличении pH на 0,2 единицы концентрация ионов водорода уменьшается на 38%, а при уменьшении pH на 0,2 единицы возрастает на 58% от нормального значения]

46. Вычислите pH 0,1 М раствора HCOOH.
[pH = 2,38]

47. Вычислите pH 0,09 М раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, если степень его диссоциации равна $1,4 \cdot 10^{-2}$.
[pH = 11,1]

48. Рассчитайте pH раствора сульфида калия, содержащего 1,65 г соли в 300 мл раствора.
[pH = 12,8]

49. Рассчитайте pH раствора нитрата аммония, содержащего $8,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл соли.
[pH = 5,12]

50. Сравните степень гидролиза соли и pH среды в 0,1 М и 0,001 М растворах цианида калия.
[степень гидролиза: 0,0143 и 0,143; pH = 11,16 и 10,16]

51. Определите pH, константу и степень гидролиза хлорида аммония, если $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л, $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
[pH = 5,12; $K_r = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,5 \cdot 10^{-5}$]

52. Как изменится pH раствора с концентрацией фторида калия 0,1 моль/л, если к 50 мл этого раствора прибавить 200 мл воды?

[уменьшится на 0,35]

53. При отравлении цианидами одним из компонентов комплекса антидотных средств является раствор нитрита натрия. Для его приготовления 50 мг соли растворяют в 1 л воды ($\rho = 1$ г/мл). Рассчитайте pH полученного раствора, если средний коэффициент активности соли равен 0,85.

[pH = 7,09]

54. Вычислите коэффициент активности в 0,07 М растворе соляной кислоты с $pH = 1,3$.

[$\gamma = 0,72$]

55. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2%-ный раствор нитрита натрия ($\rho = 1,011$ г/мл). Вычислите коэффициент активности ионов в этом растворе.

[$\gamma = 0,56$]

56. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего солевого раствора, приготовленного по следующей прописи: натрия ацетат — 0,2 г, натрия хлорид — 0,5 г, калия хлорид — 0,1 г, вода для инъекций до 100 мл.

[$I = 0,122$ моль/л]

57. В качестве плазмозамещающего раствора применяется раствор Рингера – Локка, имеющий пропись: натрия хлорид 0,9 г, калия хлорид 0,02 г, кальция хлорид 0,02 г, натрия гидрокарбонат 0,02 г, глюкоза 0,1 г, вода для инъекций до 100 мл.

Рассчитайте ионную силу этого раствора и активность ионов натрия, если коэффициент активности ионов натрия равен 0,622.

[$I = 0,164$ моль/л; $a(\text{Na}^+) = 0,112$ моль/л]

58. При лечении маниакальных состояний препаратами лития концентрация иона лития в плазме должна быть не ниже

0,6 ммоль/л и не выше 1,6 ммоль/л. Вычислите диапазон активностей иона лития; $I_{\text{плазмы}} = 0,15$ моль/л.

$[\gamma_1 = 0,97; \gamma_2 = 0,95; a(\text{Li}^+)_1 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}; a(\text{Li}^+)_2 = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ М}]$

59. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и значение pK .

$[K_d = 1,74 \cdot 10^{-5}; pK = 4,76]$

60. В 1 л 0,01 М раствора уксусной кислоты содержится $6,26 \cdot 10^{21}$ ее молекул и ионов. Рассчитайте степень диссоциации уксусной кислоты.

$[\alpha = 0,04]$

61. Константа диссоциации HCN равна $7,9 \cdot 10^{-10}$. Чему равна степень диссоциации HCN в 0,001 М растворе?

$[\alpha = 8,9 \cdot 10^{-4}]$

62. Чему равна концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты (HClO), $K_d = 5 \cdot 10^{-8}$?

$[c(\text{H}^+) = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}]$

63. Рассчитайте ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л сульфата магния и 0,01 моль/л хлорида магния.

$[I = 0,07; a(\text{Mg}^{2+}) = 0,006 \text{ моль/л}; a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,003 \text{ моль/л}; a(\text{Cl}^-) = 0,0148 \text{ моль/л}]$

64. Какова активность иона калия в плазмозамещающем растворе следующего состава: глюкоза — 10,0 г, хлорид натрия — 0,5 г, хлорид калия — 0,3 г, сульфат магния — 0,05 г, кислота глутаминовая — 0,1 г, вода для инъекций — до 100 мл?

$[a(\text{K}^+) = 0,028 \text{ моль/л}]$

65. Водные растворы сульфата цинка применяются в качестве глазных капель как антисептическое средство. Рассчитайте активность иона цинка в растворах с массовой долей сульфата цинка 0,1%; 0,25%. Плотность растворов принять равной 1 г/мл.

$[a(\text{Zn}^{2+}) = 0,00483 \text{ моль/л}]$

66. К 150 мл раствора с молярной концентрацией гидроксида калия 0,01 моль/л добавили 200 мл раствора с молярной концентрацией соляной кислоты 0,15 моль/л. Рассчитайте активность ионов водорода в полученном растворе.

[$a(\text{H}^+) = 0,0578$ моль/л]

67. Как изменяется рН раствора аммиака при увеличении концентрации аммиака с 0,0025 моль/л до 0,15 моль/л?

[от 10,32 до 11,21]

68. Раствор с концентрацией уксусной кислоты 0,15 моль/л разбавили дистиллированной водой в 2 раза. Изменится ли рН раствора? Принять $\gamma = 1$.

[изменится от 2,792 до 2,942]

69. Рассчитайте коэффициент активности иона Ca^{2+} в воде, в 1 кг которой содержится 0,002 моль CaCl_2 и 0,003 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

[$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,563$]

70. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием равных объемов раствора с концентрацией уксусной кислоты 0,15 моль/л и раствора с концентрацией гидроксида натрия 0,2 моль/л.

[рН = 12,24]

71. Чему равен рН раствора с концентрацией ацетата калия 0,5 моль/л?

[рН = 9,22]

72. Для молочной кислоты ($\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$) $pK = 3,86$, концентрация анионов кислоты равна 0,01 моль/л. Рассчитайте рН и степень диссоциации кислоты.

[рН = 2,93; $\alpha = 1,36\%$]

73. Концентрация ионов OH^- в растворе равна $6,5 \cdot 10^{-8}$. Чему равен рН этого раствора?

[рН = 6,81]

74. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови (рН = 7,36) больше, чем в спинномозговой жидкости (рН = 7,53)?

[в 1,5 раза]

75. При исследовании активности трансфераз динитрофенигидразиновым методом применяют фосфатный буфер. Для его приготовления смешивают 840 мл раствора гидрофосфата натрия ($c = 0,1$ моль/л) и 160 мл раствора дигидрофосфата калия ($c = 0,1$ моль/л). Вычислите рН такого буферного раствора.
[рН = 7,93]

76. Буферные растворы приготовлены смешением растворов гидрофосфата натрия (1) и дигидрофосфата натрия (2):

	V_1 , мл	c_1 , моль/л	V_2 , мл	c_2 , моль/л
А	6	0,1	4	0,1
Б	12	0,05	8	0,05
В	12	0,05	4	0,1
Г	6	0,1	8	0,05

Расположите буферные растворы в порядке убывания их буферной емкости. Ответ подтвердите расчетом.

[А, Г, В, Б]

77. Рассчитайте емкость буферного раствора по кислоте, если при добавлении к 50 мл этого раствора 2 мл соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л рН изменится от 7,3 до 7,0.

[$V_a = 0,107$ моль/л]

78. К 0,1 М раствору гидроксида натрия объемом 10 мл прибавили 0,1 М раствор муравьиной кислоты объемом 10 мл. Обладает ли полученный раствор буферным действием? Ответ подтвердите расчетом.

[не обладает]

79. Как изменится рН, если к ацетатному буферному раствору, состоящему из 100 мл кислоты и 100 мл соли, с концентрацией компонентов по 0,1 моль/л, прибавить 10 мл раствора с концентрацией соляной кислоты 0,1 моль/л? pK (к-ты) = 4,76.

[$\Delta pH = 0,09$]

80. Буферное действие плазменного альбумина сильнее выражено по отношению к кислоте или к щелочи при рН = 7,4? Ответ аргументируйте (pI (альбумина) = 4,76).

[к кислоте]

81. В лабораторной биохимической практике часто используют фосфатный буфер с $\text{pH} = 7,0$. В каком соотношении нужно взять компоненты фосфатного буфера (гидро- и дигидрофосфат калия) для приготовления некоторого объема данного буфера?
[$\text{HPO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 1 : 1,6$]

82. Как изменится pH фосфатного буферного раствора, содержащего 100 мл раствора с концентрацией дигидрофосфата натрия 0,1 моль/л и 300 мл раствора с концентрацией гидрофосфата натрия 0,1 моль/л, при добавлении к нему 20 мл раствора с концентрацией гидроксида натрия 0,1 моль/л?
[от 7,837 до 7,962]

83. При исследовании лактатдегидрогеназы в полиакриламидном геле используют фосфатный буфер с $\text{pH} = 7,4$. В каком соотношении нужно смешать растворы гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия с концентрацией солей 0,1 моль/л, чтобы получить нужный буфер?
[в соотношении 1,096 : 1]

84. Рассчитайте буферную емкость ацетатного буфера, состоящего из 100 мл раствора с концентрацией ацетата натрия 0,1 моль/л и 100 мл раствора с концентрацией уксусной кислоты 0,1 моль/л, если к этому раствору добавить 50 мл раствора с концентрацией соляной кислоты 0,01 моль/л. Какой объем раствора с концентрацией соляной кислоты 0,01 моль/л нужно добавить в систему, чтобы изменить pH буферного раствора на единицу?
[$V_a = 0,058$ моль/л/ед. pH ; $V(\text{HCl}) = 1,16$ л]

85. При сахарном диабете в организме происходит интенсивное образование кислотных продуктов метаболизма, что вызывает сдвиг активной реакции крови в кислую сторону (ацидоз). При снижении на длительное время pH крови до 7,0 может наступить угрожающее для жизни состояние. Рассчитайте, при каких соотношениях компонентов буферных систем $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ и $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ pH крови становится равным 7,0.
[$\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{CO}_3 = 0,63 : 1$; $\text{HPO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 4,45 : 1$]

86. pH мочи в норме 4,7–6,5, а при нарушениях кислотно-щелочного равновесия может изменяться в пределах 4,5 – 8,5. При

каких соотношениях NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 pH мочи становится равным: а) 4,5; б) 8,5?

$[\text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 500 : 1; \text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1 : 20]$

87. Как изменится величина pH буферного раствора, состоящего из 30 мл 0,2 М водного раствора аммиака и 15 мл 0,1 М раствора хлорида аммония при добавлении 5 мл 0,1 М раствора соляной кислоты?

[от 9,842 до 9,679]

88. Одним из инициаторов образования раковых клеток являются ионы кадмия (II). Определите содержание этих ионов в насыщенном водном растворе сульфида кадмия объемом 100 м³.

$[m(\text{Cd}^{2+}) = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ г}]$

89. Рассчитайте растворимость CaF_2 в воде (в г/л), если $K_s(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$.

$[s = 0,0166 \text{ г/л}]$

90. Рассчитайте массу карбоната кальция, находящуюся в его насыщенном растворе объемом 2,5 л.

$[m(\text{CaCO}_3) = 0,015 \text{ г}]$

91. В насыщенный раствор карбоната кальция ввели карбонат натрия до концентрации $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л. Вычислите массу карбоната кальция, находящегося в 2,5 л такого раствора.

$[m(\text{CaCO}_3) = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ г};$ введение электролита, содержащего одноименный ион, понижает растворимость CaCO_3 приблизительно в $1,62 \cdot 10^3$ раз]

92. Образуется ли осадок при смешивании насыщенного раствора CaSO_4 с равным объемом раствора SrCl_2 с концентрацией 0,001 моль/л?

$[\Pi_c(1,25 \cdot 10^{-6}) > K_s(3,2 \cdot 10^{-7}),$ осадок образуется]

93. Смешали 2%-ный раствор сульфида калия ($\rho = 1,02$ г/мл) объемом 100 мл и 5%-ный раствор нитрата свинца (II) ($\rho = 1,02$ г/мл) объемом 150 мл. Выпадет ли осадок?

$[\Pi_c(6,86 \cdot 10^{-3}) > K_s(2,5 \cdot 10^{-27}),$ осадок образуется]

94. Какую массу хлорида кальция следует добавить к 10 мл водного раствора с концентрацией сульфата натрия 0,001 моль/л для образования осадка?

$$[m(\text{CaCl}_2) = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ г}]$$

95. Выпадет ли осадок при смешивании 200 мл раствора с концентрацией сульфата цинка 0,02 моль/л с 600 мл раствора с концентрацией сульфида натрия 0,008 моль/л? Ответ подтвердите расчетом.

[осадок выпадет]

96. Во сколько раз растворимость (моль/л) гидроксида железа(II) в воде больше растворимости гидроксида железа(III) при 25 °С?

[в 34 000 раз]

97. Найдите $K_s(\text{PbBr}_2)$ при 25 °С, если растворимость соли при этой температуре равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

$$[K_s = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}]$$

98. С помощью расчетов докажите, что при смешивании насыщенного раствора сульфата кальция с равным объемом раствора с концентрацией хлорида стронция, равной 0,00001 моль/л осадок не образуется. [$\Pi_c < K_s$]

99. Растворимость гидроксида стронция $\text{Sr}(\text{OH})_2$ равна 0,524 г в 100 мл воды. Вычислите для гидроксида стронция: а) молярную растворимость в воде (моль/л); б) константу растворимости (K_s).

$$[s = 0,0431 \text{ моль/л}; K_s = 3,20 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л})^3]$$

100. Напишите выражение константы растворимости и выведите формулу для расчета растворимости малорастворимого электролита CaSO_4 . В насыщенном растворе объемом 1 мл содержится 0,408 мг CaSO_4 . Рассчитайте $K_s(\text{CaSO}_4)$.

$$[K_s(\text{CaSO}_4) = 8,97 \cdot 10^{-6}]$$

101. Константы растворимости AgBrO_3 и Ag_2SO_4 равны соответственно $5,5 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$. Укажите правильное соотношение

между растворимостями этих солей (s , моль/л): а) $s(\text{AgBrO}_3) < s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$; б) $s(\text{AgBrO}_3) \approx s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$; в) $s(\text{AgBrO}_3) > s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$. Ответ подтвердите расчетами.

[а)]

102. В какой последовательности будут выпадать осадки, если к раствору, содержащему ионы Cl^- , I^- , Br^- (концентрации ионов равны) постепенно приливать раствор AgNO_3 ? $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$. Как такой процесс называется? Ответ поясните.

103. Достаточно ли для очистки 10 л сточных вод от ионов ртути (II) (концентрация 10^{-4} моль/л) 100 мл 0,1 М раствора сульфата натрия?

[недостаточно, так как $\Pi_c(\text{HgSO}_4) = 9,9 \cdot 10^{-8} < K_s(\text{HgSO}_4) = 6,8 \cdot 10^{-7}$]

104. Рассчитайте, достигается ли бактерицидное действие иона серебра Ag^+ ($[\text{Ag}^+] = 10^{-9}$ г/л) в насыщенном растворе AgCl ($K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$). [да]

105. Напишите выражения константы растворимости и выведите формулы для расчета растворимости малорастворимых электролитов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Рассчитайте растворимость (в моль/л) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при 25°C ?

$[s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 6,3 \cdot 10^{-6}; s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,86 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}]$

106. Образуется ли осадок хлорида свинца, если к 0,2 М раствору нитрата свинца прибавить равный объем 0,3 М раствора хлорида натрия? Решите задачу с пояснениями.

[осадок образуется]

107. Растворимость CaCO_3 при 35°C равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

$[K_s = 4,76 \cdot 10^{-9}]$

108. Вычислите растворимость CaCO_3 в дистиллированной воде, в 0,01 М растворе Na_2CO_3 и в 0,01 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. $[6,9 \cdot 10^{-5}; 4,76 \cdot 10^{-7}; 4,76 \cdot 10^{-7}]$

109. Для указанных комплексных соединений $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ определите:

- а) заряд внутренней сферы;
- б) степень окисления центрального атома;
- в) координационное число центрального атома;
- г) заряд лигандов и их дентатность.

110. С каким лигандом Zn^{2+} образует более прочное соединение: глицин ($K_{\text{н}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), лизин ($K_{\text{н}} = 2,51 \cdot 10^{-8}$), гистидин ($K_{\text{н}} = 1,32 \cdot 10^{-13}$).

[с гистидином]

111. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центральных атомов в комплексных соединениях и геометрическую конфигурацию комплексных ионов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

112. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и укажите, какой из комплексных ионов является наиболее прочным, пользуясь справочными данными.

113. В аналитической и медицинской практике используется лиганд ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) и его соль Na_2 ЭДТА (трилон Б). С какими катионами: Co^{3+} ($K_{\text{н}} = 2,51 \cdot 10^{-41}$), Mg^{2+} ($K_{\text{н}} = 7,59 \cdot 10^{-10}$), Fe^{2+} ($K_{\text{н}} = 6,31 \cdot 10^{-15}$), Fe^{3+} ($K_{\text{н}} = 5,89 \cdot 10^{-25}$) он образует менее прочное комплексное соединение? Расположите комплексы по убыванию их прочности.

[(1) \rightarrow (4) \rightarrow (3) \rightarrow (2)]

114. $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,4 \cdot 10^{-20}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN .

$[c(\text{Ag}^+) = 7 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л}]$

115. Рассчитайте массу меди, находящуюся в виде ионов в 1,5 л раствора глицината меди с концентрацией 0,008 моль/л при избытке глицина, равном 0,05 моль/л.

$[m(\text{Cu}^{2+}) = 7,83 \cdot 10^{-14} \text{ г}]$

116. Медный купорос имеет формулу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На какие частицы он диссоциирует в водном растворе. Сколько нужно моль BaCl_2 для осаждения сульфат-ионов из 0,1 моль медного купороса?

[0,1 моль BaCl_2]

117. При выветривании медного купороса в первую очередь удаляется вода из внешней координационной сферы. На сколько граммов уменьшится первоначальная навеска 1 моль купороса при выветривании?

[на 18 г]

118. Определите концентрацию продуктов диссоциации комплексной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0,2 М растворе.

$[c(\text{K}^+) = 0,6 \text{ М}; c(\text{Fe}^{3+}) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ М}; c(\text{CN}^-) = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ М}; c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 0,2 \text{ М}]$

119. Растворится ли полностью 0,5 моль $\text{Fe}(\text{CN})_2$ в 1 л 0,1 М раствора KCN с образованием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

[нет]

120. К 500 мл раствора сульфата никеля (II) с концентрацией, равной 0,2 моль/л, добавили избыток аммиака, концентрация которого после завершения реакции установилась равной 0,1 моль/л. Рассчитайте массу никеля, находящегося в виде ионов в этом растворе.

$[m(\text{Ni}^{2+}) = 1,99 \cdot 10^{-3} \text{ г}]$

121. В каком направлении пойдет реакция при 298 К при следующих концентрациях:

Тетраамминникель(II)-ион	\rightleftharpoons	ион никеля	+	аммиак
0,01 моль/л		$1 \cdot 10^{-8}$ моль/л		1 моль/л

Ответ подтвердите расчетом.

[реакция пойдет в обратном направлении]

122. Для комплексных соединений $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ напишите уравнения диссоциации, математическое выражение $K_{\text{н}}$; укажите, какой из комплексных ионов является наиболее прочным. Для решения задачи воспользуйтесь справочными данными.

123. В водном растворе находятся соединения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, H_2O , NH_3 , KI , KCN . Используя справочные данные, определите, какие комплексные соединения будут образовываться в первую очередь? Напишите в молекулярном и ионном видах уравнения реакций, назовите полученные вещества.

124. Определите заряды комплексных частиц и укажите среди них катионы, анионы и неэлектролиты:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$;
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

125. Какой из ионов, Mg^{2+} или Ca^{2+} , полнее связывается ЭДТА при одинаковых условиях? Во сколько раз концентрация одного из ионов будет больше?

$[c(\text{Mg}^{2+}) > c(\text{Ca}^{2+}) \text{ в } 5 \text{ раз}]$

126. Из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает только $\frac{2}{3}$ содержащегося в ней хлора. В растворе не обнаружено ионов кобальта и свободного аммиака. Измерения электрической проводимости раствора показывает, что соль распадается на три иона. Каково координационное строение этого соединения? Напишите уравнение электролитической диссоциации комплексной соли. Определите степень окисления центрального атома и дентатность лиганда.

[степень окисления +3; дентатность 1]

127. Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,01 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащему 1 моль аммиака: а) $1 \cdot 10^{-4}$ моль KBr ; б) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KCl ?

[в обоих случаях осадок не выпадет]

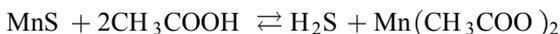
128. В раствор, в котором присутствуют ионы бария, кальция, кобальта (II), добавили ЭДТА. Какие процессы происходят? Объясните суть данного явления. Охарактеризуйте ЭДТА как лиганд.

129. В растворе присутствуют ионы меди (II), цианид-ионы, аммиак. Какие комплексы могут образоваться? Как оценить их прочность? В чем суть происходящих процессов?

130. Почему хлорид серебра растворяется в растворе аммиака, а аммиакат серебра можно разрушить с помощью иодида калия? Ответ подтвердите расчетом константы равновесия.

131. Объясните возможность растворения гидроксида магния, карбоната кальция добавлением соляной кислоты, а оксалата кальция — перманганатом калия. Совмещение каких процессов наблюдается в данных случаях?

132. Вычислите ΔG при 298 К следующего процесса:



при условии, что Π_c равно: а) 0,4; б) 40. Оцените результат.

[а) $\Delta G = -7,16$ кДж/моль; б) $\Delta G = 4,25$ кДж/моль]

133. Можно ли растворить оксалат кальция в растворе иода? Ответ подтвердите расчетом константы равновесия.

[$K = 3,3 \cdot 10^{19}$]

134. Рассчитайте теоретическую осмолярность 5%-ного раствора глюкозы.

[$c_{\text{осм}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 278$ осмоль/л]

135. Можно ли приготовить фосфатный буфер с pH, равной 4,5, если $K(\text{H}_2\text{O}_4^-) = 6,16 \cdot 10^{-8}$? Ответ подтвердите расчетом.

[нельзя]

136. Пользуясь справочными данными K_n и K_s , рассчитайте, при какой концентрации сульфид-ионов начинает выпадать осадок сульфида-меди (II) из раствора с молярной концентрацией $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ равной 0,05 моль/л и содержащего 0,1 моль аммиака в 1 л раствора.

[$1,15 \cdot 10^{-26}$]

137. В медицинской практике применяют раствор с массовой долей хлорида кальция 10% ($\rho = 1,08$ г/мл). Рассчитайте молярную концентрацию хлорида кальция в данном растворе, осмолярность и осмотическое давление при 37 °С. Каким по отношению к плазме крови является этот раствор, если $p_{\text{осм}}(\text{плазмы}) = 740-780$ кПа?

[0,97 М; 2,92 М; 7519 кПа; гипертоническим]

138. Гормон щитовидной железы — тироксин — массой 0,445 г растворили в бензоле массой 10 г. Температура кристаллизации полученного раствора составила 278,2 К. Рассчитайте молярную массу тироксина.

[684 г/моль]

139. Что произойдет с эритроцитами при 37 °С в растворах: а) с массовой долей сахарозы 8% ($\rho = 1,03$ г/мл); б) с массовой долей глюкозы 2% ($\rho = 1,006$ г/мл).

[Гемолиз]

140. Рассчитайте осмотическое давление при 37 °С внутриклеточной жидкости при следующем ионном (ммоль/л): $[\text{Na}^+] = 35$; $[\text{K}^+] = 115$; $[\text{Ca}^{2+}] = 5$; $[\text{Cl}^-] = 25$; $[\text{HCO}_3^-] = 20$; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 100$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 10$.

$[p_{\text{осм}} = 798,6$ кПа]

141. Возможно ли взаимодействие оксалата кальция с бромной водой? Совмещение каких процессов при этом происходит? Рассчитайте общую константу равновесия. Каков аналитический эффект взаимодействия?

$[K_{\text{равн}} = 2,3 \cdot 10^{44}$, осадок растворится, раствор обесцветится]

142. Объясните, почему в качестве рентгеноконтрастного вещества в медицине применяют сульфат бария, а не карбонат бария.

Модуль 4

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ И РЕДОКС-РАВНОВЕСИЯ

ОСНОВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Электрическая подвижность иона	$u, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ $u = \frac{v}{E}$	Средняя скорость направленного движения иона в растворе при напряженности электрического поля 1 В/м
Предельная подвижность иона	$u^0, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Средняя скорость направленного движения иона в бесконечно разбавленном растворе при напряженности электрического поля 1 В/м
Электрическая проводимость	$\omega, \text{См}$ $\omega = 1/R$	Физическая величина, обратная электрическому сопротивлению проводника
Удельная электрическая проводимость	κ (каппа), $\text{См}/\text{м}$ $\kappa = 1/\rho$	Количество электричества, переносимое ионами, содержащимися в растворе, через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 , при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 с
Молярная электрическая проводимость	$\Lambda, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ $\Lambda_c = \kappa/c,$ если c — моль/ м^3 ; $\Lambda_c = \frac{\kappa}{c \cdot 1000},$ если c — моль/л	Электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м при напряженности электрического поля 1 В/м

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Предельная молярная электрическая проводимость иона	$\lambda^\circ, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ $\lambda^\circ = zFu^\circ$	Количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного вида в бесконечно разбавленном растворе через поперечное сечение раствора площадью 1 м ² при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 с
Предельная молярная электрическая проводимость	$\Lambda^\circ, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ $\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$	Молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора ($c \rightarrow 0$)
Двойной электрический слой	ДЭС	Упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на межфазной границе
Электрод (полуэлемент)	M/M^{z+}	Система, состоящая из двух контактирующих разнородных проводников — электронного (металл) и ионного (раствор электролита), на межфазной границе между которыми возникает ДЭС, характеризующийся определенным значением потенциала φ
Электродный потенциал	$\varphi, \text{В}$ $\varphi(M^{z+}/M) =$ $= \varphi^\circ(M^{z+}/M) +$ $+ \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+})$ — уравнение Нернста	Возникает на границе металл-раствор в результате протекающих окислительно-восстановительных реакций на межфазной границе, сопровождаемых переходом катионов металла через нее. Равен ЭДС гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению
Стандартный водородный потенциал	$\varphi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$	Потенциал стандартного водородного электрода, в котором давление газообразного водорода поддерживается 101,3 кПа

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
		(1 атм), активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, $T = 298 \text{ K}$
Потенциал-определяющие ионы	$\text{Kat}^{n+}, \text{An}^{n-}$	Ионы, переход которых через межфазную границу приводит к возникновению на ней двойного электрического слоя
Стандартный электродный потенциал	$\varphi^\circ (\text{M}^{z+} / \text{M}), \text{ В}$	Равен ЭДС гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению, при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л, давлении газов 1 атм и температуре 298 К
Восстановительный (редокс) потенциал	$(\varphi_r) \varphi (\text{Ox/Red}), \text{ В}$ $\varphi (\text{Ox/Red}) = \varphi^\circ (\text{Ox/Red}) + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$ — уравнение Нернста–Петерса	Возникает в системе, состоящей из инертного металла и раствора, содержащего сопряженную окислительно-восстановительную пару. Эта система называется окислительно-восстановительным электродом
Стандартный восстановительный (редокс) потенциал	$(\varphi_r^\circ) \varphi^\circ (\text{Ox/Red}), \text{ В}$	Потенциал окислительно-восстановительного электрода, возникающий на платине при стандартных условиях: $T=298 \text{ K}$, $p=101\,325 \text{ Па}$, активностях окисленной и восстановленной форм в растворе, равных 1 моль/л
Нормальный (формальный) восстановительный (редокс) потенциал	$\varphi^{oi}, \text{ В}$ $\varphi^{oi} = \varphi^\circ - 0,059 \text{ рН}$	Применяется для характеристики окислительно-восстановительных свойств природных сопряженных ОВ-пар, измеряется при 1 М концентрации компонентов и при $\text{рН}=7,0$, $T=298 \text{ K}$
Диффузионный потенциал	$\varphi_{\text{л}} = \frac{u_+^\circ - u_-^\circ}{u_+^\circ + u_-^\circ} \cdot \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_1(X)}{a_2(X)}$	Возникает на границе раздела двух растворов, содержащих один и тот же электролит раз-

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
		личной концентрации, или двух растворов разных электролитов вследствие различия в подвижности их катионов и анионов
Мембранный потенциал, частный случай — протонный потенциал	$\varphi_m = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{нар}(H^+)}{a_{вн}(H^+)} = 2 \cdot 10^{-4} T (pH_{вн} - pH_{нар})$	Возникает между сторонами избирательно проницаемой мембраны, разделяющей два раствора различного состава, в результате направленного перехода ионов через эту мембрану
Потенциал покоя	$\varphi_{пок}$ (от -70 до -90 мВ)	Мембранный потенциал, возникающий между внутренней и наружной сторонами клеточной мембраны, находящейся в невозбужденном состоянии
Потенциал действия	φ_m	Амплитуда колебания (деполяризация и реполяризация) мембранного потенциала, возникающая при возбуждении клетки
Потенциометрия	$ЭДС = f(a(X_i))$	Физико-химический метод анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения ЭДС гальванической цепи, состоящей из электрода сравнения и электрода определения, опущенных в исследуемый раствор
Электрод определения (стеклянный электрод)	$E = \varphi_{x/c} - \varphi_{стекл} = \text{const} + 2 \cdot 10^{-4} T pH$	Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) анализируемых ионов и практически не зависит от содержания других ионов в растворе
Электрод сравнения (хлорсеребряный)	$\varphi_{xc} = \varphi_{xc}^{\circ} - 2 \cdot 10^{-4} T \lg a(Cl^-)$	Электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций

Решение. По справочнику определяем: $\kappa(0,1 \text{ M KCl}) = 1,288 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Определяем константу ячейки:

$$k = \kappa(\text{KCl}) R(\text{KCl}) = 1,288 \cdot 32,55 = 41,924 \text{ м}^{-1}.$$

Определяем κ сыворотки крови:

$$\kappa(\text{сывор. кр.}) = \frac{k}{\kappa(\text{сывор. кр.})} = \frac{41,924}{40,4} = 1,038 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Ответ: $\kappa(\text{сывор. кр.}) = 1,038 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида алюминия в 12%-ном водном растворе ($\rho = 1,109 \text{ г/мл}$), если удельная электрическая проводимость этого раствора равна $0,1041 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Решение. Определяем молярную концентрацию AlCl_3 :

$$c(\text{AlCl}_3) = \frac{\omega\rho \cdot 10}{M}; \quad c(\text{AlCl}_3) = \frac{12 \cdot 1,109 \cdot 10}{133,5} = 0,997 \text{ моль/л}.$$

Определяем молярную электрическую проводимость раствора AlCl_3 по формуле

$$\Lambda(\text{AlCl}_3) = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} = \frac{0,1041 \cdot 100}{0,997 \cdot 1000} = 0,0104 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Ответ: $\Lambda(\text{AlCl}_3) = 0,0104 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

4. 0,759 г КОН растворили в воде и получили 0,80 л раствора. Сопротивление этого раствора в ячейке равно 184 Ом. Константа ячейки равна 80 м^{-1} . Рассчитайте молярную электрическую проводимость раствора КОН.

Решение. Определяем молярную концентрацию КОН в растворе:

$$c(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})V(\text{р-ра})} = \frac{0,759 \text{ г}}{56 \text{ г/моль} \cdot 0,8 \text{ л}} = 0,017 \text{ моль/л}.$$

Определяем удельную электрическую проводимость раствора КОН:

$$\kappa = \frac{K_{\text{ячейки}}}{R(\text{р-ра})} = \frac{80 \text{ м}^{-1}}{R(\text{р-ра})} = 0,43 \text{ См/м}.$$

Рассчитываем молярную электрическую проводимость раствора КОН:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} = \frac{0,43 \text{ См/м}}{0,017 \cdot 1000 \text{ моль/м}^3} = 0,025 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Ответ : $\kappa(\text{KOH}) = 0,025 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$

5. Вычислите предельную молярную электрическую проводимость CaCl_2 в растворе при 25°C .

Решение. Запишем уравнение диссоциации CaCl_2 в бесконечно разбавленном растворе



По закону Кольрауша

$$\Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) = \lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 2\lambda^\circ(\text{Cl}^-),$$

где $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+})$ и $\lambda^\circ(\text{Cl}^-)$ — справочные величины;

$$\Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) = (119,0 + 2 \cdot 76,3) \cdot 10^{-4} = 271,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Ответ : $\Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) = 271,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$

6. Определите pH желудочного сока человека, если молярная электрическая проводимость его при 37°C равна $370 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($370 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), а удельное сопротивление $0,9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Решение. Определяем удельную электрическую проводимость желудочного сока:

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

Молярная концентрация HCl в желудочном соке равна:

$$\Lambda_{\text{жел. сок}} = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} \Rightarrow c(\text{HCl}) = \frac{\kappa}{\Lambda \cdot 1000};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{1,11}{370 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} = 0,003 \text{ моль/л}.$$

Определяем pH желудочного сока по формуле $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Так как соляная кислота — сильный электролит, то $[\text{H}^+] = c(\text{HCl})$ (отличием коэффициента активности γ от единицы можно пренебречь), следовательно, $\text{pH} = -\lg 0,003 = 1,52$.

Ответ : pH желудочного сока равен 1,52.

7. Рассчитайте удельную электрическую проводимость 0,16 М раствора пропионовой кислоты при 25 °С ($K_d(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 1,34 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Определяем степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{K_d/c} = \sqrt{1,34 \cdot 10^{-5}/0,016} = 0,00915.$$

Предельную молярную электрическую проводимость $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ находим по закону Кольрауша:

$$\Lambda^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = \lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-);$$

$$\begin{aligned} \Lambda^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) &= (349,8 + 35,8) \cdot 10^{-4} = \\ &= 385,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Определяем молярную электрическую проводимость раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \Rightarrow \Lambda = \alpha \Lambda^\circ;$$

$$\Lambda = 0,00915 \cdot 385,6 \cdot 10^{-4} = 3,528 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Определяем удельную электрическую проводимость раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$:

$$\Lambda(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \kappa(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) &= \Lambda c \cdot 1000 = 3,528 \cdot 10^{-4} \cdot 0,16 \cdot 1000 = \\ &= 5,65 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\text{Ответ : } \kappa(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 5,65 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

8. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора AgBr равна $11,1 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Найдите константу растворимости соли, если $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\lambda^\circ(\text{Br}^-) = 78,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Внесем поправку на удельную электрическую проводимость воды:

$$\begin{aligned} \kappa(\text{AgBr}) &= \kappa_{\text{р-ра}}(\text{AgBr}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = (11,1 - 2,0) \cdot 10^{-6} = \\ &= 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}; \end{aligned}$$

по закону Кольрауша

$$\begin{aligned} \Lambda^\circ(\text{AgBr}) &= \lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{Br}^-) = (61,9 + 78,4) \cdot 10^{-4} = \\ &= 140,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Определяем молярную концентрацию AgBr в насыщенном растворе. Так как в сильно разбавленных растворах $\Lambda(\text{AgBr}) = \Lambda^\circ(\text{AgBr})$, то

$$s = c(\text{AgBr}) = \frac{\kappa}{\Lambda^\circ \cdot 1000} = \frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{140,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} = 6,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Определяем константу растворимости AgBr . Так как электролит бинарный, то $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = s(\text{AgBr})$;

$$K_s(\text{AgBr}) = s^2 = (6,48 \cdot 10^{-7})^2 = 4,21 \cdot 10^{-13}.$$

Ответ: $K_s(\text{AgBr}) = 4,21 \cdot 10^{-13}$.

9. Раствор 0,001 М уксусной кислоты имеет удельную электрическую проводимость $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$. Рассчитайте pH этого раствора и K_d уксусной кислоты, если известно, что

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 44,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 315 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) = 78,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Решение. Для расчетов необходимо знать $\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})$, а эту величину можно найти, используя следующие справочные данные:

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}^+);$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+);$$

$$\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda^\circ(\text{Na}^+);$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{H}^+);$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 78,1 \cdot 10^{-4} - 44,4 \cdot 10^{-4} + 315 \cdot 10^{-4} = 348,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$, $c(\text{H}^+) = \alpha c$ (уксусная кислота — слабый электролит).

Степень диссоциации найдем по формуле $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^\circ}$; так как $\Lambda_c = \frac{\kappa}{c1000}$, то

$$\alpha = \frac{\kappa}{c1000\Lambda^\circ} = \frac{4,1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 348,7 \cdot 10^{-4}} = 0,12;$$

$$c(\text{H}^+) = 0,12 \cdot 0,001 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg 1,2 \cdot 10^{-4} = 3,92.$$

$K_d(\text{CH}_3\text{COOH})$ можно рассчитать:

а) по закону Оствальда $K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$;

б) по формуле

$$K_d = \frac{\Lambda_c^2 c}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda_c)} = \frac{(4,1 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,001}{348,7 \cdot 10^{-4}(348,7 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-3})} = 1,57 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $\text{pH} = 3,92$; $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,57 \cdot 10^{-5}$.

10. Вычислите константу диссоциации и ионное произведение воды при 10 и при 50 °С, если удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, равна при этих температурах соответственно $2,85 \cdot 10^{-6}$ и $18,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Молярные электрические проводимости ионов H^+ и OH^- рассчитайте по уравнениям, приводимым в справочнике физико-химических величин [8]:

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \cdot [1 + 0,0142 \cdot (T - 25)];$$

$$\lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4} \cdot [1 + 0,0196 \cdot (T - 25)].$$

Решение. 1) При 10 °С:

а) $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \cdot [1 + 0,0142 \cdot (10 - 25)] = 275 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$;

б) $\lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4} \cdot [1 + 0,0196 \cdot (10 - 25)] = 140 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Предельная молярная электрическая проводимость воды равна сумме предельных ионных молярных проводимостей:

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{OH}^-) = (275 + 140) \cdot 10^{-4} = 415 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = \frac{\kappa}{\Lambda^\circ} = \frac{2,85 \cdot 10^{-6}}{415 \cdot 10^{-4}} = 6,87 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{м}^3 = 6,87 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/\text{л};$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (6,87 \cdot 10^{-8})^2 = 4,7 \cdot 10^{-15} \text{ (моль}/\text{л})^2;$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль}/\text{л};$$

$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,7 \cdot 10^{-15} \text{ (моль/л)}^2}{55,5 \text{ (моль/л)}} =$$

$$= 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

2) При 50°C :

$$\text{а) } \lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \cdot [1 + 0,0142 \cdot (50 - 25)] =$$

$$= 474 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\text{б) } \lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4} \cdot [1 + 0,0196 \cdot (50 - 25)] =$$

$$= 295 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\Lambda^\circ = (474 + 295) \cdot 10^{-4} = 769 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = \frac{\kappa}{\Lambda^\circ} = \frac{18,9 \cdot 10^{-6}}{769 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3 = 2,46 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$K_{\text{w}} = (2,46 \cdot 10^{-7})^2 = 6,05 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2;$$

$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{6,05 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2}{55,5 \text{ (моль/л)}} = 1,09 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Ответ: при 10°C $K_{\text{w}} = 4,7 \cdot 10^{-15}$, а при 50°C — $6,05 \cdot 10^{-14}$;
при 10°C $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$, а при 50°C — $1,09 \cdot 10^{-15}$.

11. Рассчитайте потенциал цинкового электрода, опущенного в раствор с концентрацией ZnSO_4 , равной $0,001 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

Решение. Величина потенциала, возникающая на границе металл—раствор, определяется по уравнению Нернста:

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Zn}^{2+}),$$

где $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ — потенциал, возникающий на границе металл—раствор; $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ — стандартный потенциал цинкового электрода (справочная величина), $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$; R — газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; T — температура (К), влияющая на величину электродного потенциала; z — число электронов в электродной реакции $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$ ($z = 2$); F — число Фарадея, $96\,500 \text{ Кл/моль}$; $a(\text{Zn}^{2+})$ — активная концентрация ионов цинка, равная произведению коэффициента активности на аналитическую концентрацию: $\alpha = \gamma c$.

При больших разведениях ($c = 10^{-3}$ и меньше) $\gamma = 1$; $a = c$, следовательно,

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 + \ln \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,001 = -0,852 \text{ В.}$$

Ответ: потенциал цинкового электрода равен $-0,852 \text{ В}$.

12. Рассчитайте величину потенциала окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, если активные концентрации FeCl_3 и FeCl_2 равны соответственно $0,05 \text{ М}$ и $0,85 \text{ М}$; $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Окислительно-восстановительный электрод — это система, состоящая из инертного металла (Pt), погруженного в раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы вещества. Потенциал такого электрода зависит от природы ОВ-пары, температуры, соотношения активностей окисленной и восстановленной форм вещества и рассчитывается по уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})};$$

$\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, табличные данные; $n = 1$, число электронов, участвующих в ОВ-реакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Отсюда

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 + \frac{8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,05}{0,85} = 0,697 \text{ В.}$$

Ответ: потенциал окислительно-восстановительного электрода равен $0,697 \text{ В}$.

13. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе AgBr ($K_s = 5,3 \cdot 10^{-13}$), содержащем, кроме того, $0,1 \text{ моль/л}$ KBr ($T = 25^\circ \text{C}$).

Решение. Запишем уравнение гетерогенного равновесия:



и определяем концентрацию ионов Ag^+ :

$$K_s(\text{AgBr}) = a(\text{Ag}^+)a(\text{Br}^-); a(\text{Br}^-) = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{K_s(\text{AgBr})}{a_{\text{Br}^-}} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л};$$

по уравнению Нернста определяем потенциал серебряного электрода ($\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$ — справочная величина):

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{2,3RT}{1F} \lg a(\text{Ag}^+);$$

$$\frac{2,3RT}{F} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{96500} = 0,059;$$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 + 0,059 \cdot \lg(5,3 \cdot 10^{-12}) = 0,135 \text{ В}.$$

Ответ: $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,135 \text{ В}$.

14. Вычислите потенциал водородного электрода при 298 К, погруженного в раствор, содержащий в 1 л 5,85 г NaCl и 0,1 моль хлороводорода. Расчет произвести с учетом ионной силы раствора.

Решение. Вычисляем ионную силу раствора по формуле:

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2; c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})V(\text{р-ра})} = \frac{5,85 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$I = 1/2(c(\text{H}^+) \cdot 1^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 + c(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2) = \\ = 1/2(0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,2 \text{ моль/л}.$$

По величине ионной силы (см. приложение 9) находим коэффициент активности $\gamma = 0,7$ и определяем активную концентрацию ионов водорода:

$$a(\text{H}^+) = \gamma c(\text{H}^+) = 0,7 \cdot 0,1 = 0,07 \text{ моль/л}.$$

Определяем pH исследуемого раствора: $\text{pH} = -\lg 0,07 = 1,15$.

Потенциал водородного электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 1,15 = -0,068 \text{ В}.$$

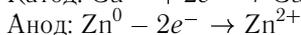
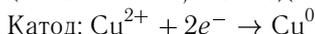
Ответ: $\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,068 \text{ В}$.

15. Составьте схему гальванического элемента из медного и цинкового электродов, погруженных в 1 М растворы солей этих металлов. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Напишите уравнения электродных процессов. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001 М растворы солей

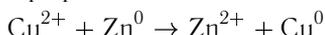
Решение. Запишем табличные значения стандартного электродного потенциала меди и цинка:

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,35 \text{ В}; \quad \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}.$$

Так как $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, то на медном электроде идет процесс восстановления — это катод, а на цинковом — процесс окисления, это анод.



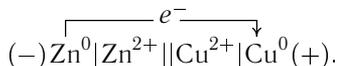
При работе такого элемента протекает реакция



ЭДС медно-цинкового гальванического элемента определим по формуле:

$$E = \varphi^\circ(\text{катода}) - \varphi^\circ(\text{анода}) \Rightarrow E = 0,35 - (-0,76) = 1,11 \text{ В}$$

Схема гальванического элемента:



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

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,35 \text{ В};$$

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{Me}^{z+});$$

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

$$\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,8485 \text{ В};$$

$$E = 0,2615 - (-0,8485) = 1,11 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС не изменится.

16. Вычислите ЭДС цепи при 298 К, состоящей из водородного и хлорсеребряного электродов, опущенных в буферный раствор, содержащий по 0,3 г CH_3COOH и CH_3COONa в 0,5 л. Концентрация электролита в хлорсеребряном электроде сравнения равна 1 моль/л.

Решение. рН буферного раствора определяем по уравнению Гендерсона–Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}; \quad \text{p}K_a = 4,76 \text{ (справочные данные);}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})V(\text{p-ра})} = \frac{0,3 \text{ г}}{60 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,0100 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COONa})}{M(\text{CH}_3\text{COONa})V(\text{p-ра})} = \frac{0,3 \text{ г}}{82 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,0073 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,0100}{0,0073} = 4,62.$$

$E = \varphi_{\text{хс}} - \varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2)$, где $\varphi_{\text{хс}} = 0,238 \text{ В}$ при $c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/л}$ (справочные данные);

$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 4,62 = -0,273 \text{ В};$$

$$E = 0,238 - (-0,273) = 0,511 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС цепи равна 0,511 В.

17. Для измерения pH сока поджелудочной железы была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного (насыщенного) электродов. Измеренная при 30 °С ЭДС составила 707 мВ. Вычислите pH сока поджелудочной железы и приведите схему гальванической цепи.

Решение. По справочнику определяем потенциал каломельного (насыщенного) электрода при 30 °С:

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{(\text{насыщ.})}/\text{Hg}) = 0,241 \text{ В}.$$

Вычисляем потенциал водородного электрода из уравнения

$$E = \varphi_{\text{калом.}} - \varphi_{\text{водор.}},$$

так как потенциал водородного всегда отрицательный и меньше каломельного,

$$\varphi_{\text{водор}} = \varphi_{\text{калом}} - E; \varphi_{\text{калом}} = 0,241 - 0,707 = -0,466 \text{ В}.$$

Из уравнения $\varphi_{\text{водор}} = \varphi^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \lg a^2(\text{H}^+)$ или

$$\varphi_{\text{водор}} = -\frac{2,3RT}{F} \text{pH}; \text{pH} = -\frac{\varphi_{\text{водор}}}{0,06} = -\frac{-0,466}{0,06} = 7,77.$$

Запишем схему гальванической цепи:



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

18. Стеклянный электрод, соединенный в гальваническую цепь с электродом сравнения при 298 К, сначала погрузили в раствор с $\text{pH} = 3,5$, а затем — в исследуемую пробу молока. При этом ЭДС цепи уменьшилась на 0,089 В. pH молока в норме находится в пределах 6,6–6,9. Оцените результат исследования молока, если учесть, что измерительный электрод заряжается отрицательно по отношению к электроду сравнения.

Решение. Потенциал стеклянного электрода в растворе с $\text{pH} = 3,5$ определяется по уравнению

$$\varphi_1 = \varphi^\circ - 0,059 \cdot 3,5;$$

потенциал стеклянного электрода в исследуемой пробе молока определяется по уравнению

$$\varphi_2 = \varphi^\circ - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

По условию задачи $\varphi_2 - \varphi_1 = -0,089$, тогда

$$-0,089 = 0,059 \cdot (3,5 - \text{pH}); \text{pH} = 3,5 + \frac{0,089}{0,059} = 5,01;$$

$5,01 < 6,6$, следовательно, молоко прокисло.

Ответ: pH пробы молока ниже нормы.

19. Рассчитайте величину диффузионного потенциала при 25 °С на границе 0,01 М и 0,1 М растворов HCl , если подвижность ионов H^+ и Cl^- соответственно равны $36,3 \cdot 10^{-8}$ и $7,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Коэффициенты активности ионов H^+ и Cl^- в 0,01 М и 0,1 М растворах HCl соответственно равны 0,905 и 0,795.

Решение. Вычисляем диффузионный потенциал по уравнению Гендерсона:

$$\varphi_{\text{д}} = \frac{u_+^\circ - u_-^\circ}{u_+^\circ + u_-^\circ} \cdot \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2}; \quad a_1(\text{X}) > a_2(\text{X}); \quad a = \gamma c;$$

$$\varphi_{\text{д}} = \frac{(36,3 - 7,9) \cdot 10^{-8}}{(36,3 + 7,9) \cdot 10^{-8}} \cdot 0,059 \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,795}{0,01 \cdot 0,905} = 0,036 \text{ В}.$$

Ответ: $\varphi_{\text{диф}} = 0,036 \text{ В}$.

20. Рассчитайте величину мембранного потенциала при 37 °С клеток поджелудочной железы, проницаемой для ионов Ca^{2+} , если

внутри клеток $a(\text{Ca}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в наружной среде $a(\text{Ca}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Решение. Вычисляем мембранный потенциал по уравнению Нернста:

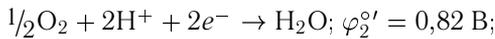
$$\varphi_M = \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{внеш}}(X)}{a_{\text{внутр}}(X)};$$

$$\varphi_M = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot (273 + 37)}{2 \cdot 96500} \lg \frac{5 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-6}} = 0,074 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_M = 0,074 \text{ В.}$

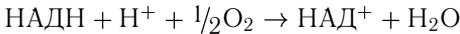
21. Рассчитайте изменение величины энергии Гиббса при движении пары электронов через всю дыхательную цепь.

Решение. Записываем уравнения полуреакций:



$\varphi^{\circ'}$ — формальный потенциал при $\text{pH} = 7,0$; $T = 298 \text{ К}$ (справочные данные).

Суммарная реакция имеет вид



$$E^\circ = \varphi_2^{\circ'} - \varphi_1^{\circ'}; E^\circ = 0,82 - (-0,32) = 1,14 \text{ В.}$$

Определяем ΔG° по формуле

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ,$$

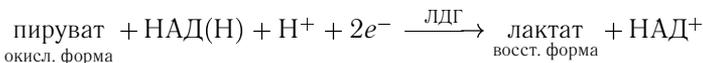
где n — число электронов; F — число Фарадея; E° — ЭДС реакции при с. у.

Подставляя числовые значения, получаем

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot 1,14 = -220,02 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta G^\circ \approx -220 \text{ кДж/моль.}$

22. Фермент лактатдегидрогеназа (ЛДГ) катализирует реакцию:

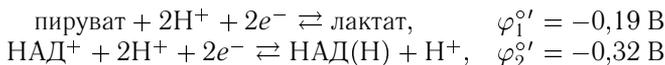


Рассчитайте константу равновесия этой реакции ($T = 298 \text{ К}$), оцените результат.

Решение. Связь между E° и $K_{\text{равн}}$ выражается соотношением

$$-nFE^\circ = 2,303 \cdot RT \lg K_{\text{равн}} \Rightarrow \lg K_{\text{равн}} = \frac{-nFE^\circ}{2,3RT}.$$

Для нахождения E° надо выделить две полуреакции:



($\varphi_1^{\circ'}$ и $\varphi_2^{\circ'}$ справочные данные).

$$E^\circ = \varphi^{\circ'}(\text{ок-ля}) - \varphi^{\circ'}(\text{вос-ля}) = -0,19 - (-0,32) = 0,13 \text{ В}.$$

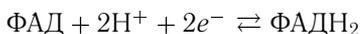
Рассчитаем $K_{\text{равн}}$:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{-2 \cdot 96\,500 \cdot 0,13}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = -4,4; K_{\text{равн}} = 3,98 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $K_{\text{равн}} = 3,98 \cdot 10^{-5}$, равновесие смещено влево ($K_{\text{равн}} \ll 1$).

23. Редокс-потенциал системы ФАД/ФАДН₂ при $T = 298 \text{ К}$ и $\text{pH} = 7,0$ равен $-0,20 \text{ В}$. Как изменится величина потенциала, если pH уменьшить на $0,5$ единицы?

Решение. Запишем полуреакцию:



Редокс-потенциал определяется по уравнению Нернста–Петерса:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{r}} &= \varphi_{\text{r}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]a^2(\text{H}^+)}{[\text{ФАДН}_2]} = \\ &= \varphi_{\text{r}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} + \frac{0,059}{2} \lg a^2(\text{H}^+) = \\ &= \varphi_{\text{r}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \text{ pH}. \end{aligned}$$

При $\text{pH} = 7,0$ формальный потенциал $\varphi_{\text{r}}^{\circ'} = \varphi_{\text{r}}^\circ - 0,059 \cdot 7,0$;

$$\varphi_{\text{r}}(\text{pH}=7) = \varphi_{\text{r}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \cdot 7,0; \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{r}}(\text{pH}=6,5) = \varphi_{\text{r}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \cdot 6,5. \quad (2)$$

Определяем изменение потенциала $\Delta\varphi$:

$$\begin{aligned}\varphi_{r2} - \varphi_{r1} &= \varphi_r^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \cdot 6,5 - \varphi_r^\circ - \\ &- \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} + 0,059 \cdot 7,0 = \\ &= 0,059 \cdot 7,0 - 0,059 \cdot 6,5 = 0,059 \cdot (7,0 - 6,5); \\ \Delta\varphi &= 0,059 \Delta\text{pH} = 0,059 \cdot 0,5 = 0,0295 \text{ В}.\end{aligned}$$

Вычисляем φ_{r2} при $\text{pH} = 6,5$:

$$\varphi_{r2} = \Delta\varphi + \varphi_{r1} = 0,0295 + (-0,20) = -0,17 \text{ В}.$$

Ответ : при $\text{pH} = 6,5$ редокс-потенциал равен $-0,17 \text{ В}$; при понижении pH редокс-потенциал увеличивается.

24. Редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин при 298 К равен $0,055 \text{ В}$. Как изменится редокс-потенциал системы, если 5% гемоглобина будет окислено нитритом натрия?

Решение. По уравнению Нернста – Петерса

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+}/\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}) &= \varphi(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+}/\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}) + \\ &+ \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})}\end{aligned}$$

рассчитаем соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм:

$$\lg \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})} = \frac{\varphi - \varphi^{o'}}{2,3RT/nF} = \frac{0,055 - 0,17}{0,059} = -1,95,$$

где $\varphi^{o'}$ — формальный потенциал;

$$\lg \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})} = 10^{-1,95} = 0,01122 = 1 : 89.$$

Обозначим через x — концентрацию вещества метгемоглобина, тогда концентрация вещества гемоглобина равна $89x$. Окислится вещества гемоглобина $89x \cdot 0,05 = 4,45x$. Подставим эти данные в уравнение и рассчитаем редокс-потенциал при новом соотношении:

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+}/\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}) &= \varphi^\circ(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+}/\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}) + \\ &+ \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+})}{c(\text{Hb} - \text{Fe}^{2+})};\end{aligned}$$

$$\varphi(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+} / \text{Hb} - \text{Fe}^{2+}) = 0,17 + 0,059 \lg \frac{x + 4,45x}{89x - 4,45x} =$$

$$= 0,17 - 0,07 = 0,10 \text{ В.}$$

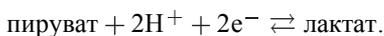
Изменение потенциала будет равно

$$\Delta\varphi(\text{Hb} - \text{Fe}^{3+} / \text{Hb} - \text{Fe}^{2+}) = 0,10 - 0,055 = 0,045 \text{ В.}$$

Ответ : редокс-потенциал системы изменился на 0,045 В.

25. Концентрации лактат- и пируват-ионов равны между собой, $\text{pH} = 7,0$, $T = 298 \text{ К}$. Как изменится редокс-потенциал при окислении 0,1 части лактат-ионов до пируват-ионов?

Решение. Запишем полуреакцию



При условии $[\text{пируват}] = [\text{лактат}]$, $\text{pH} = 7,0$, $T = 298 \text{ К}$, $\varphi_{\text{r}}^{\circ} = \varphi_{\text{r}}^{\circ'} = -0,19 \text{ В}$ (справочные данные).

Если принять, что $[\text{пируват}] = [\text{лактат}] = 1$, то при окислении 0,1 части лактат-ионов до пируват-ионов,

$$[\text{пируват}] = 1 + 0,1 = 1,1, \text{ а } [\text{лактат}] = 1 - 0,1 = 0,9.$$

Редокс-потенциал системы пируват/лактат определяется по уравнению Нернста – Петерса:

$$\varphi_{\text{r}} = -0,19 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1,1}{0,9} = -0,187 \text{ В.}$$

Изменение потенциала $\Delta\varphi_{\text{r}}$ равно:

$$\Delta\varphi_{\text{r}} = -0,187 - (-0,19) = 0,003 \text{ В.}$$

Ответ : При окислении 0,1 части лактат-ионов до пируват-ионов редокс-потенциал изменился на 0,003 В.

26. Массовая доля метгемоглобина (в % к общему гемоглобину) изменяется с возрастом ребенка следующим образом: новорожденные — 6,22%; 1–3 мес. — 2,21%; 1–3 года — 1,13%; 7–14 лет — 1,08%.

Рассчитайте, на сколько изменяется при этом редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин, $T = 310 \text{ К}$.

Решение. Редокс-потенциал рассчитывается по уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi_r = \varphi_r^{\circ'} = + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{мет Hb} - \text{Fe}^{3+}]}{[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]}$$

При $T = 310 \text{ K}$ множитель $\frac{2,3RT}{F} = 0,0615$, $\varphi^{\circ'}$ — формальный потенциал редокс-системы гемоглобин $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при $\text{pH} = 7,0$; $T = 298 \text{ K}$ (справочные данные); $\varphi^{\circ'} = 0,17 \text{ В}$.

Поскольку молярные массы гемоглобина и метгемоглобина равны, то

$$\frac{[\text{метHb} - \text{Fe}^{3+}]}{[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]} = \frac{\omega(\text{метHbFe}^{3+})}{100 - \omega(\text{метHbFe}^{3+})}$$

Изменение редокс-потенциала определяем по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \varphi_{r2} - \varphi_{r1} = \\ &= \left(\varphi_r^{\circ'} + 0,0615 \lg \frac{[\text{метHb} - \text{Fe}^{3+}]}{[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]} \right)_2 - \\ &= \left(\varphi_r^{\circ'} + 0,0615 \lg \frac{[\text{метHb} - \text{Fe}^{3+}]}{[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]} \right)_1 = \\ &= 0,0615 \lg \frac{[\text{метHb} - \text{Fe}^{3+}]/[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]_2}{[\text{метHb} - \text{Fe}^{3+}]/[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]_1} \end{aligned}$$

а) дети 1–3 мес. в сравнении с новорожденными:

$$\Delta\varphi = 0,615 \lg \frac{[\text{мет Hb} - \text{Fe}^{3+}]/[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]}{[\text{мет Hb} - \text{Fe}^{3+}]_{\text{нов}}/[\text{Hb} - \text{Fe}^{2+}]_{\text{нов}}}$$

$$\Delta\varphi = 0,0615 \lg \frac{2,21/97,79}{6,22/93,78} = -0,029 \text{ В};$$

б) дети 1–3 лет в сравнении с новорожденными:

$$\Delta\varphi = 0,0615 \lg \frac{1,13/98,87}{6,22/93,78} = -0,047 \text{ В};$$

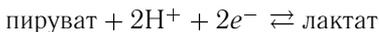
в) дети 7–14 лет в сравнении с новорожденными:

$$\Delta\varphi = 0,0615 \lg \frac{1,08/98,92}{6,22/93,78} = -0,048 \text{ В};$$

Ответ: с возрастом редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин понижается.

27. Концентрация пируват-иона в два раза превышает концентрацию лактат-иона. Рассчитайте редокс-потенциал системы при $pH = 6,5$; $T = 298 \text{ K}$.

Решение. Запишем полуреакцию



По уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi_r = \varphi^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{пируват}]}{[\text{лактат}]} - 0,059 \text{ pH};$$

$$\varphi^\circ - 0,059 \cdot 7 = \varphi^{\circ'}; \varphi^{\circ'} = -0,19 \text{ В (справочные данные);}$$

$$\varphi_r^\circ = -0,19 + 0,059 \cdot 7 = 0,223 \text{ В.}$$

По условию $\frac{[\text{пируват}]}{[\text{лактат}]} = 2$; $pH = 6,5$, тогда

$$\begin{aligned} \varphi_r &= \varphi_r^\circ + \frac{0,059}{2} \lg 2 - 0,059 \cdot 6,5 = \\ &= 0,223 + 0,0295 \cdot 0,3 - 0,383 = -0,15 \text{ В.} \end{aligned}$$

Ответ: $\varphi_r = -0,15 \text{ В}$.

28. Редокс-индикаторы позволяют определить окислительно-восстановительный потенциал веществ непосредственно в биологических тканях, не разрушая их. Определите, будет ли окрашен крезоловый синий ($\varphi_r^{\circ'} = 0,032 \text{ В}$) в биологических системах: а) $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+$ ($\varphi_r^{\circ'} = -0,32 \text{ В}$); б) дегидроаскорбиновая кислота/аскорбиновая кислота ($\varphi_r^{\circ'} = 0,14 \text{ В}$).

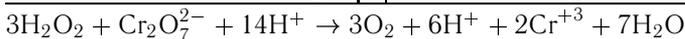
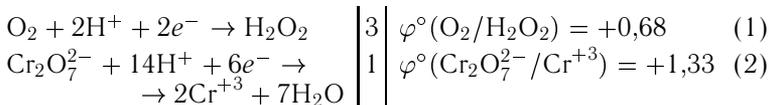
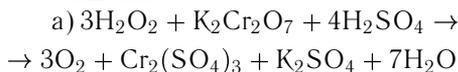
Решение. Так как окрашена окисленная форма крезолового синего, а восстановленная бесцветна, следовательно, биологическая система должна быть окислителем, и ее окислительно-восстановительный потенциал должен быть больше окислительно-восстановительного потенциала редокс-индикатора.

Так как $\varphi_r^{\circ'}(\text{НАД}^+/\text{НАД} + \text{H}^+) < \varphi_r^{\circ'}(\text{инд.})$, а $\varphi_r^{\circ'}(\text{дегидроаск./аск.}) > \varphi_r^{\circ'}(\text{инд.})$, то в системе $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+$ крезоловый синий не будет окрашен, а в системе дегидроаскорбиновая кислота/аскорбиновая кислота будет окрашен.

Ответ: крезоловый синий будет окрашен в системе дегидроаскорбиновая кислота/аскорбиновая кислота.

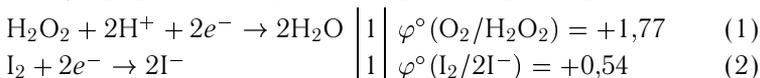
29. Сопоставьте окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода, которые он проявляет при взаимодействии с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и с KI в кислой среде. Какие свойства для него более характерны по отношению к данным реагентам?

Решение.



так как $\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$, следовательно $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — окислитель, а H_2O_2 — восстановитель.

$$\begin{aligned} E_1^\circ &= \varphi^\circ(\text{ок-ля}) - \varphi^\circ(\text{вос-ля}) = \varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \\ & - \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,33 - 0,68 = 0,65 \text{ В} > 0. \end{aligned}$$



так как $\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$, то H_2O_2 — окислитель, а KI — восстановитель.

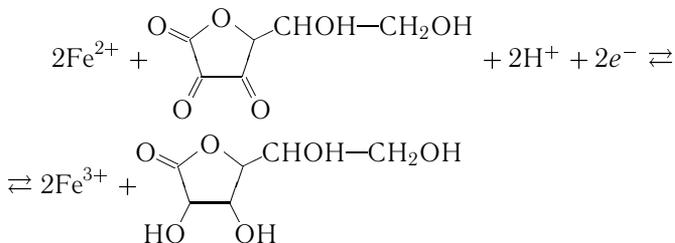
$$\begin{aligned} E_2^\circ &= \varphi^\circ(\text{ок-ля}) - \varphi^\circ(\text{вос-ля}) = \\ &= \varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 1,77 - 0,54 = 1,23 \text{ В} > 0. \end{aligned}$$

Так как $E_2^\circ > E_1^\circ$, то восстановительные свойства для H_2O_2 более характерны.

Ответ: H_2O_2 проявляет ОВ-двойственность, но восстановительные свойства для него более характерны по отношению к данным реагентам.

30. В состав лекарственных препаратов, рекомендуемых для лечения железодефицитной анемии, входят соли железа(II), которые легко окисляются даже на воздухе. Определите с помощью расчетов, может ли добавляемая в состав лекарственных препаратов аскорбиновая кислота препятствовать их окислению, если $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, $\varphi^\circ(\text{дегидроаскорб. к-та}/\text{аскорб. к-та}) = 0,14 \text{ В}$.

Решение.



$\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^{\circ'}(\text{дегидроаскорб. к-та/аскорб. к-та})$, поэтому окислителем является Fe^{3+} , а восстановителем аскорбиновая кислота.

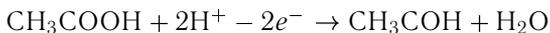
$$E = \varphi^{\circ'}(\text{ок-ля}) - \varphi^{\circ'}(\text{вос-ля}) = 0,77 - 0,14 = 0,63 \text{ В.}$$

Следовательно, реакция протекает справа налево.

Ответ: аскорбиновая кислота препятствует окислению $\text{Fe}(\text{II})$.

31. Рассчитайте потенциал, возникающий на платиновом электроде, погруженном в раствор, содержащий уксусную кислоту и уксусный альдегид. Соотношение окисленной и восстановленной форм составляет 1 : 10. Стандартный потенциал данной ОВ-пары при $\text{pH} = 7$ и $T = 25^\circ\text{C}$ равен $-0,581 \text{ В}$.

Решение. Запишем полуреакцию восстановления окисленной формы:



На платиновом электроде, погруженном в раствор, содержащий сопряженную ОВ-пару, возникает потенциал, величина которого зависит от природы ОВ-пары, соотношения активностей окисленной и восстановленной форм и от температуры. Для учета влияния pH применяется формальный потенциал, который равен

$$\varphi_r^{\circ'} = \varphi_r^\circ - \frac{2,3RT}{nF} \text{pH}; \text{ по условию задачи } \varphi_r^{\circ'} = -0,581 \text{ В.}$$

Величина восстановительного (редокс) потенциала рассчитывается по уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi_r = \varphi^\circ - \frac{2,3RT}{nF} \text{pH} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(\text{ок-ля})}{a(\text{вос-ля})} =$$

$$= \varphi_r^\circ - 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{ок-ля})}{a(\text{вос-ля})} = \varphi_r' + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{ок-ля})}{a(\text{вос-ля})} =$$

$$= -0,581 + 0,0295 \lg 0,1 = -0,61 \text{ В.}$$

Ответ : на платиновом электроде возникнет потенциал равный $-0,61 \text{ В}$.

32. В каком направлении данная ОВР протекает самопроизвольно при с. у.:



Рассчитайте ЭДС этой реакции, если $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$;
 $\varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,22 \text{ В}$.

Решение. Окисленная форма ОВ-пары ($\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$), имеющей большее положительное значение потенциала, является окислителем, а восстановленная форма ОВ-пары ($\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), имеющей меньшее значение потенциала — восстановителем. Следовательно, Cl_2 — окислитель, а SO_3^{2-} — восстановитель. При с. у. самопроизвольно идет реакция



ЭДС реакции

$$E = \varphi(\text{ок-ля}) - \varphi(\text{вос-ля}) = 1,36 - 0,22 = 1,14 \text{ В} > 0.$$

Ответ : ОВР протекает самопроизвольно при с. у. справа налево, $E_{\text{р-ции}} = 1,14 \text{ В}$.

33. Вычислите окислительно-восстановительный (редокс) потенциал для системы $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, если $\varphi^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,81 \text{ В}$;
 $a(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $a(\text{Co}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $T = 298 \text{ К}$.

Решение. По уравнению Нернста – Петерса:

$$\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Co}^{3+})}{a(\text{Co}^{2+})} =$$

$$= 1,81 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{1 \cdot 9650} \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1,869 \text{ В.}$$

Ответ : $\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,869 \text{ В}$.

34. Определите, какая из реакций пойдет в первую очередь при добавлении Cl_2 к смеси KBr и KI , если $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,08 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$.

Решение.



$$E_1 = \varphi^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) - \varphi^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,36 - 1,08 = +0,28 \text{ В};$$

$$E_2 = \varphi^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) - \varphi^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 1,36 - 0,54 = +0,82 \text{ В}.$$

Ответ : так как $E_2 > E_1$, в первую очередь пойдет реакция (2).

35. Как происходит электрохимическая коррозия в месте контакта стального и золотого протезов в слабокислой слюне, содержащей растворенный кислород.

Решение. При электрохимической коррозии реакция взаимодействия металла с раствором электролита разделяется на две стадии.

1. Анодный процесс — окисление атомов металла и переход образующихся ионов в раствор: $\text{Me} - ne^- = \text{Me}^{n+}$. Роль анода выполняет более активный металл.

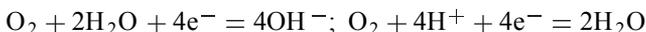
2. Катодный процесс — восстановление окислителя.

В водных растворах, не содержащих других окислителей, кроме ионов водорода и молекул растворенного в воде кислорода, на катоде восстанавливаются только эти частицы.

Процесс восстановления водорода называется водородной деполяризацией :



Процесс восстановления кислорода — кислородной деполяризацией :



Роль катода всегда выполняет менее активный металл или примесные включения.

Коррозия с водородной деполяризацией возможна в условиях, когда потенциал корродирующего металла более отрицателен по

сравнению с потенциалом водородного электрода при таких же условиях ($\varphi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$).

Этому виду коррозии подвергаются металлы в растворах кислот ($\text{pH} < 7$) и некоторые металлы с низкими потенциалами (до кадмия) в нейтральных средах, так как в нейтральной среде потенциал водородного электрода равен $\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,414 \text{ В}$.

Металлы, имеющие положительные потенциалы (Cu, Ag, Hg, Pd), более устойчивы к коррозии.

Если потенциалы металлов $0 < \varphi^\circ < +0,82 \text{ В}$, то они могут корродировать только с участием кислорода. Потенциалы кислородного электрода имеют следующие значения:

$$\varphi^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-) = +0,401 \text{ В};$$

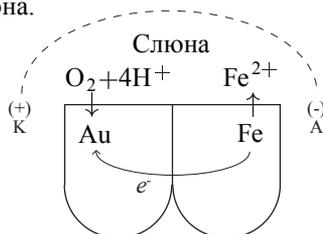
$$\varphi^\circ(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ В};$$

$$\varphi(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O})_{\text{pH}=6} = +1,23 - 0,059 \cdot 6 = +0,875 \text{ В};$$

$$\varphi(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O})_{\text{pH}=7,34} = +0,82 \text{ В}.$$

Наиболее устойчивы благородные металлы (Au, Pt), у которых $\varphi^\circ > +0,82 \text{ В}$. Их коррозия происходит только в кислых растворах, содержащих растворенный кислород.

Представим себе челюсть, имеющую два зубных протеза из стали и золота, контактирующие с влажными деснами. Электролитом служит слюна.



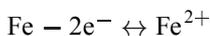
Из значений стандартных потенциалов полуэлементов

$$\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,498 \text{ В};$$

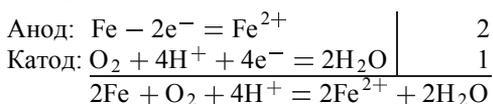
$$\varphi(\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O})_{\text{pH}=6} = +0,875 \text{ В},$$

следует, что при контакте металлов возникает гальваническая пара: (-) Fe | слюна (O_2, H^+) | Au (+)

В этой паре железо имеет более отрицательный потенциал, чем золото, поэтому электроны с железа переходят на золото. Это приводит к нарушению равновесия



в сторону выхода ионов железа из металла в раствор. Таким образом, более отрицательный электрод гальванического элемента растворяется, т. е. разрушается, корродирует. Железо в рассматриваемом гальваническом элементе выполняет роль анода, а золото — роль катода. Электроны, пришедшие с железа на золото, принимаются молекулами кислорода слюны. Рассмотрим процессы, протекающие в гальваническом элементе:



В результате протекания в гальваническом элементе реакций возникает ЭДС, которая может достигать значительной величины:

$$E = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода}) = +0,875 - (-0,44) = +1,315 \text{ В.}$$

Таким образом, при электрохимической коррозии происходят те же процессы, что и при работе гальванического элемента. Отличие состоит в том, что нет внешней цепи, поэтому электроны не выходят из металла, движутся внутри него, т.е. коррозионный элемент является короткозамкнутым.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Объясните причины различия предельных подвижностей ионов K^+ и Br^- , Li^+ и F^- , Mg^{2+} и Ca^{2+} , Li^+ и H^+ , OH^- и Cl^- .

2. Сравните подвижность ионов K^+ в растворах, содержащих в 1 л H_2O : а) 1 моль KCl ; б) 1 моль KCl и 1 моль Na_2SO_4 .

3. Электрические подвижности ионов K^+ и OH^- при бесконечном разведении равны соответственно $7,62 \cdot 10^{-8}$ и $20,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 298 К. Рассчитайте молярную электрическую проводимость гидроксида калия при бесконечном разведении.

$$[\Lambda^\circ(\text{KOH}) = 2,81 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}]$$

4. Сопротивление желудочного сока, измеренное в ячейке с константой 50 м^{-1} , оказалось равным $45,0 \text{ Ом}$. Нормальной, пониженной или повышенной является кислотность желудочного сока, если в норме $\kappa(\text{жел. сока}) = (1,0 \div 1,2) \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.
[$\kappa(\text{жел. сока}) = 1,11 \text{ См/м}$, кислотность в норме]

5. Вычислите предельную молярную электрическую проводимость бензойной кислоты, если предельная молярная электрическая проводимость электролитов NaBr , HBr и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ соответственно равны: $128,5 \cdot 10^{-4}$, $428,2 \cdot 10^{-4}$ и $82,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
[$\Lambda^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 382,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$]

6. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора CdC_2O_4 при 20°C равна $1,415 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте константу растворимости этой соли в воде, если $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а $\Lambda^\circ(\text{CdC}_2\text{O}_4) = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
[$K_s = 1,51 \cdot 10^{-8}$]

7. Определите относительное изменение концентрации минеральных солей в моче при заболевании почек, если удельная электрическая проводимость мочи человека изменяется от $1,08 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,12 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а соотношение молярных электрических проводимостей $\Lambda_1/\Lambda_2 = 0,6$.
[$c_1/c_2 = 1,607$]

8. Рассчитайте удельную электрическую проводимость в $0,01 \text{ М}$ растворе HCl , если абсолютные скорости H^+ и Cl^- равны $32,4 \cdot 10^{-8}$ и $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.
[$\kappa = 0,378 \text{ См/м}$]

9. Вычислите константу растворимости лекарственного вещества — дигидрохлорида декамина (условная формула $\text{R}_3\text{N}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$) при 25°C , если предельная молярная электрическая проводимость его равна $2,209 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, удельная электрическая проводимость его насыщенного раствора равна $2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а воды, используемой для приготовления раствора, равна $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.
[$K_s = 2,96 \cdot 10^{-18}$]

10. Молярная электрическая проводимость раствора муравьиной кислоты при 25°C и разведении 1024 л/моль равна

$143,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении — $406,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите константу ионизации кислоты и рН раствора.

$$[\text{pH} = 3,47; K_{\text{д}} = 1,89 \cdot 10^{-4}]$$

11. Сопротивления двух образцов деионизованной воды, находящейся в равновесии с воздухом, равны 50 и 200 кОм. Измерения проводились на кондуктометре с постоянной ячейки, равной $0,2 \text{ см}^{-1}$. Вычислите диапазон значений удельной электрической проводимости «равновесной» воды.

$$[\kappa_1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}; \kappa_2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}]$$

12. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида бария в 10%-ном водном растворе ($\rho = 1,092 \text{ г/мл}$). Удельная электрическая проводимость этого раствора равна $0,0073 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

$$[\Lambda_{\text{с}}(\text{BaCl}_2) = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}]$$

13. Вычислите предельную молярную электрическую проводимость соляной кислоты при 298 К и кажущуюся степень электролитической диссоциации, если молярная электрическая проводимость этого раствора равна $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$[\Delta^{\circ}(\text{HCl}) = 424 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \alpha = 0,75]$$

14. Удельная электрическая проводимость водного раствора с концентрацией аммиака 0,01 моль/л при 25°C равна $1,02 \times 10^{-2} \text{ См/м}$, а при концентрации аммиака 0,022 моль/л — $1,5 \times 10^{-2} \text{ См/м}$. Вычислите для указанных растворов степень ионизации аммиака. Подчиняются ли результаты закону разведения Оствальда?

$[\alpha_1 = 3,7 \cdot 10^{-6}; \alpha_2 = 2,5 \cdot 10^{-6}$. С увеличением концентрации раствора, степень диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по закону Оствальда уменьшается]

15. Вычислите степень и константу диссоциации масляной кислоты, если удельная электрическая проводимость раствора масляной кислоты с концентрацией 0,0156 моль/л равна $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

$$[\alpha(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 0,0316; K_{\text{д}}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 1,61 \cdot 10^{-5}]$$

16. Вычислите $K_d(\text{H}_2\text{O})$ и K_w при 37°C , если удельную электрическую проводимость предельно чистой воды принять равной при этих условиях $10,2 \cdot 10^{-6}$ См/м, а предельные молярные электрические проводимости ионов H^+ и OH^- рассчитывать по уравнениям:

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + 0,0142 \cdot (37 - 25));$$

$$\lambda^\circ(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + 0,0196 \cdot (37 - 25)).$$

$$[K_w = 2,43 \cdot 10^{-14}; K_d(\text{H}_2\text{O}) = 4,4 \cdot 10^{-16}]$$

17. Удельная электрическая проводимость раствора, в 1,5 л которого находится 4,43 г хлоруксусной кислоты, равна $2,41 \times 10^{-3}$ См/см. Определите степень и константу диссоциации хлоруксусной кислоты в данном растворе.

$$[\alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 0,198; K_d(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1,53 \cdot 10^{-3}]$$

18. Определите величину потенциала серебряного электрода в 0,1 М растворе AgNO_3 , если $\gamma(\text{Ag}^+) = 0,734$, $T = 298$ К.

$$[\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,733 \text{ В}]$$

19. Дан электрод $\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$; $c(\text{SnCl}_4) = 0,01$ М; $c(\text{SnCl}_2) = 0,001$ М, $T = 298$ К. Принять коэффициент активности γ равным 1. Определите тип электрода и его потенциал.

$$[\text{ОВ-электрод}; \varphi(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,179 \text{ В}]$$

20. Потенциал медного электрода, помещенного в раствор его соли, составил $+0,32$ В, $T = 298$ К. Вычислите активность ионов Cu^{2+} .

$$[a(\text{Cu}^{2+}) = 0,096 \text{ моль/л}]$$

21. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил $-1,2$ В. Вычислите активность ионов Mn^{2+} при $T = 298$ К.

$$[a(\text{Mn}^{2+}) = 0,194 \text{ моль/л}]$$

22. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента, в котором активности ионов Ag^+ и Cd^{2+} соответственно равны 0,1 и 0,005 моль/л. Напишите уравнения реакции, протекающей при работе данного гальванического элемента, вычислите

изменение энергии Гиббса и составьте схему гальванического элемента, $T = 298 \text{ K}$.

$$[E = 1,21 \text{ В}; \Delta G = -233,7 \text{ кДж/моль}]$$

23. Вычислите активность ионов водорода в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен -82 мВ , $T = 298 \text{ K}$.
[$a(\text{H}^+) = 0,04 \text{ моль/л}$]

24. Для определения pH желчи (из желчного пузыря) была составлена цепь из водородного и хлорсеребряного электродов, ЭДС которой оказалась равной $0,577 \text{ В}$ при $T = 298 \text{ K}$. Концентрация электролита в электроде сравнения равна 1 моль/л . Определите pH пузырной желчи.

$$[\text{pH}(\text{желчи}) = 5,75, \text{ что соответствует норме}]$$

25. Вычислите потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор AgI ($K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$), $T = 298 \text{ K}$.
[$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,33 \text{ В}$]

26. Для измерения pH слезной жидкости составили гальваническую цепь из водородного и каломельного электродов, ЭДС которой оказалась равной $0,764 \text{ В}$ при $T = 298 \text{ K}$ концентрация электролита в электроде сравнения равна $0,1 \text{ моль/л}$. Определите pH и концентрацию ионов водорода в слезной жидкости.

$$[\text{pH} = 7,24; a(\text{H}^+) = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}]$$

27. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в растворы ацетата натрия и хлорида аммония с концентрациями по $1,0 \text{ моль/л}$. Вычислите ЭДС цепи при 298 K .

$$[E = 0,280 \text{ В}]$$

28. Вычислите диффузионный потенциал, возникающий на границе $0,01 \text{ М}$ и $0,001 \text{ М}$ растворов KBr при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, если $u(\text{K}^+) = 7,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $u^\circ(\text{Br}^-) = 8,12 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

$$[\varphi_{\text{д}} = -0,0018 \text{ В}]$$

29. Определите значение мембранного потенциала при $37 \text{ }^\circ\text{C}$, если концентрация ионов K^+ внутри клетки в 20 раз больше, чем снаружи.

$$[\varphi_{\text{м}} = 0,08 \text{ В}]$$

30. Вычислите теоретическое значение редокс-потенциала для системы, содержащей по 10 мл растворов гексацианоферрата (III) калия и гексацианоферрата (II) калия с концентрациями 0,01 и 0,05 моль/л, $T = 298 \text{ K}$.

$$[\varphi_r = 0,315 \text{ В}]$$

31. В растворе концентрация гексацианохромат (III)-ионов в три раза превышает концентрацию гексацианохромат (II)-иона. Чему равен редокс-потенциал этой системы? $T = 298 \text{ K}$.

$$[\varphi_r = -1,25 \text{ В}]$$

32. Бромная вода — часто используемый в лабораторной практике реактив. Какие из перечисленных ниже ионов можно окислить бромной водой: а) золото (I); б) олово (II); в) кобальт (II); г) медь (II). Ответ подтвердите расчетом, сделанным для стандартного состояния.

[бромной водой можно окислить ионы олова (II) и кобальта (II)]

33. Будет ли протекать окисление нитрит-иона перманганатом калия при $T = 298 \text{ K}$ и $\text{pH} = 6,0$, если $c(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_2^-) = c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}$?

$[E = 0,456 \text{ В, т. е. } E > 0, \text{ реакция протекает самопроизвольно}]$

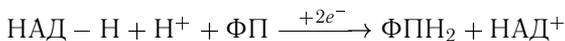
34. Концентрации ацетат- и пируват-ионов в системе равны между собой. Чему станет равным редокс-потенциал этой биологической редокс-системы при $\text{pH} = 6$ и $\text{pH} = 8$? $T = 298 \text{ K}$.

[при $\text{pH} = 6 \varphi_r = -0,64 \text{ В}$; при $\text{pH} = 8 \varphi_r = -0,76 \text{ В}$]

35. Для системы $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+$ формальный редокс-потенциал равен $-0,320 \text{ В}$. Вычислите редокс-потенциал при восстановлении 15% НАД^+ , $T = 298 \text{ K}$.

$$[\varphi_r = -0,324 \text{ В}]$$

36. В ходе биологического окисления протекает следующая реакция



Редокс-потенциал пары $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+$ равен $-0,32 \text{ В}$ при $\text{pH} = 7,0$, а пары $\text{ФП}/\text{ФПН}_2$ равен $-0,060 \text{ В}$, $T = 298 \text{ K}$. Найдите

величину $\Delta G_{p-цнн}$ реакции и укажите, на что расходуется выделяемая энергия.

[$\Delta G = -50,2$ кДж, выделяемая энергия в митохондриях расходуется на синтез АТФ]

37. Рассчитайте количество вещества цитохрома c_1 в окисленной форме, которое может образоваться из соответствующей восстановленной формы за счет энергии, освобождаемой при окислении глюкозы в количестве 1 моль при с. у.

[$\nu = 0,14$ моль]

38. ЭДС элемента Pt, H_2/NH_4OH , $NH_4Cl || KCl, AgCl/Ag$ равна 0,746 В при 25 °С. Определите рН и соотношение концентраций компонентов, входящих в состав аммиачной буферной системы. $\varphi_{xc} = 0,201$ В, $pK(NH_4OH) = 4,76$.

[рН(буфера) = 9,24; соотношение концентраций компонентов буферной системы равно 1]

39. Рассчитайте потенциал водородного электрода при 25 °С в буферном растворе, приготовленном из 500 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 и 350 мл 0,05 М раствора NaH_2PO_4 ; $pK(H_2PO_4^-) = 7,2$. [$\varphi(2H^+/H_2) = -0,452$ В]

40. Сравните окислительную способность озона и кислорода по отношению к нейтральному водному раствору иодида калия. Ответ подтвердите расчетами.

[ионы I^- окисляются озоном, но не окисляются кислородом]

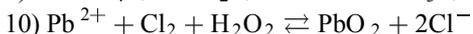
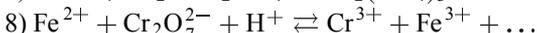
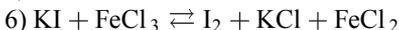
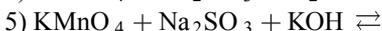
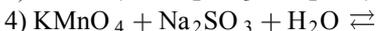
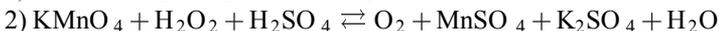
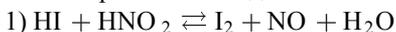
41. Содержащиеся в растениях нитраты могут восстанавливаться в нитриты и реагировать в желудке с входящими в состав пищевых продуктов вторичными аминами с образованием сильных канцерогенов — нитрозаминов. Определите, могут ли *in vivo* нитрат-анионы восстанавливаться аскорбиновой кислотой с образованием нитрит-анионов.

[аскорбиновая кислота восстанавливает нитрат-ионы с образованием нитрит-анионов]

42. Редокс-потенциал системы НАДФ⁺/НАДФН при 298 К и рН = 7 равен -0,3 В. Как надо изменить рН, чтобы редокс-потенциал стал численно равным формальному редокс-потенциалу этой системы $\varphi^{o'} = -0,324$ В?

[рН = 7,41]

43. Обоснуйте возможность протекания следующих реакций в с. у., используя табличные данные. Подберите коэффициенты ионно-электронным методом:



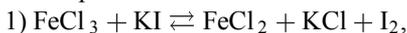
44. Определите, можно ли окислить медь концентрированным и разбавленным растворами азотной кислоты, если $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,8 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ В}$? Ответ поясните, напишите уравнения реакций, укажите протекающие на электродах процессы, рассчитайте значение ЭДС.

[окислить можно и концентрированным и разбавленным растворами азотной кислоты]

45. Можно ли совмещать в ротовой полости протезы, приготовленные из нержавеющей стали и золота? Составьте схему гальванического элемента и покажите его работу в нейтральной слюне, обогащенной кислородом. Рассчитайте ЭДС ($\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,498 \text{ В}$).
[E = 0,841 В]

46. Рассмотрите коррозионные свойства твзубных протезов, изготовленных из сплава Pd с Ag, в слюне с pH = 6, содержащей растворенный кислород. Рассчитайте ЭДС ($\varphi^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0,99 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}$).
[E = 0,075 В]

47. Определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать реакции. Ответ поясните. Рассчитайте значение ЭДС:



если $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$;

- 2) $\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$,
 если $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$;
- 3) $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$,
 если $\varphi^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$;
- 4) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Br}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 10\text{Br}^- + 16\text{H}^+$,
 если $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,06 \text{ В}$;
- 5) $\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^-$,
 если $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0,83 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$;
- 6) $\text{PbO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
 если $\varphi^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = +1,68 \text{ В}$;
- 7) $\text{KF} + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{F}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{KCl}$,
 если $\varphi^\circ(\text{F}_2/2\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$;
- 8) $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NaNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
 если $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0,83 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$.

48. Мембранный потенциал нервной клетки составил -80 мВ при 310 К . Концентрация ионов калия внутри клетки составила 150 ммоль/л . Чему равна концентрация ионов калия во внеклеточной жидкости?
 [$7,5 \text{ ммоль/л}$]

49. Можно ли ионы NO_2^- восстановить ионами Vg^- ? Ответ подтвердите расчетами.
 [нельзя]

50. Определите, какая из реакций пойдет в первую очередь в кислой среде при добавлении KMnO_4 к смеси Na_2SO_3 и NaNO_2 . Ответ подтвердите расчетами.
 [с Na_2SO_3]

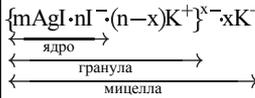
Модуль 5

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ВМС И ИХ РАСТВОРЫ

ОСНОВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ, КОЛЛОИДНЫХ И РАСТВОРОВ ВМС

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Свободная поверхностная энергия	G_s , Дж $G_s = \sigma S$ $G_s \rightarrow \min$	Термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз
Удельная свободная поверхностная энергия или поверхностное натяжение	σ , Дж/м ²	Удельная свободная поверхностная энергия, характеризующая энергию межфазного взаимодействия единицы площади поверхности раздела фаз
Поверхностное натяжение жидкости	$\sigma_{ж} = \sigma_0 \frac{n_0}{n_{ж}}$, $\sigma_{ж} = \sigma_0 \frac{m_{ж} n_0}{m_0 n_{ж}}$, $\sigma_{ж} = \sigma_0 \frac{\rho_{ж} n_0}{\rho_0 n_{ж}}$, где σ_0 — поверхностное натяжение воды; n_0 — число капель воды; $n_{ж}$ — число капель жидкости; m_0 — масса воды; $m_{ж}$ — масса жидкости; ρ_0 — плотность воды; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости	Поверхностное натяжение жидкости — другое название удельной свободной поверхностной энергии. Приведенные формулы используются для расчета поверхностного натяжения статистическим методом

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Работа адгезии	$W_a = \sigma_{ж/г}(1 + \cos \theta)$, Дж/м ²	Работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы
Работа когезии	$W_c = 2\sigma$, Дж/м ²	Энергия, которую нужно затратить на разрыв сил сцепления между молекулами данной фазы
Абсолютная адсорбция (удельная)	$\Gamma = \frac{n}{A}$, моль/м ² $\Gamma = \frac{n}{m}$, моль/г или в другой форме $\Gamma = \frac{X}{m}$, моль/г, где X — другой вариант обозначения количества вещества	Равновесное количество поглощаемого вещества, приходящееся на единицу поверхности раздела фаз или на единицу массы твердого адсорбента
Относительная адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз (уравнение Гиббса)	$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$	Величина, аналогичная абсолютной адсорбции, отражает зависимость между поверхностной концентрацией адсорбируемого вещества и его концентрацией в объеме раствора
Поверхностная активность	$g = -d\sigma/dc _{c \rightarrow 0}$, $g = -\Delta\sigma/\Delta c _{c \rightarrow 0}$, Дж · м/моль или гиббс	Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя
Изотермы адсорбции	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{a + c}$, (1) где Γ — величина адсорбции; Γ_{∞} — предельная адсорбция; c — равновесная концентрация адсорбата; a — константа адсорбционного равновесия; $\Gamma = kc^{1/n}$, (2) если $n > 1$, $\Gamma = kc^n$, если $n < 1$, где k и n — эм-	Зависимости между величиной адсорбции и концентрацией раствора при достижении адсорбционного равновесия в условиях постоянной температуры, выражаются уравнениями Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2). При адсорбции газов и паров вместо концентрации (c) в уравнениях используется парциальное давление газа или пара (p)

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
	пирические константы Фрейндлиха	
Адсорбция из раствора на твердом адсорбенте	$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}}) \cdot V(p\text{-ра})}{m}$, моль/г	Количество вещества адсорбированного данной массой адсорбента
Степень адсорбции	$h = \frac{c_0 - c_{\text{равн}}}{c_0} \cdot 100\%$	Показывает, какая часть вещества подверглась адсорбции
Правило Дюкло–Траубе	$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,0 - 3,5$	Поверхностная активность ПАВ в гомологическом ряду возрастает при обычных условиях в 3,0–3,5 раза при удлинении углеводородного радикала на одну группу—CH ₂ ⁻
Мицелла лиофобной системы	$\left\{ mAgI \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+ \right\}^{-x} \cdot xK^+$ 	Гетерогенная микросистема, которая состоит из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного сольватированными ионами стабилизатора
Межфазный потенциал	$\varphi_{\text{мф}}$	Потенциал ДЭС на границе раздела между твердой и жидкой фазами в мицелле
Электрокинетический потенциал	ξ -потенциал (дзета-потенциал)	Потенциал на границе скольжения между адсорбционной и диффузионной частями ДЭС мицеллы
Порог коагуляции	$c_{\text{пк}} = \frac{c(\text{эл-та})V(\text{эл-та})}{V(\text{кол. р-ра}) + V(\text{эл-та})}$, где $c(\text{эл-та})$ — исходная концентрация раствора электролита; $V(\text{эл-та})$ — объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору; $V(\text{кол. р-ра})$ — объем коллоидного раствора	Минимальное количество электролита, вызывающее явную коагуляцию коллоидного раствора

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Правило Шульце–Гарди	$c_{\text{пк}} \sim \frac{1}{z^6}; \gamma = \frac{1}{c_{\text{пк}}};$ $\gamma \sim z^6,$ <p>где z — заряд коагулирующего иона; γ — коагулирующая способность электролита</p>	Коагуляцию вызывают ионы, имеющие заряд, противоположный заряду гранулы коллоидной частицы; коагулирующее действие ионов-коагулянтов возрастает с увеличением их заряда
Вязкость раствора	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$	Свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при различных видах деформации
Набухание ВМС	$a = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%,$ $a = \frac{V - V_0}{V_0} 100\%,$ <p>где m_0 — начальная масса; V_0 — начальный объем образца ВМС; m, V — масса и объем набухшего образца ВМС</p>	Процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождаемый увеличением объема и массы образца, количественно характеризуется степенью набухания (a)
Осмотическое давление растворов ВМС	<p>Уравнение Галлера</p> $p_{\text{осм}} = \frac{cRT}{M} + \beta c^2,$ <p>где c — массовая концентрация ВМС в растворе (г/л, кг /м³); M — средняя молярная масса ВМС; β — коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекул</p>	Экспериментально определенное осмотическое давление для раствора ВМС заданной концентрации значительно превышает вычисленное по закону Вант-Гоффа, что связано с размером и гибкостью цепей макромолекул, которые ведут себя в растворе как несколько более коротких молекул
Относительная вязкость	$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}$	Отношение вязкости раствора ВМС к вязкости растворителя
Удельная вязкость	$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$	Показывает, насколько увеличилась вязкость раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
Приведенная вязкость	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}$	Отношение удельной вязкости к концентрации раствора ВМС
Характеристическая вязкость	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$	Определяется по графику зависимости $\eta_{пр}-c$ экстраполяцией на $c = 0$
Онкотическое давление крови	$\pi_{онк},$ (2,5–4,0 кПа в норме)	Осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биологических жидкостях организма
Изоэлектрическая точка ВМС	pI	Значение pH, при котором молекула ВМС имеет суммарный заряд, равный 0, и поэтому при электрофорезе не движется ни к аноду, ни к катоду
Уравнение Марка–Хаувинка	$[\eta] = k\bar{M}^\alpha$ $\lg[\eta] = \lg k + \alpha \lg \bar{M},$ $\lg \bar{M} = (\lg[\eta] - \lg k)/\alpha,$ где \bar{M} — средняя молекулярная масса ВМС; k — коэффициент постоянный для растворов ВМС одного гомологического ряда в данном растворителе; α — коэффициент, характеризующий гибкость цепей макромолекул в растворе и их форму в зависимости от конформации	Устанавливает связь между характеристической вязкостью и молекулярной массой ВМС
Уравнение мембранного равновесия Доннана	$[Kt^+]_{внутр}[An^-]_{внутр} = [Kt^+]_{внеш}[An^-]_{внеш}.$ Если объемы растворов снаружи и внутри клетки одинаковы, то количество низкомолекулярного электролита, пере-	Характеризует равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида ионов, присутствующих в системе (в клетках роль таких непроницающих ионов выполняют ионы белков)

Параметр	Обозначение, единица	Смысловое значение
	<p>шедшего в клетку извне, рассчитывается по уравнению $x(Kt^+) = \frac{c^2(Kt^+)_{нар}}{c(Kt^+)_{внутр} + 2c(Kt^+)_{нар}}$,</p> <p>где $c(Kt^+)$ — исходные концентрации низкомолекулярного катиона</p>	

Задачи с решениями

1. Вычислите поверхностное натяжение толуола при 50°C , если при медленном выпуске его из сталагмометра масса 38 капель составила 1,486 г. При выпуске из того же сталагмометра воды при той же температуре масса 25 капель ее оказалась равной 2,657 г. Поверхностное натяжение воды при 50°C равно $76,91 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Решение. Для определения поверхностного натяжения толуола сталагмометрическим методом воспользуемся формулой

$$\sigma(\text{толуол}) = \sigma(\text{H}_2\text{O}) \frac{m(\text{толуол})n(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})n_{\text{тол.}}},$$

где $\sigma(\text{толуол})$ и $\sigma(\text{H}_2\text{O})$ — поверхностное натяжение толуола и воды; $m(\text{толуол})$ и $m(\text{H}_2\text{O})$ — массы капель толуола и воды; $n(\text{толуол})$ и $n(\text{H}_2\text{O})$ — число капель толуола и воды.

Подставив числовые значения, получим

$$\sigma(\text{толуол}) = 76,91 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} \cdot \frac{1,486 \text{ г} \cdot 25}{2,657 \text{ г} \cdot 38} = 28,30 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

Ответ: поверхностное натяжение толуола при 50°C равно $28,30 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

2. Рассчитайте работу адгезии в системах вода—графит и бензол—графит. Поверхностное натяжение на границе с воздухом воды и бензола соответственно равны $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (или Н/м) и $28,88 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а краевые углы смачивания составляют 108° и 30° . Какое из веществ лучше смачивает графит (уголь)?

Решение. Адгезия (от лат. adhaesio — притяжение, сцепление) — явление соединения (прилипания) приведенных в контакт поверхностей фаз. Адгезия проявляется в процессах склеивания, совмещения, получения композитов, трения, при взаимодействии биологических объектов (например, целостность тканей и т. п.), используется для характеристики материалов, применяемых в медицине (хирургия, стоматология). Процесс адгезии характеризуется работой адгезии (W_a), которая рассчитывается по уравнению Дюпре—Юнге:

$$W_a = \sigma_{ж/г}(1 + \cos \theta),$$

где $\sigma_{ж/г}$ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз ж/г; θ — краевой угол смачивания.

Если $180^\circ > \theta > 90^\circ$, наблюдается *несмачивание*, при $90^\circ > \theta > 0$ — *ограниченное смачивание* и если капля растекается в тонкую пленку, происходит *полное смачивание* (например, ртуть на свинце).

W_a для системы вода—графит равно:

$$W_{a1} = 72,75 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + \cos 108^\circ) = 50,28 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \text{ (Н/м)}.$$

W_a для системы бензол—графит равно:

$$W_{a2} = 28,88 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + \cos 30^\circ) = 54,61 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \text{ (Н/м)}.$$

Ответ: чем лучше смачивание, тем больше работа адгезии, тем прочнее связь между фазами. Неполарный бензол лучше смачивает неполярный графит (уголь), чем вода, молекулы которой полярны.

3. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций, если известно:

Кислота	c , моль/л	σ , мН/м
Пропионовая	0,0312	69,5
	0,0625	67,7
Масляная	0,0312	65,8
	0,0625	60,4

Выполняется ли правило Траубе—Дюкло?

Решение. Мерой поверхностной активности является $g = -\frac{d\sigma}{dc}$, или в узких интервалах, приблизительно $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$.

$$g(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = -\frac{(67,7 - 69,5) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,0625 - 0,0312) \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3} =$$

$$= 57,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$g(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = -\frac{(60,4 - 65,8) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,0625 - 0,0312) \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3} =$$

$$= 172,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

По правилу Траубе–Дюкло поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на группу $-\text{CH}_2-$:

$$\frac{g(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})}{g(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})} = \frac{172,5 \cdot 10^{-6}}{57,5 \cdot 10^{-6}} \approx 3.$$

Ответ: правило Траубе–Дюкло выполняется в заданном интервале концентраций.

4. Поверхностное натяжение водного раствора с концентрацией пентанола 0,03 моль/л равно $55,3 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 298 К. Оцените величину адсорбции из раствора с концентрацией бутанола 0,015 моль/л при 298 К.

Решение. Приближенно находим поверхностную активность пентанола в интервале концентраций $c_1 - c_2$, где $c_1 = 0$ (т. е. чистый растворитель), $c_2 = 0,03$ моль/л; σ_1 — коэффициент поверхностного натяжения воды (справочная величина):

$$g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} = -\frac{(55,3 \cdot 10^{-3} - 71,96 \cdot 10^{-3}) \text{ Н/м}}{(0,03 - 0) \text{ моль/л}} =$$

$$= 0,555 \text{ Н} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}).$$

По правилу Траубе–Дюкло поверхностная активность бутанола, как предшествующего члена гомологического ряда предельных одноатомных спиртов, при тех же условиях будет в 3,2 раза меньше:

$$g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})}{3,2} = \frac{0,555}{3,2} = 0,174 \text{ Н} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}).$$

Так как концентрация раствора бутанола 0,015 моль/л является серединой интервала, в котором рассчитывалась поверхностная активность, величина адсорбции из этого раствора рассчитывается по уравнению Гиббса:

$$\Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{c_{\text{ср}}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})}{RT} g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{0,015 \cdot 0,174}{298 \cdot 8,31} =$$

$$= 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ: величина адсорбции бутанола составляет $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

5. При уменьшении концентрации новокаина в растворе с 0,2 моль/л до 0,15 моль/л поверхностное натяжение возросло с $6,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м до $7,1 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а у раствора кокаина с $6,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м до $7,0 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Сравните величины адсорбции двух веществ в данном интервале концентраций, $T = 293$ К.

Решение. Адсорбцию на границе раздела жидкость—газ вычисляют по уравнению Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc},$$

где Γ — величина адсорбции растворенного вещества, измеряемая количеством этого вещества (моль), приходящегося на единицу площади поверхности адсорбента, моль/м²; c — равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л, в узких интервалах измерений рассчитывается как средняя величина $\frac{c_1 + c_2}{2}$; $-\frac{d\sigma}{dc}$ — поверхностная активность (понижение удельного поверхностного натяжения, вызванное повышением концентрации растворенного вещества в поверхностном слое) в узком диапазоне $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$; $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$, $\Delta c = c_2 - c_1$; R — газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Величина адсорбции новокаина равна

$$\Gamma_{\text{нов}} = -\frac{\left(\frac{0,2 + 0,15}{2}\right) \text{ моль/л}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К}} \cdot \frac{(7,1 - 6,9) \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}}{(0,15 - 0,2) \text{ моль/л}} =$$

$$= 2,87 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Величина адсорбции кокаина составляет

$$\Gamma_{\text{кок}} = - \frac{\left(\frac{0,2 + 0,15}{2} \right) \text{ моль/л}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 2933 \text{ К}} \cdot \frac{(7,0 - 6,9) \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}}{(0,15 - 0,2) \text{ моль/л}} = 7,19 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ: адсорбция кокаина при прочих равных условиях выше, чем новокаина.

6. Определите тип адсорбции при растворении в воде серной кислоты, если концентрация серной кислоты в воде 2,33 моль/л, поверхностное натяжение раствора $75,20 \cdot 10^{-3}$ Н/м, поверхностное натяжение воды $73,05 \cdot 10^{-3}$ Н/м, $T = 18^\circ\text{C}$.

Решение. Величина и тип адсорбции определяются по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1},$$

где $c_1 = 0$, так как в воде до растворения отсутствует H_2SO_4 .

$$\text{Следовательно, } c = \frac{c_1 + c_2}{2} = \frac{0 + c_2}{2} = \frac{c_2}{2},$$

$$\Gamma = - \frac{c_2}{RT} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - 0} = - \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2RT} = \frac{(75,20 - 73,05) \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 8,31 \cdot 291} = -4,44 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ: адсорбция отрицательная (или абсорбция), $\Gamma = -4,44 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2$.

7. Экспериментально установлено, что максимальная адсорбция на угле составляет $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Величина $a = 6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса пропионовой кислоты (адсорбата) адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л, если масса адсорбента 1 г?

Решение. Для определения адсорбции на неподвижной поверхности раздела фаз (твердом адсорбенте) часто используют уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{a + c},$$

где Γ — величина адсорбции, моль/г; Γ_{∞} — предельная адсорбция, моль/г; c — равновесная концентрация адсорбата, моль/л

(моль/дм³); a — константа, равная отношению константы скорости десорбции к константе скорости адсорбции; она численно совпадает с равновесной концентрацией, при которой $\Gamma = 1/2\Gamma_{\infty}$.

Находим величину адсорбции

$$\Gamma = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot \frac{0,1 \text{ моль/л}}{0,1 \text{ моль/л} + 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}} =$$
$$= 1,875 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г},$$

следовательно, ν (адсорбата) = $1,875 \cdot 10^{-3}$ моль.

Находим массу адсорбата:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = \nu M = 1,875 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 74 \text{ г/моль} = 0,139 \text{ г}.$$

Ответ: из раствора адсорбировалась пропионовая кислота массой 0,139 г.

8. В 50 мл раствора с концентрацией уксусной кислоты 0,1 моль/л поместили адсорбент массой 2 г и взбалтывали смесь до достижения адсорбционного равновесия. После этого раствор отфильтровали. На титрование 10 мл фильтрата пошло 15 мл раствора титранта с концентрацией КОН, равной 0,05 моль/л. Определите величину адсорбции уксусной кислоты.

Решение. По результатам титрования находим равновесную концентрацию уксусной кислоты:

$$c_1(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{равн}} = \frac{c(\text{KOH})V(\text{KOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{15 \text{ мл} \cdot 0,05 \text{ моль/л}}{10 \text{ мл}} =$$
$$= 0,075 \text{ моль/л}.$$

Определяем адсорбцию по разности концентраций исходного и равновесного растворов уксусной кислоты (адсорбата):

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}})V}{m},$$

где c_0 и $c_{\text{равн}}$ — начальная и равновесная концентрации адсорбата; V — объем раствора, из которого ведется адсорбция; m — масса адсорбента.

Подставляя числовые значения, получаем

$$\Gamma = \frac{(0,100 - 0,075) \text{ моль/л} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{2 \text{ г}} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}.$$

Ответ: величина адсорбции уксусной кислоты составила $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

9. Емкость адсорбента АДБ по холестерину составляет 0,7 мкмоль/г. Какая масса холестерина адсорбируется из плазмы крови, содержащей 4,8 мкмоль/мл холестерина, если $a = 2$ мкмоль/мл, $M(\text{холестерина}) = 386,6 \text{ г/моль}$? Как изменится величина адсорбции, если концентрация холестерина в плазме увеличится до 5,4 мкмоль/мл?

Решение. Адсорбцию определяем по уравнению Ленгмюра, принимая, что предельная адсорбция Γ_{∞} равна емкости адсорбента 0,7 мкмоль/г или $0,7 \cdot 10^{-6}$ моль/г:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{a + c};$$

$$\Gamma_1 = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г} = \frac{4,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл}}{(4,8+2) \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл}} = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г};$$

$$\Gamma_2 = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г} = \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл}}{(5,4+2) \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл}} = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г}.$$

Массу холестерина, адсорбированного из плазмы, определяем по формуле $m = \nu M$, где ν равно величине адсорбции:

$$m(\text{холестерина})_1 = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot 386,6 \text{ г/моль} = \\ = 189,4 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 1,89 \cdot 10^{-4} \text{ г};$$

$$m(\text{холестерина})_2 = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot 386,6 \text{ г/моль} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ г}.$$

Ответ: с увеличением концентрации холестерина величина адсорбции увеличивается; $m(\text{холестерина})_1 = 1,89 \cdot 10^{-4} \text{ г}$, $m(\text{холестерина})_2 = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.

10. Степень адсорбции пропионовой кислоты из водного раствора углем массой 2 г составила 60%. Определите массу пропионовой кислоты в 1 л водного раствора до адсорбции, если удельная адсорбция равна $2,32 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

Решение. Величину адсорбции из раствора и степень адсорбции определяем по формулам:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p)V}{m(\text{ад-та})}; \quad h = \frac{c_0 - c_p}{c_0} \Rightarrow c_0 - c_p = hc_0 \Rightarrow$$

$$\Gamma = \frac{hc_0V}{m(\text{ад-та})} \Rightarrow c_0 = \frac{\Gamma m(\text{ад-та})}{hV};$$

$$c_0 = \frac{2,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 2 \text{ г}}{0,6 \cdot 1} = 7,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Вычисляем массу пропионовой кислоты:

$$c_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})V(\text{p-ра})} \Rightarrow$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = c_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})V(\text{p-ра}) =$$

$$= 7,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 74 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 0,572 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})$ в 1 л раствора до адсорбции равна 0,572 г.

11. Поверхностное натяжение водного раствора, содержащего поверхностно-активное вещество (ПАВ) в концентрации 0,056 моль/л при 293 К равно $4,33 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Вычислите величину адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией 0,028 моль/л при 293 К.

Решение. Величину адсорбции вычисляем по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c},$$

считая, что $\Delta c = 0,056$ моль/л, а

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \sigma(\text{p-ра}) - \sigma(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= (4,33 - 7,28) \cdot 10^{-2} \text{ Н/м} = -2,95 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м};$$

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 7,28 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м (справочные данные).}$$

$$\Gamma = -\frac{0,028 \text{ моль/л}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К}} \frac{-2,95 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}}{0,056 \text{ моль/л}} =$$

$$= 6,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ: положительная адсорбция составила $6,06 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

12. В 60 мл раствора с концентрацией некоторого вещества, равной 0,440 моль/л, поместили активированный уголь массой 3 г. Раствор с адсорбентом взбалтывали до установления адсорбционного равновесия, в результате чего концентрация вещества снизилась до 0,350 моль/л. Вычислите величину адсорбции и степень адсорбции (в %).

Решение. Определяем адсорбцию по формуле

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p)V}{m(\text{ад-та})} = \frac{(0,440 - 0,350) \text{ моль/л} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{3 \text{ г}} =$$
$$= 0,0018 \text{ моль/г};$$

определяем степень адсорбции:

$$h = \frac{c_0 - c_p}{c_0} \cdot 100\% = \frac{0,440 - 0,350}{0,440} \cdot 100\% = 20,5\%.$$

Ответ: величина адсорбции составила 0,0018 моль/г, степень адсорбции — 20,5%.

13. Рассчитайте величину адсорбции уксусной кислоты на твердом адсорбенте, если ее равновесная концентрация составила 0,22 моль/л, а константы в уравнении Фрейндлиха равны $K = 0,50$ моль/г, $n = 0,45$.

Решение. В медико-биологических исследованиях часто наряду с уравнением изотермы Ленгмюра используют уравнение изотермы Фрейндлиха:

$$\Gamma = Kc^{1/n}, \text{ если } n > 1; \Gamma = Kc^n, \text{ если } n < 1,$$

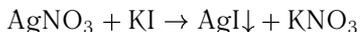
где K и n — константы Фрейндлиха, получаемые эмпирическим путем в определенном ограниченном диапазоне концентраций.

$$\Gamma = 0,50 \text{ моль/г} \cdot 0,22 = 0,253 \text{ моль/г}.$$

Ответ: величина адсорбции уксусной кислоты равна 0,253 моль/г.

14. Каково строение мицеллы золя иодида серебра, полученного добавлением к 30 мл раствора иодида калия ($c(\text{KI}) = 0,006$ моль/л) 40 мл раствора нитрата серебра ($c(\text{AgNO}_3) = 0,004$ моль/л)?

Решение. Золь получен конденсационным методом по реакции обмена



Для того чтобы вместо осадка AgI образовался коллоидный раствор (золь), необходимо условие: один из реагентов должен быть в избытке.

Рассчитаем количество ионов серебра и иода:

$$n(\text{Ag}^+) = cV = 40 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,004 \text{ моль/л} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{I}^-) = cV = 30 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,006 \text{ моль/л} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

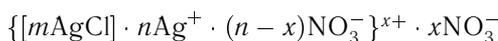
следовательно, KI — в избытке. В этом случае мицелла имеет строение:



Ответ: гранула заряжена отрицательно

15. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

Решение. Из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что гранула мицеллы заряжена положительно. Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:



Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация NaCl должна быть меньше концентрации AgNO_3 , т. е. меньше 0,005 М.

Ответ: $c(\text{NaCl}) < 0,005 \text{ моль/л}$.

16. Пороги коагуляции некоторого золя электролитами KNO_3 , MgCl_2 , NaBr равны соответственно 50,0; 0,8; 49,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих веществ? Укажите коагулирующие ионы. Каков знак заряда коллоидной частицы?

Решение. Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{\text{пк}} = \frac{c_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_{\text{кол. р-ра}} + V_{\text{эл}}}.$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием: $\gamma = 1/c_{\text{пк}}$

$$\gamma(\text{KNO}_3) = \frac{1}{50 \text{ ммоль/л}} = 0,02 \text{ л/ммоль};$$

$$\gamma(\text{MgCl}_2) = \frac{1}{0,8 \text{ ммоль/л}} = 1,25 \text{ л/ммоль};$$

$$\gamma(\text{NaBr}) = \frac{1}{49,0 \text{ ммоль/л}} = 0,0204 \text{ л/ммоль}.$$

MgCl_2 обладает наибольшим коагулирующим действием.

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце–Гарди: коагуляцию коллоидных растворов вызывают ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда гранулы. Коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

$\gamma \sim z^6$ — коагулирующее действие иона-коагулянта пропорционально его заряду в шестой степени.

$$\begin{aligned} \gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{K}^+) : \gamma(\text{Mg}^{2+}) &= 0,0204 : 0,02 : 1,25 = \\ &= 1 : 1 : 62,5. \end{aligned}$$

Так как анионы во всех данных электролитах однозарядны, то ионами-коагулянтами являются катионы, следовательно, заряд коллоидной частицы — отрицательный.

Ответ: наибольшим коагулирующим действием обладают ионы Mg^{2+} ; заряд гранулы золя — отрицательный.

17. Коагуляция золя гидроксида железа (III) объемом 4 л наступила при добавлении 0,91 мл 10%-ного раствора сульфата магния ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

Решение. Определяем массу MgSO_4 , вызвавшего коагуляцию, и его количество:

$$m(\text{MgSO}_4) = \frac{\omega \rho V}{100\%} = \frac{10\% \cdot 1,1 \text{ г/мл} \cdot 0,91 \text{ мл}}{100\%} = 0,100 \text{ г};$$

$$n(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{M(\text{MgSO}_4)} = \frac{0,100 \text{ г}}{120 \text{ г/моль}} = 0,00083 \text{ моль} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{MgSO}_4) = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Определяем порог коагуляции по формуле

$$c_{\text{пк}} = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{V(\text{эл-та}) + V(\text{золя})} = \frac{8,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{4 \text{ л} + 0,91 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$\text{Ответ : } c_{\text{пк}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

18. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10%-ного раствора дихромата калия ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$) требуется для коагуляции 1,5 л золя?

Решение. Обозначим искомый объем электролита-коагулянта через x , тогда

$$c_{\text{пк}} = \frac{c(\text{эл-та})x}{V(\text{золя}) + x}.$$

Концентрацию электролита, вызвавшего коагуляцию, определим по формуле

$$c(\text{эл-та}) = \frac{\omega \rho \cdot 10}{M} = \frac{10 \cdot 1,07 \cdot 10}{294} = 0,364 \text{ моль/л}.$$

Определяем объем электролита, т. е. находим x :

$$0,63 \cdot 10^{-3} = \frac{0,364x}{1,5 + x} \Rightarrow x = 0,00260 \text{ л} = 2,60 \text{ мл}.$$

$$\text{Ответ : } V_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,60 \text{ мл}.$$

19. Золотое число желатина равно 0,01 мг. Какой объем раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$) с массовой долей желатина равной 1% следует добавить к 9,9 мл золя золота для предотвращения коагулирующего действия 1 мл раствора с массовой долей хлорида натрия 10%?

Решение. Золотое число — минимальная масса (мг) ВМС, которая предотвращает коагуляцию 10 мл коллоидного раствора

золота при добавлении 1 мл раствора с массовой долей хлорида натрия 10%. 0,01 мг желатина (ВМС) содержится в 0,1 мл раствора с массовой долей желатина 1%. Следовательно, к 9,9 мл коллоидного раствора надо добавить 0,1 мл 1%-ного раствора желатина. Суммарный объем золя составит 10 мл.

Ответ : следует добавить 0,1 мл раствора желатина.

20. Из вискозиметра в течение 29 с вытекает 1%-ный раствор желатина, а такой же объем чистой воды — в течение 10 с. Определите относительную вязкость раствора желатина, если его плотность 1010 кг/м^3 , считая плотность воды равной 1000 кг/м^3 . Вязкость воды $\eta^{20}(\text{H}_2\text{O}) = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Па}(\text{Н} \cdot \text{с/м}^2)$.

Решение. Относительную вязкость желатина рассчитаем по формуле

$$\eta(\text{жел}) = \eta(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{\tau(\text{жел})\rho(\text{жел})}{\tau(\text{H}_2\text{O})\rho(\text{H}_2\text{O})},$$

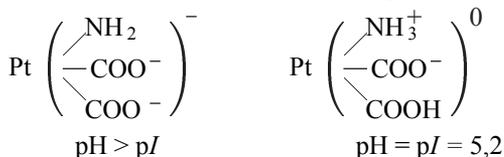
где $\eta(\text{ж})$ и $\eta(\text{H}_2\text{O})$ — вязкость исследуемого раствора и воды, соответственно; $\tau(\text{жел})$ и $\tau(\text{H}_2\text{O})$ — время вытекания из вискозиметра исследуемого раствора и воды; $\rho(\text{жел})$ и $\rho(\text{H}_2\text{O})$ — плотность исследуемого раствора и воды.

$$\begin{aligned} \eta(\text{жел}) &= 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2 \cdot \frac{29 \text{ с} \cdot 1010 \text{ кг/м}^3}{10 \text{ с} \cdot 1000 \text{ кг/м}^3} = \\ &= 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2. \end{aligned}$$

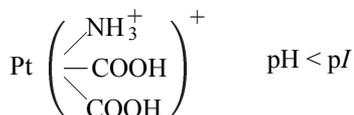
Ответ : $\eta(\text{жел}) = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

21. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе β -лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные концентрации гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов, если при $\text{pH} = 5,2$ белок остается на старте?

Решение. При $\text{pH} > \text{pI}$ белок заряжается отрицательно, так как подавляется диссоциация аминокрупп



При $pH < pI$ белок заряжается положительно, так как подавляется диссоциация карбоксильных групп



pH буферного раствора определяется по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

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

так как по условию задачи $[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-]$, то $pH = pK(H_2PO_4^-) = 7,21$ (справочные данные).

Поскольку pI для β -лактоглобулина равно 5,2, то $pH = 7,21$ больше pI , следовательно, белок заряжается отрицательно и при электрофорезе будет перемещаться к аноду.

Ответ : при $pH = 7,21$ β -лактоглобулин перемещается при электрофорезе к аноду.

22. При $pH = 6$ инсулин при электрофорезе остается на старте. К какому электроду инсулин будет перемещаться при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л?

Решение. Так как при $pH = 6,0$ инсулин остается на старте при электрофорезе, следовательно, его $pI = 6,0$. pH раствора соляной кислоты равен $-\lg a(H^+) = -\lg \gamma c(HCl)$, где γ — коэффициент активности, равный 0,76 (справочные данные): $pH = -\lg(0,76 \cdot 0,1) = 1,12$. pH раствора HCl меньше pI , поэтому молекула инсулина в растворе соляной кислоты приобретает положительный заряд и в электрическом поле будет перемещаться к катоду.

Ответ : в 0,1 М растворе соляной кислоты инсулин при электрофорезе будет перемещаться к катоду.

23. Рассчитайте осмотическое давление раствора белка с относительной молекулярной массой 10 000, если его массовая концентрация равна 1,0 кг/м³, $T = 310$ К, молекула белка изодиаметрична ($\beta = 1$).

Решение. Для расчета осмотического давления растворов ВМС используется уравнение Галлера:

$$p_{\text{осм}} = \frac{cRT}{M} + \beta c^2,$$

где β — коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекул (для изодиаметричных молекул коэффициент $\beta = 1 \text{ Пам}^6 / \text{кг}^2$); c — массовая концентрация ВМС в растворе, $\text{кг} / \text{м}^3$; M — средняя молярная масса ВМС (численно равна относительной молекулярной массе), $\text{кг}/\text{моль}$.

Когда величина βc^2 очень мала, ею как слагаемым, можно пренебречь.

$$p_{\text{осм}} = \frac{1 \text{ кг}/\text{м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}}{10 \text{ кг}/\text{моль}} + 1 \text{ Пам}^6 / \text{кг}^2 (1 \text{ кг}/\text{м}^3)^2 = 258,6 \text{ Па}.$$

Ответ : $p_{\text{осм}} = 258,6 \text{ Па}$.

24. Будет ли набухать желатина ($pI = 4,7$) в ацетатном буфере, приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия и 200 мл раствора уксусной кислоты (одинаковых концентраций) при 20°C ? Как можно ускорить процесс набухания? Как замедлить? Ответ объясните.

Решение. Величина набухания зависит от многих факторов, в том числе и от pH среды. pH ацетатного буфера определяется по уравнению

$$pH = pK_a + \lg \frac{0,1c(\text{соли})}{0,2c(\text{к-ты})},$$

так как $c(\text{соли}) = c(\text{к-ты})$, уравнение принимает вид

$$pH = pK_a + \lg 1/2; \quad pH = 4,75 + (-0,3) = 4,45.$$

В изоэлектрической точке ($pI = 4,7$) степень набухания желатина минимальна. $pH_{\text{буф}} = 4,45 < pI$, следовательно, частицы желатина приобретают положительный заряд; одноименно заряженные частицы отталкиваются друг от друга, молекула ВМС разрыхляется, набухание увеличивается.

Ответ : в данном буферном растворе набухание желатина происходить будет; набухание можно ускорить слабым нагреванием, а замедлить — охлаждением; на процесс набухания влияет также добавление электролитов.

25. Полимер массой 2 г поместили в склянку с бензином. Через 20 мин полимер вынули из склянки и взвесили, масса стала 2,5 г. Рассчитайте степень набухания полимера в %.

Решение. Степень набухания полимера определяется по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%,$$

где m_0 — масса полимера до набухания; m — масса полимера после набухания

$$\alpha = \frac{2,5 - 2}{2} 100\% = 25\%.$$

Ответ: $\alpha = 25\%$.

26. При измерении вязкости растворов образца полимера в тетрахлорметане с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

$c, \text{ г/дм}^3$	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора, с	97,6	115,1	120,2	124,5	129,9	134,9

Вычислите значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов и постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и вычислите молекулярную массу полимера. $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 1,00$.

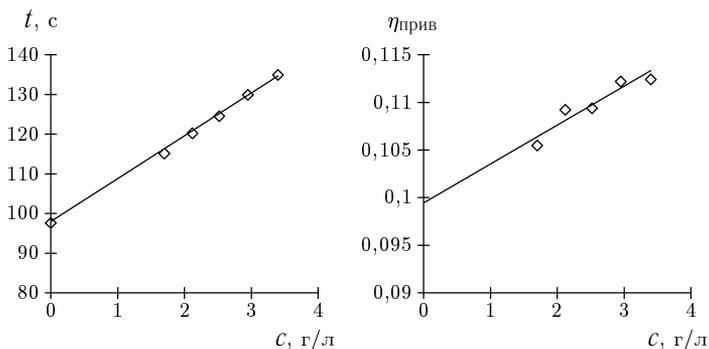
Решение. Для вычисления удельной и приведенной вязкости необходимо воспользоваться формулами:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}; \quad \eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}.$$

Пример расчета:

$$\eta_{\text{уд}1} = \frac{115,1 - 97,6}{97,6} = 0,179; \quad \eta_{\text{прив}1} = \frac{0,179}{1,7} = 0,105.$$

Экспериментальные и расчетные данные занесены в таблицу и представлены на графиках.



Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяется по графику зависимости $\eta_{\text{прив}}$ от c (г/л). Из графика видно, что $[\eta] \approx 0,1$.

Характеристическая вязкость связана с молярной массой полимера формулой Марка–Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

так как $\alpha = 1,00$, то $M = \frac{[\eta]}{K} = \frac{0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5555$.

c , г/л	0	1,7	2,12	2,52	2,95	3,4
t , с	97,6	115,1	120,2	124,5	129,9	134,9
$\eta_{\text{уд}}$	0	0,179303	0,231557	0,275615	0,330943	0,382172
$\eta_{\text{прив}}$	—	0,105473	0,109225	0,109371	0,112184	0,112404

Ответ: молекулярная масса полимера 5550.

27. По одну сторону мембраны (внутри клетки) находится раствор с концентрацией натриевой соли белка (PrтNa), равной 0,1 моль/л, по другую сторону мембраны — раствор с концентрацией хлорида натрия, равной 0,2 моль/л. Вычислите концентрации электролитов по обе стороны мембраны после установления равновесия.

Решение. Так как соли натрия и внутри, и вне клетки являются сильными электролитами, начальная концентрация ионов Na^+ вне клетки составляет 0,2 моль/л, а внутри — 0,1 моль/л. Молекулы белка через мембрану не проходят.

Обозначим количество ионов натрия (в пересчете на 1 литр раствора), которое перейдет через мембрану внутрь клетки по за-

кону Доннана, x моль; таким же будет и количество ионов хлора, которое перейдет вслед за ионами натрия. По уравнению Доннана:

$$x(\text{Na}^+) = \frac{c^2(\text{Na}^+)_{\text{внеш}}}{c(\text{Na}^+)_{\text{внутр}} + 2c(\text{Na}^+)_{\text{внеш}}} = \frac{0,2^2}{0,1 + 2 \cdot 0,2} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Количество ионов хлора, перешедших в клетку, равно количеству ионов натрия и равно 0,08 моль/л.

Находим количество ионов натрия и хлора, которые остались снаружи:

$$c(\text{Na}^+)_{\text{внеш}} = c(\text{Cl}^-) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Находим количество ионов натрия внутри клетки:

$$c(\text{Na}^+)_{\text{внутр}} = 0,1 + 0,08 = 0,18 \text{ моль/л.}$$

Ответ: в состоянии равновесия концентрация ионов (Na^+) по уравнению Доннана составит снаружи 0,12 моль/л, внутри — 0,18 моль/л; ионов (Cl^-) снаружи — 0,12 моль/л, а внутри — 0,08 моль/л; перемещение ионов способствует возникновению мембранного потенциала и тургора клетки.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Через сталагмометр при 24°C пропустили сначала воду, затем этанол. При этом число капель составило 29 и 76 соответственно. Уменьшится или увеличится поверхностное натяжение этанола и во сколько раз, если температуру повысить до 60°C ($\sigma^{60}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 18,43 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$; $\rho = 0,79 \text{ г/мл}$)?
[уменьшится в 1,18 раза]

2. Вычислите поверхностное натяжение воды при 20°C по следующим данным сталагмометрического исследования: число капель воды — 31, число капель ацетона — 95. Поверхностное натяжение ацетона при 20°C равно $23,70 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.
[$\sigma(\text{H}_2\text{O})$ при 20°C равно $72,63 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$]

3. Вычислите по данным сталагмометрического исследования поверхностное натяжение этилового спирта при 25°C , если число капель воды — 32, а спирта — 64. Массы капель спирта и воды равны 4,713 и 4,724 г соответственно. Поверхностное натяжение воды при 25°C равно $71,97 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.
[этанол] при 25°C равно $35,9 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$]

4. Рассчитайте работу адгезии в системах глицерин–фторопласт и трикрезилфосфат–фторопласт. Поверхностное натяжение при 20 °С на границе с воздухом глицерина и трикрезилфосфата соответственно равны $59,40 \cdot 10^{-3}$ и $40,90 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а краевые углы смачивания составили 100° и 70°. Какое из веществ лучше смачивает фторопласт?

$$[W_a(\text{глицерин-фторопласт}) = 49,08 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

$$W_a(\text{трикрезилфосфат-фторопласт}) = 54,89 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2]$$

5. Сравните поверхностную активность метилпропанола и метилбутанола в водных растворах в данном интервале концентраций:

Спирт	c , моль/л	σ , мН/м
Метилпропанол	0,125	52,8
	0,250	44,1
Метилбутанол	0,125	47,6
	0,250	23,7

Выполняется ли правило Траубе–Дюкло?

$$[g(\text{мп}) = 6,96 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}; g(\text{мб}) = 19,1 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}; \text{ правило Траубе–Дюкло не выполняется}]$$

6. При адсорбции уксусной кислоты из 1 л водного раствора 50 г угля получены следующие данные: $c_0 = 1,40$ моль/л, $c_p = 1,25$ моль/л. Найдите удельную адсорбцию и степень адсорбции в %.

$$[\Gamma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}, h = 11\%]$$

7. К 25 мл 0,3 М раствора CH_3COOH добавили 1 г угля и интенсивно перемешали. После адсорбции количество уксусной кислоты в данной пробе составило $5,4 \cdot 10^{-3}$ моль. Определите степень адсорбции уксусной кислоты на угле (в %).

$$[h = 28\%]$$

8. К 50 мл раствора CH_3COOH при 20 °С добавили 1,5 г угля. Концентрацию кислоты (моль/л) до и после адсорбции определяли титрованием 10 мл ее 0,1 н. раствором NaOH . Данные титрования: $V(\text{NaOH})$, пошедший на титрование кислоты до адсорбции — 1,1 мл; $V(\text{NaOH})$, пошедший на титрование кислоты после адсорбции — 0,23 мл. Определите величину удельной адсорбции (моль/г).

$$[\Gamma = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}]$$

9. Сколько граммов уксусной кислоты адсорбировалось 1 г угля, если удельная адсорбция уксусной кислоты при 22 °С составила $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/г?

$$[m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,138 \text{ г}]$$

10. 1 г угля имеет активную поверхность, равную 1000 м^2 , и может адсорбировать 0,448 л (н. у.) ядовитого газа фосгена. Сколько молекул фосгена поглотится этой поверхностью угля?

$$[N(\text{фосгена}) = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ молекул}]$$

11. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции на угле составила $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; $a = 6,0 \times 10^{-2}$ моль/л. Какая масса пропионовой кислоты адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

$$[m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 0,139 \text{ г}]$$

12. Концентрация кетоновых тел, накапливаемых в крови больных сахарным диабетом в течение суток, достигает 0,2 моль/л. Какое количество кетоновых тел адсорбируется из крови при гемосорбции, если емкость адсорбента равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/г, $a = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л?

$$[\Gamma = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}]$$

13. Концентрация холестерина в плазме крови после проведения гемосорбции снизилась с 4,8 до 4,0 мкмоль/мл. Чему равна емкость данного адсорбента по холестерину (в мкмоль/г), если объем плазмы равен 1 л, а масса сорбента — 10 г?

$$[\text{емкость адсорбента равна } 80 \text{ мкмоль/г}]$$

14. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием раствором КОН, $c(\text{КОН}) = 0,1$ моль/л. Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

Объем кислоты, взятый для титрования до и после адсорбции, мл	50	50	50
Объем раствора КОН, израсходованный на титрование до адсорбции, мл	5,50	10,60	23,00
То же, после установления адсорбционного равновесия, мл	1,22	3,65	10,20

Проанализируйте полученные результаты.

$$[\Gamma_1 = 0,285 \text{ ммоль/г}; \Gamma_2 = 0,463 \text{ ммоль/г}; \Gamma_3 = 0,853 \text{ ммоль/г}]$$

15. При данной температуре из раствора ПАВ с концентрацией 0,2 моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом $2,96 \times 10^{-3}$ моль/г вещества. Определите адсорбционную емкость адсорбента (в моль/г), если константа $a = 0,07$ моль/л.

$$[\text{емкость адсорбента } \Gamma = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}]$$

16. Пользуясь уравнением Фрейндлиха, рассчитайте равновесную концентрацию уксусной кислоты в растворе, если 1 г угля адсорбирует $3,76 \cdot 10^{-3}$ моль кислоты, $K = 0,12$ моль/г, $n = 0,44$. $[c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}]$

17. Определите тип адсорбции при растворении в воде ацетона, если концентрация ацетона в воде — 29 г/л, поверхностное натяжение раствора — $59,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м, поверхностное натяжение воды — $73,49 \cdot 10^{-3}$ Н/м, $T = 15$ °С.

$$[\text{адсорбция положительная, } \Gamma = 2,94 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2]$$

18. С увеличением концентрации раствора изомасляной кислоты с 0,125 до 0,250 моль/л, его поверхностное натяжение снизилось с 55,1 до 47,9 мН/м, а у раствора изовалериановой кислоты — с 43,2 до 35,0 мН/м. Сравните величины адсорбции веществ в данном интервале концентраций при 293 К.

$$[\Gamma_1 = 4,44 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2; \Gamma_2 = 5,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2]$$

19. Определите, возрастает или убывает величина адсорбции ПАВ из водных растворов с ростом концентрации ($T = 298$ К), если известны следующие экспериментальные данные:

c , ммоль/л	50	55	200	250
σ , мН/м	42,5	42,0	25,0	20,0

[адсорбция увеличивается с $2,12 \cdot 10^{-6}$ до $9,09 \cdot 10^{-6}$ моль/м² с ростом концентрации ПАВ в растворе]

20. Во сколько раз изменится величина адсорбции масляной кислоты из водного раствора с ростом концентрации по экспериментальным данным ($T = 288$ К):

$c \cdot 10^2$, моль/л	0,78	1,56	12,5	25,0
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	70,0	69,1	55,1	47,9

$[\Gamma_1 = 0,564 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2; \Gamma_2 = 4,51 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2;$
 $\Gamma_2/\Gamma_1 = 8, \text{ т. е. адсорбция увеличивается в } 8 \text{ раз}]$

21. Смешали равные объемы 1%-ных растворов хлорида кальция и серной кислоты (плотности принять равными 1 г/мл). Напишите формулы мицеллы образовавшегося золя сульфата кальция.

[гранула заряжена отрицательно]

22. Какой объем раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к 10 мл раствора хлорида натрия с $c(\text{NaCl}) = 0,002$ моль/л, чтобы получить золь, гранулы которого заряжены положительно? Напишите схему строения мицеллы золя.

[гранула заряжена положительно, объем раствора AgNO_3 должен быть больше 0,02 л]

23. Какой минимальный объем сульфида аммония с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к 15 мл раствора хлорида марганца (II) с концентрацией 0,003 моль/л, чтобы получить золь с отрицательно заряженными частицами?

$[V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4)_2\text{S} > 0,045 \text{ л}]$

24. Гранула берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в электрическом поле перемещается к аноду. Какое вещество служит стабилизатором? Напишите формулу мицеллы.

[стабилизатор — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$]

25. К 100 мл 0,03%-ного раствора NaCl ($\rho = 1$ г/мл) добавьте 250 мл 0,001 М раствора AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы золя. Какой из перечисленных электролитов вызовет коагуляцию этого золя с наименьшим порогом коагуляции: KCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 ?

[гранула заряжена отрицательно, следовательно, ионы-коагулянты — катионы. Наименьший порог коагуляции у AlCl_3]

26. Золь кремниевой кислоты получили при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду?

[в избытке K_2SiO_3]

27. Какой объем 0,001 М раствора FeCl_3 надо добавить к 0,03 л 0,002 М раствора AgNO_3 , чтобы частицы золя хлорида серебра в электрическом поле двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

[объем FeCl_3 должен быть больше 0,02 л]

28. Пороги коагуляции гидрозоль гидроксида железа (III) сульфатом натрия и хлоридом калия соответственно равны 0,32 и 20,50 ммоль/л. Определите знак заряда коллоидных частиц золя. Вычислите коагулирующую способность этих электролитов и сопоставьте их соотношение с вычисленным по правилу Шульце–Гарди.

[гранула золя заряжена положительно, для анионов SO_4^{2-} и Cl^- правило Шульце–Гарди выполняется]

29. Коагулирующая способность электролитов по отношению к некоторому золю уменьшается в последовательности: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3$. Каков знак заряда коллоидных частиц? Приведите примеры электролитов, коагулирующая способность которых будет примерно равной вышеуказанным.

[частицы золя заряжены положительно, коагулирующая способность ионов убывает в ряду: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$]

30. Порог коагуляции золя сульфатом магния меньше, чем нитратом бария. Как заряжены частицы золя? Что можно сказать о пороге коагуляции этого же золя фосфатом калия?

[K_3PO_4 будет вызывать коагуляцию с меньшим порогом коагуляции, так как фосфат-ионы обладают лучшей коагулирующей способностью к данному золю]

31. Коагуляция золя сульфида золота объемом 1,5 л наступила при добавлении 570 мл раствора хлорида натрия с концентрацией 0,2 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия.

[$c_{\text{пк}} = 0,055$ моль/л]

32. Порог коагуляции золя гидроксида железа фосфат-ионами равен 0,37 ммоль/л. Какой объем 5%-ного раствора фосфата натрия ($\rho = 1,05$ г/мл) требуется для коагуляции 750 мл золя?

[объем раствора Na_3PO_4 равен 0,87 мл]

33. Явная коагуляция золя гидроксида алюминия объемом 2 л наступила при добавлении 10,6 мл раствора с концентрацией $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя гексацианоферрат-ионами; напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия.

[$c_{пк} = 0,0527$ моль/л]

34. Порог коагуляции золя сульфида золота ионами кальция равен 0,69 ммоль/л. Какой объем раствора с концентрацией хлорида кальция 0,5 моль/л требуется для коагуляции 100 мл золя?

[объем раствора $CaCl_2$ равен $0,15 \cdot 10^{-3}$ л]

35. Определите знак заряда коллоидных частиц золя, если при его коагуляции электролитами получены следующие пороги коагуляции (в ммоль/л): $c_{пк}(KNO_3) = 300$; $c_{пк}(MgCl_2) = 320$; $c_{пк}(Na_3PO_4) = 0,6$.

[положительный]

36. Какой из электролитов Na_2SO_4 или $MgCl_2$, будет обладать большей коагулирующей способностью для золя иодида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора с концентрацией иодида калия 0,01 моль/л и раствора с концентрацией нитрата серебра 0,015 моль/л?

[коагулирующая способность Na_2SO_4 больше]

37. Для коагуляции отрицательно заряженного золя 10 мл AgI требуется 1,5 мл раствора с концентрацией KNO_3 1 моль/л или 0,5 мл раствора с концентрацией $Ca(NO_3)_2$ 0,1 моль/л или 0,2 мл раствора с концентрацией $Al(NO_3)_3$ 0,01 моль/л. Выполняется ли правило $c_{пк} \sim 1/z^6$?

[правило выполняется приближенно]

38. Напишите формулу мицеллы золя золота, стабилизированного $KAuO_2$. У какого из электролитов — $NaCl$, $BaCl_2$, $FeCl_3$ — порог коагуляции будет иметь меньшую величину?

[порог коагуляции меньше в случае $FeCl_3$]

39. Плотность оливкового масла при $22^\circ C$ 960 кг/м³, а плотность воды при этой температуре 996 кг/м³. Оливковое масло протекает через вискозиметр за 21 мин 15,6 с, а тот же объем воды

за 14 с. Вычислите вязкость оливкового масла при 22 °С. Вязкость воды $\eta^{22}(\text{H}_2\text{O}) = 9,58 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

[вязкость оливкового масла $841,3 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$]

40. Вязкость керосина при 20 °С равна $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, а вязкость воды при тех же условиях — $1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ($\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$). Определите плотность керосина, если известно, что время истечения керосина из вискозиметра 53 с, а такого же объема воды — 24 с. Плотность воды $998 \text{ кг}/\text{м}^3$.

[плотность керосина равна $809,4 \text{ кг}/\text{м}^3$]

41. К какому электроду будут передвигаться частицы белка ($pI = 4,0$) при электрофорезе в ацетатном буфере, приготовленном из 100 мл раствора с концентрацией ацетата натрия 0,1 моль/л и 25 мл раствора с концентрацией уксусной кислоты 0,2 моль/л?

[в данном буферном растворе белок заряжен отрицательно и при электрофорезе перемещается к аноду]

42. В растворе содержится смесь белков: глобулин ($pI = 7$), альбумин ($pI = 4,9$) и коллаген ($pI = 4,0$). При каком значении pH можно электрофоретически разделить эти белки?

[электрофоретически белки можно разделить при $pH = 4,9$]

43. К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если его $pI = 4$, а $pH = 5$.

[частицы белка будут передвигаться к аноду]

44. Гемоглобин ($pI = 6,68$) поместили в буферный раствор с концентрацией ионов водорода $1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Определите направление движения молекул гемоглобина при электрофорезе. Известно, что в эритроцитах $pH = 7,25$. Какой заряд имеют молекулы гемоглобина при этом значении pH.

[молекулы гемоглобина будут двигаться к катоду; при $pH = 7,25$ молекулы гемоглобина имеют отрицательный заряд]

45. Осмотическое давление водного раствора белка с массовой концентрацией $1 \text{ кг}/\text{м}^3$ при температуре физиологической нормы равно 292,7 Па. Определите молекулярную массу белка по средней молярной массе (молекула белка изодиаметрична).

[относительная молекулярная масса равна 87 940]

46. Рассчитайте среднюю молярную массу полистирола, если осмотическое давление при 25 °С равно 120,9 Па, а массовая концентрация — 4,176 кг/м³; $\beta = 1 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{кг}^2$.

[$M = 99\,916 \text{ кг/моль}$]

47. Будет ли набухать желатин ($pI = 4,7$) в ацетатном буфере с равным содержанием компонентов при 0 °С? Как можно идентифицировать процесс набухания желатина? Ответ объясните.

[набухание минимально вблизи изоэлектрической точки]

48. При набухании каучука массой 200 г поглотилось 964 мл хлороформа ($\rho = 1,9 \text{ г/мл}$). Рассчитайте степень набухания каучука и процентный состав полученного студня.

[$\alpha = 915,8\%$; $\omega(\text{каучука}) = 9,84\%$; $\omega(\text{хлороформа}) = 90,16\%$]

49. Рассчитайте среднюю молярную массу полимера, если характеристическая вязкость $[\eta]$ его равна 0,126 м³/кг, константа $K = 5 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,67$.

[$M = 119\,321 \text{ кг/моль}$]

50. Какую массу полимера необходимо взять для приготовления раствора с молярной концентрацией, равной 0,0025 моль/кг, если масса растворителя равна 1,5 кг? Молярная масса мономера равна 100 г/моль. Степень полимеризации — 100.

[$m = 37,5 \text{ г}$]

51. При каком значении pH следует разделять при помощи электрофореза два фермента с изоэлектрическими точками, равными 5 и 3? Как заряжены частицы фермента в растворах с pH 4,6 и 7,9?

[разделять следует при $\text{pH} \approx 4$; заряды при $\text{pH} = 4,6$ «+» и «-», при $\text{pH} = 7,9$ «-» и «-»]

52. Определите молярную массу полиметилметакрилата по следующим данным вискозиметрического метода:

Концентрация раствора, кг/м ³	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Приведенная вязкость раствора ВМС в бензоле	0,408	0,416	0,430	0,434	0,442	0,452

Константы: $K = 4,7 \cdot 10^{-8}$, $\alpha = 0,77$.
[$2,02 \cdot 10^5$]

53. Молярная масса некоторого ВМС равна 600 000. Чему равна молярная концентрация раствора, если массовая концентрация вещества равна 6 г/л? Чему равно осмотическое давление такого раствора при 27 °С?
[24,9 Па]

54. В 1 л раствора содержится 5 г амилозы. Осмотическое давление такого раствора при 27 °С равно 0,15 мм рт. ст. Вычислите молярную массу амилозы.
[$6,2 \cdot 10^5$ г/моль]

55. По одну сторону мембраны помещен раствор белка с концентрацией $\text{Pr}t\text{Cl}$ 0,1 моль/л, по другую — раствор с концентрацией хлорида натрия 0,2 моль/л. Рассчитайте концентрацию хлорид-ионов по обе стороны мембраны при установлении равновесия.
[$c(\text{Cl}^-) = 0,12$ моль/л]

56. Для определения золотого числа желатина 0,1 мл 1%-ного раствора желатина добавили к 9,9 мл красного золя золота. Затем провели серию из 10 последовательных разбавлений исходного раствора 1 : 2. В каждую пробирку добавили 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия. В первых пяти пробирках изменений не наблюдалось, а в пробирках 6–10 раствор приобрел голубой оттенок. Чему равно золотое число?
[0,01 мг]

57. Определите осмотическое давление при 293 К водного раствора желатина, имеющего массовую концентрацию 2,5 кг/м³. Молярная масса желатина равна 104 600, а коэффициент $\beta = 0,69 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{кг}^{-2}$.
[64,31 Па]

58. Молекулярная масса полиакрилонитрила при различных концентрациях его в растворе дифенилформамида равна 75 000 и 39 100 при 293 К, а характеристическая вязкость — соответственно 0,299 и 0,110. Определите коэффициенты α и K в уравнении Марка–Хаувинка.
[$K = 6,397 \cdot 10^{-8}$; $\alpha = 1,537$]

59. При диагностике гнойного менингита определяют защитное число белков спинномозговой жидкости. Рассчитайте это число, если известно, что для предотвращения коагуляции 20 мл золя AgBr при действии 2 мл раствора с массовой долей NaNO_3 10% потребовалось добавить к этому золю 3 мл спинномозговой жидкости, содержащей 2 г белков в 1 л.
[0,003 г]

60. Осмотическое давление раствора, содержащего 26 г/л гемоглобина, в изоэлектрическом состоянии равно осмотическому давлению раствора, содержащего 0,0117 г/л хлорида натрия. Плотность растворов принять равной 1 г/мл, температура 25 °С, отклонением от закона Вант-Гоффа можно пренебречь. Рассчитайте молекулярную (молярную) массу гемоглобина.
[65 000 моль]

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль · К)
или кПа · л · К⁻¹ · моль⁻¹.

Постоянная Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Нормальный молярный объем газа, $V_0 = 22,4$ л/моль.

Постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Заряд электрона, $e^- = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Постоянная Фарадея, $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

2. МНОЖИТЕЛИ И ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕСЯТИЧНЫХ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Множитель, на который умножается основная единица	Наиме- нование	Обозна- чение	Множитель, на который умножается основная единица	Наиме- нование	Обозна- чение
10^{12}	тера	Т	0,1	деци	д
10^9	гига	Г	10^{-2}	санتي	с
10^6	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^3	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^2	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10	дека	да	10^{-12}	пико	п

3. ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЫ ЕДИНИЦ (СИ)

Величина	Единица	
	наименование	обозначение
Основные величины		
Длина	метр	м
Время	секунда	с
Масса	килограмм	кг
Сила электрического тока	ампер	А
Термодинамическая температура	кельвин	К
Количество вещества	моль	моль
Производные величины пространства и времени		
Площадь	квадратный метр	м ²
Объем	кубический метр	м ³
Скорость	метр в секунду	м/с
Производные механические и тепловые величины		
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	ньютон	Н
Давление	паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты, термодинамический потенциал	джоуль	Дж
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К
Производные электрические и магнитные величины		
Количество электричества, термодинамический потенциал	кулон	Кл
Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила	вольт	В
Электрическое сопротивление	ом	Ом

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ

$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ — стандартная теплота образования вещества, кДж/моль;
 $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ — стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль; S_{298}° — стандартная энтропия вещества, Дж/(моль · К); κ — кристаллическое

состояние; ж — жидкое состояние; г — газообразное состояние; аq — вещество (ион) в водном растворе.

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
AgCl	к	-127	-109,7	96,1
AgNO ₃	к	-123	-32,2	141
Ag ₂ O	к	-30,6	-10,8	122
Al	к	0	0	28,3
Al ³⁺	aq	-525	-481	-313
Al ₂ O ₃	корунд	-1670	-1576	51
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	к	-2568	-2292	140
B ₂ O ₃	к	-1264	-1184	54
H ₃ BO ₃	к	-1089	-963	89,6
H ₃ BO ₃	aq	-1068	-963	160
Ba ²⁺	aq	-538	-561	12,6
BaCl ₂	к	-860	-811	126
BaCl ₂ · 2H ₂ O	к	-1462	-1296	203
BaSO ₄	к	-1465	-1353	132
Br ₂	ж	20	0	152
Br ₂	г	30,7	3,1	245
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	-111	-137	198
CO ₂	г	-393,5	-394,4	214
CO ₂	aq	-413	-386	121
H ₂ CO ₃	aq	-700	-623	187
HCO ₃ ⁻	aq	-691	-587	95
CO ₃ ²⁻	aq	-676	-528	-53
Ca ²⁺	aq	-543	-553	-55
CaO	к	-636	-603	40
Ca(OH) ₂	к	-987	-897	76
CaSO ₄	к	-1432	-1320	107
CaSO ₄ · 2H ₂ O	к	-1762	-1565	194
CaCl ₂	к	-795	-750	114
CaCl ₂	aq	-878	-815	55
CaCl ₂ · 6H ₂ O	к	-2607	—	—
CaCO ₃	к	-1207	-1129	93
Cl ₂	г	0	0	223
Cl ₂ O	г	76	94	266

Продолжение табл.

Вещество или ион	Состоя- ние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
HCl	г	-92,3	-95,3	186,7
HCl	aq	-167	-131	55
COCl ₂	г	-219,5	-205,3	283,64
CrO ₄ ²⁻	aq	-863	-706	38,5
Cr ₂ O ₇ ²⁻	aq	-1461	-1257	214
Cu ²⁺	aq	64,4	65	99
CuCl	к	-136	-118	84,5
CuCl ₂	к	-206	-162	108
CuSO ₄	к	-770	-662	113
CuSO ₄ · 5H ₂ O	к	-2278	-1880	305
F ⁻	aq	-329	-276	-9,6
HF	г	-269	-271	174
Fe	к	0	0	27,2
Fe ²⁺	aq	-88	-85	-113
Fe ³⁺	aq	-48	-11	-293
Fe(OH) ₃	к	-824	—	—
FeCO ₃	к	-753	-680	96
FeCl ₃	к	-405	—	—
FeCl ₃ · 6H ₂ O	к	-2226	—	—
FeSO ₄	к	-923	-820	108
FeSO ₄ · 7H ₂ O	к	-3007	—	—
H ₂	г	0	0	131
H ⁺	aq	0	0	0
OH ⁻	aq	-230	-157	-10,5
H ₂ O	ж	-286	-237	70
H ₂ O	г	-242	-229	189
H ₂ O ₂	ж	-188	-120,5	109,6
H ₂ O ₂	г	-191	-107,7	234,4
Hg	ж	0	0	77
Hg	г	61	32	175
Hg ²⁺	aq	189	-129	146
HgCl ₂	к	-230	-177	140
Hg ₂ Cl ₂	к	-265	-211	196
HgO	к	-90	-58,4	73
K ⁺	aq	-251	-282	103
KOH	aq	-477	-441	92
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	к	-6057	-5137	687

Продолжение табл.

Вещество или ион	Состоя- ние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
KBr	к	-392	-379	96
KBr	aq	-372	-385	183
KCl	к	-436	-408	83
KCl	г	-216	-235	239,5
KCl	aq	-419	-413	158
KClO ₃	к	-391	-290	143
KI	к	-328	-322	104
KI	aq	-307	-334	212
KNO ₃	к	-493	-393	133
KNO ₃	aq	-458	-393	291
KMnO ₄	к	-813	-714	172
K ₂ SO ₄	к	-1438	-1320	176
Li ⁺	aq	-278	-294	14
LiOH	к	-487	-444	50
Li ₂ CO ₃	к	-1215	-1130	90
Mg ²⁺	aq	-462	-456	-118
MgCO ₃	к	-1113	-1029	66
MgCl ₂	к	-642	-592	89,5
MgCl ₂ · 6H ₂ O	к	-2500	-1279	366
MgO	к	-602	-570	27
Mg(OH) ₂	к	-925	-834	63
MgSO ₄	к	-1278	-1174	91,6
MgSO ₄ · 7H ₂ O	к	-3384	—	—
Mn ²⁺	aq	-219	-223	-84
MnSO ₄	к	-1064	-956	112
N ₂	г	0	0	191,5
NH ₃	г	-46,2	-16,6	192,5
NH ₃	aq	-80,8	-26,6	110
NH ₄ ⁺	aq	-133	-79,5	113
NH ₄ Cl	к	-315	-204	94,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	к	-1179	-900	220
N ₂ O	г	81,5	103,6	220
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO ₂	г	33,8	51,8	240,5
N ₂ O ₄	г	9,7	98,3	304,3
HNO ₂	aq	-119	-56	153
HNO ₃	ж	-173	-80	155

Продолжение табл.

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
NO_3^-	aq	-207	-114	146
Na	к	0	0	51
Na^+	aq	-240	-262	60
Na_2CO_3	к	-1131	-1048	136
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	к	-4077	-3906	2172
NaHCO_3	к	-948	-852	102
NaF	к	-569	-541	59
NaCl	к	-411	-384	72
NaNO_2	к	-359	—	—
NaNO_3	к	-425	-366	116
NaOH	к	-427	-380	60
Na_2SO_3	к	-1117	-1043	146
Na_2SO_4	к	-1384	-1267	149
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	к	-4324	-3644	593
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	к	-2117	-1043	335
O_2	г	0	0	205
O_3	г	142	163	238
P_4	белый	0	0	44,4
P	красный	-17,4	-12	22,8
PCl_3	г	-306	-286	312
PCl_5	г	-399	-325	353
H_2PO_4^-	aq	-1302	-1135	89
HPO_4^{2-}	aq	-1299	-1094	-36
PO_4^{3-}	aq	-1284	-1026	-218
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	aq	-2276	—	—
PbO	к	-218	-188	69
PbO_2	к	-277	-219	77
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	к	-964	—	—
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	к	-1854	—	—
S	ромбич.	0	0	32
S	монокл.	0,3	0,1	32,6
SO_2	г	-297	-300	249
SO_3	г	-395	-370	256
H_2S	г	-20	-33	206
H_2SO_4	aq	-907	-742	17
HSO_4^-	aq	-886	-753	127

Продолжение табл.

Вещество или ион	Состоя- ние	$\Delta H_{обр}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{обр}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
SO_4^{2-}	aq	-907	-742	17,2
SiO_2	кварц	-859	-805	42
ZnO	к	-348	-318	44
$ZnCl_2$	к	-416	-369	108
$ZnSO_4$	к	-979	-872	125
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	к	-3076	-2560	387
Органические вещества				
CH_4	г	-75	-51	186
C_2H_2	г	227	209	201
C_2H_4	г	52	68	219
C_2H_6	г	-107	-33	229
C_6H_6	ж	49	125	173
CH_3Cl	г	-82	-59	234
CH_2Cl_2	г	-88	-59	271
$CHCl_3$	г	-100	-67	296
CCl_4	г	-107	-64	309
CH_3Br	г	-35,6	-26	246
CH_2Br_2	г	-4,2	-5,9	294
CBr_4	г	25	16	331
CH_3OH	ж	50	36	358
C_2H_5OH	ж	-239	-166	127
C_2H_5OH	ж	-278	-175	161
$C_2H_5OC_2H_5$	ж	-279,4	-123,0	253,13
$C_2H_5OC_2H_5$	г	-252,2	-122,3	342,67
Глицерин	ж	-671	-479	205
Формальдегид	г	-116	-110	219
Ацетальдегид	г	-166	-134	265
Ацетон	ж	-247	-154	199
$HCOOH$	ж	-410	-346	129
$HCOO^-$	aq	-410	-335	92
CH_3COOH	ж	-487	-392	160
CH_3COO^-	aq	489	-404	205
C_3H_7COOH	ж	-535	-376	226
$C_3H_7COO^-$	к	-536	-372	202
Глюкозо-1-фос- форная кислота	aq	—	-1789,5	—
Нитробензол	ж	16	146	224

Окончание табл.

Вещество или ион	Состоя- ние	$\Delta H_{обр}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{обр}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
Анилин	ж	31	149	191
Глицин	к	-537	-378	103,5
Глицин	aq	-523	-380	158,6
Цистеин	к	-532,6	-342,7	169,9
L-лейцин	aq	-643,4	-352,3	207,5
D,L-лейцилглицин	aq	—	-464	—
Глицил-глицин	aq	-734,3	492,1	231,4
Пируват-ион	aq	-596,2	-472,4	171,5
L-молочная кислота	aq	-686	-539	222
Сахароза	к	-2222	-1545	360
D-глюкоза	aq	-1263,8	-917,0	269,5
D-глюкоза	к	-1274,5	-910,6	212,1

5. ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	Состоя- ние	$\Delta H_{гор}^{\circ}$, кДж/моль	Вещество	Состоя- ние	$\Delta H_{гор}^{\circ}$, кДж/моль
H ₂	г	-286	C ₂ H ₂	г	-1305
C ₄	г	-882	C ₂ H ₅ OH	ж	-1371
CH ₃ Br	г	-770	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	ж	-2727
CH ₃ Cl	г	-687	NH ₂ CH ₂ COOH	к	-981
CH ₃ I	ж	-815	CO(CH ₃) ₂	ж	-1786
CH ₃ NH ₂	г	-1071	C ₃ H ₈ O	ж	-1986
CH ₃ OH	ж	-715	C ₆ H ₆	ж	-3273
CH ₂ O	г	-561	C ₆ H ₁₂	ж	-3920
HCOOH	ж	-263	C ₆ H ₅ NH ₂	ж	-3396
CO(NH ₂) ₂	к	-634	C ₆ H ₅ NO ₂	ж	-3093
CHCl ₃	ж	-373	C ₆ H ₅ OH	к	-3064
CHI ₃	к	-677	Глюкоза	к	-2810
C ₂ H ₆	г	-1541	Фруктоза	к	-2827
C ₂ H ₄	г	-1387	CH ₃ COOH	ж	-876

**6. СРЕДНЯЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОТА ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Вещество	Q, кДж/г	Q, ккал/г
Белки	17	4,1
Жиры	39	9,3
Углеводы	17	4,1

**7. ПЕРИОДЫ ПОЛУРАСПАДА НЕКОТОРЫХ РАДИОНУКЛИДОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ**

Нуклид	$t_{1/2}$	Нуклид	$t_{1/2}$
¹⁴ C	$5,71 \cdot 10^3$ лет	²²⁶ Ra	1600 лет
¹⁴⁴ Ce	284,4 сут	²²⁸ Ra	5,76 года
⁵¹ Cr	27,703 сут	²²² Rn	3,824 сут
¹³⁷ Cs	30,17 года	¹⁰⁶ Ru	367 сут
¹³¹ I	8,054 сут	⁹⁰ Sr	28,7 года
¹⁹² Ir	74,08 сут	⁹⁵ Zr	64 сут

**8. КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Вещество	$T_{зам}, ^\circ\text{C}$	Криометрическая постоянная, К·кг/моль	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Эбулиометрическая постоянная, К·кг/моль
Вода	0,00	1,86	100,0	0,52
Бензол	5,45	5,07	80,2	2,57
Нитробензол	5,85	6,9	211,03	5,27
Циклогексан	6,2	20,2	81,5	2,75
Диоксан	12,34	4,72	100,8	3,2
Диэтиловый эфир	-177,0	1,79	34,6	2,02
Этанол	-114,0		78,0	1,15
Уксусная кислота	16,64	3,9	117,8	3,1
Камфора	178,4	39,8	204,0	6,09

9. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ f ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ионы	Ионная сила (μ) раствора									
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	
H^+	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85	
NH_4^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44	
OH^- , F^- , ClO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46	
Na^+ , $H_2PO_4^-$	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63	
Pb^{2+} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , HPO_4^{2-}	0,90	0,87	0,66	0,62	0,36	0,29	0,25	0,22	0,18	
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}	0,90	0,87	0,67	0,63	0,38	0,30	0,26	0,24	0,20	
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21	
Mg^{2+} , Be^{2+}	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23	
PO_4^{3-}	0,80	0,73	0,40		0,10					
Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	0,80	0,74	0,45		0,18					

10. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Объект	pH
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6
Морская вода	8,0
Сыворотка крови	7,35–7,45
Артериальная кровь	7,36–7,42
Венозная кровь	7,26–7,36
Спинномозговая жидкость	7,35–7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слезная жидкость	7,4
Слюна	6,35–6,85
Чистый желудочный сок	0,9
Желудочное содержимое через 45 мин после пробного завтрака	1,5–2,0

Продолжение таблицы

Объект	pH
Сок поджелудочной железы	7,5–8,0
Молоко	6,6–6,9
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6–6,9
Печень (внутриклеточная жидкость):	
купфферовские клетки	6,4–6,5
клетки по периферии долек	7,1–7,4
клетки в центре долек	6,7–6,9
Желчь в протоках	7,4–8,5
Желчь в пузыре	5,4–6,9
Моча	4,8–7,5
Содержимое тонкого кишечника	7,0–8,0
Кал	7,0–7,5

11. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$T, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$T, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$T, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$
0	0,11	30	1,48	60	9,55
5	0,17	35	2,09	70	15,8
10	0,30	37	2,4	80	25,8
15	0,46	40	2,95	90	38,8
20	0,69	50	5,50	100	55,0
25	1,0				

**12. СИЛОВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ И КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОТ
ПО РЕАКЦИИ $\text{HВ}^x + \text{H}_2\text{O} = \text{В}^{x-1} + \text{H}_3\text{O}^+$**

Кислота	pK_a	K_a
$\text{Ag}^+ \cdot \text{aq}$	11,99	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{aq}$	5,02	$9,55 \cdot 10^{-6}$
H_3BO_3	9,14	$7,24 \cdot 10^{-10}$

Продолжение таблицы

Кислота	pK_a	K_a
$Va^{2+} \cdot aq$	13,36	$4,36 \cdot 10^{-14}$
HBr	-9	10^9
$CO_2 + H_2O$	6,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$
HCO_3^-	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	3,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$H_2C_2O_4^-$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
$HC_2O_4^-$	4,21	$6,16 \cdot 10^{-5}$
C_2H_5COOH	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
C_2H_5OH	> 15	$< 10^{-15}$
$CH_2OHCHONCOOH$ (глицериновая)	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CHONCOOH$ (молочная)	3,83	$1,48 \cdot 10^{-4}$
$H_6C_4O_6$ (винная)	3,04	$9,12 \cdot 10^{-4}$
Аскорбиновая	4,04	$9,12 \cdot 10^{-5}$
Глюконовая	3,86	$1,38 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	4,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$
C_6H_5OH (фенол)	10,0	10^{-10}
HHb (гемоглобин)	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$
HHb—O ₂ (оксигемоглобин)	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$Ca^{2+} \cdot aq$	12,77	$1,70 \cdot 10^{-13}$
HCl	-7	10^7
HClO	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
HClO ₃	0	1
HClO ₄	-10	10^{10}
$Co^{2+} \cdot aq$	8,90	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$Cr^{3+} \cdot aq$	3,95	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$H_2Cr_2O_7$	1,64	$2,29 \cdot 10^{-2}$
$Cu^{2+} \cdot aq$	7,34	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$Fe^{3+} \cdot aq$	2,17	$6,76 \cdot 10^{-3}$
$Fe^{2+} \cdot aq$	6,74	$1,82 \cdot 10^{-7}$
HF	3,18	$6,61 \cdot 10^{-4}$
HI	-10	10^{10}
$K^+ \cdot aq$	14,46	$3,47 \cdot 10^{-15}$
$Li^+ \cdot aq$	13,64	$2,29 \cdot 10^{-14}$
$Mg^{2+} \cdot aq$	11,42	$3,80 \cdot 10^{-12}$
$Mn^{2+} \cdot aq$	10,59	$2,57 \cdot 10^{-11}$
$HMnO_4$	-3	10^3

Оокнчание таблицы

Кислота	pK_a	K_a
NH_4^+	9,24	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$CH_3NH_3^+$	10,66	$2,19 \cdot 10^{-11}$
HCN	9,0	10^{-9}
HNO_2	3,29	$5,13 \cdot 10^{-4}$
HNO_3	-1,32	21
H_2O	15,74	$1,82 \cdot 10^{-16}$
H_3O^+	-1,74	55
H_2O_2	11,62	$2,40 \cdot 10^{-12}$
H_3PO_4	2,14	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$H_2PO_4^-$	7,21	$6,16 \cdot 10^{-8}$
HPO_4^{2-}	12,34	$4,57 \cdot 10^{-13}$
$Pb^{2+} \cdot aq$	6,15	$7,08 \cdot 10^{-7}$
H_2S	6,98	$1,05 \cdot 10^{-7}$
HS^-	13	10^{-13}
$SO_2 + H_2O$	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$
HSO_3^-	7,20	$6,31 \cdot 10^{-8}$
H_2SO_4	-3	10^3
HSO_4^-	1,95	$1,12 \cdot 10^{-2}$
$Sr^{2+} \cdot aq$	13,17	$6,76 \cdot 10^{-14}$
$Zn^{2+} \cdot aq$	7,69	$2,04 \cdot 10^{-8}$

13. КОНСТАНТЫ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ И ГИДРОКСИДОВ (25 °С)

Вещество	K_S	Вещество	K_S
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	AgNO ₂	$1,6 \cdot 10^{-4}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Ag ₂ S ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbC ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	$7,7 \cdot 10^{-7}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Cu(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-20}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Tl ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	Tl ₂ C ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	Tl ₃ PO ₄	$6,7 \cdot 10^{-8}$
FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	Tl ₂ S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Tl ₂ SO ₃	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Tl ₂ SO ₄	$4,0 \cdot 10^{-3}$
HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ S ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$		

**14. КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (25 °С)**

M^{n+}	Лиганд	Константа
Al^{3+}	OH^-	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-33}$
Zn^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 1,99 \cdot 10^{-18}$
Cu^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 2,75 \cdot 10^{-15}$
Cr^{3+}	OH^-	$K_{1-4} = 1,26 \cdot 10^{-30}$
Cd^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 2 \cdot 10^{-9}$
Zn	(H_2O)	$K_{1-4} = 2,1 \cdot 10^{-10}$
Ag^+	NH_3	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-8}$
Cd^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8,5 \cdot 10^{-6}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$
Co^{3+}	NH_3	$K_{1-6} = 6,2 \cdot 10^{-36}$
Cu^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$
Hg^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$
Ni^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$
Zn^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8,3 \cdot 10^{-12}$
Al^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$
Fe^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$
Bi^{3+}	Br^-	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$
Pt^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$
Bi^{3+}	Cl^-	$K_{1-6} = 3,8 \cdot 10^{-7}$
Pt^{2+}	Cl^-	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-16}$
Bi^{3+}	I^-	$K_{1-6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$
Hg^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$
Pb^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,2 \cdot 10^{-4}$
Cd^{2+}	I^-	$K_{1-5} = 7,1 \cdot 10^{-6}$
Hg^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,48 \cdot 10^{-30}$
Ag^+	CN^-	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$
Au^+	CN^-	$K_{1-2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$
Cd^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 7,8 \cdot 10^{-18}$
Co^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 8,1 \cdot 10^{-20}$
Co^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1 \cdot 10^{-64}$
Cu^+	CN^-	$K_{1-4} = 2,0 \cdot 10^{-30}$
Fe^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$
Fe^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$
Ni^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$

Продолжение таблицы

M^{n+}	Лиганд	Константа
Ag ⁺	SCN ⁻	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$
Bi ³⁺	SCN ⁻	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$
Co ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$
Cu ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-3} = 3,0 \cdot 10^{-7}$
Fe ³⁺	SCN ⁻	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-4}$
Hg ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$
Cd ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$
Cu ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$
Pb ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$
Hg ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$
Ag ⁺	SO ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 1 \cdot 10^{-9}$
Cu ⁺	SO ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$
Hg ²⁺	SO ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 1,1 \cdot 10^{-25}$
Ag ⁺	NO ₂ ⁻	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$
Cd ²⁺	NO ₂ ⁻	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Al ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$
Cr ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$
Fe ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$
Mn ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-20}$
Ca ²⁺	Серин	$K_1 \approx 0,32$
Fe ²⁺	Серин	$K_1 = 10^{-7}$
Co ²⁺	Серин	$K_1 = 10^{-8}$
Cu ²⁺	Серин	$K_{1-2} = 2,83 \cdot 10^{-15}$
Mg ²⁺	Пролин	$K > 10^{-4}$
Mn ²⁺	Пролин	$K_{1-2} = 3,16 \cdot 10^{-6}$
Fe ²⁺	Пролин	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-9}$
Co ²⁺	Пролин	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$
Cu ²⁺	Пролин	$K_{1-2} = 1,58 \cdot 10^{-17}$
Zn ²⁺	Пролин	$K_{1-2} = 6,31 \cdot 10^{-11}$
Mn ²⁺	Лизин	$K_1 = 10^{-2}$
Fe ²⁺	Лизин	$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-5}$
Co ²⁺	Лизин	$K_{1-2} = 1,68 \cdot 10^{-7}$
Ni ²⁺	Лизин	$K_{1-2} = 1,58 \cdot 10^{-9}$
Cu ²⁺	Лизин	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-14}$
Zn ²⁺	Лизин	$K_{1-2} = 2,51 \cdot 10^{-8}$
Mn ²⁺	Гистидин	$K_{1-2} = 1,82 \cdot 10^{-8}$

M^{n+}	Лиганд	Константа
Fe^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$
Co^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 1,38 \cdot 10^{-14}$
Ni^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-16}$
Cu^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 4,68 \cdot 10^{-19}$
Zn^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^{-13}$
Al^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
Ba^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
Bi^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
Ca^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
Cd^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-17}$
Co^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,9 \cdot 10^{-17}$
Co^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
Cr^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-21}$
Cu^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Fe^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-15}$
Fe^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-25}$
Hg^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$
Mg^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-10}$
Mn^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Pb^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
Tl^+	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
Tl^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$
Zn^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$
Ca^{2+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
Fe^{3+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Ca^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Mg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Cu^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$
Hg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Mg^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
Ca^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$
Mn^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$
Fe^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Co^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
Ni^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
Cu^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,6 \cdot 10^{-16}$
Zn^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,1 \cdot 10^{-10}$

M^{n+}	Лиганд	Константа
Mn ²⁺	Цистеинат-ион	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$
Fe ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 1,7 \cdot 10^{-12}$
Co ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-17}$
Ni ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-20}$
Zn ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$
Mg ²⁺	Аспарагиновая к-та	$K_1 = 3,72 \cdot 10^{-5}$
Ca ²⁺	Аспарагиновая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-2}$
Mn ²⁺	Аспарагиновая к-та	$K_1 = 1,82 \cdot 10^{-4}$
Co ²⁺	Аспарагиновая к-та	$K_{1-2} = 6,61 \cdot 10^{-11}$
Cu ²⁺	Аспарагиновая к-та	$K_{1-2} = 4,47 \cdot 10^{-16}$
Zn ²⁺	Аспарагиновая к-та	$K_{1-2} = 7,08 \cdot 10^{-11}$
Mg ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$
Ca ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 8,91 \cdot 10^{-3}$
Mn ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 5,01 \cdot 10^{-4}$
Fe ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-5}$
Co ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,47 \cdot 10^{-9}$
Ni ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 4,57 \cdot 10^{-11}$
Cu ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,98 \cdot 10^{-15}$
Zn ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,47 \cdot 10^{-10}$
Ni ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
Cu ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Co ³⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
Fe ³⁺	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
Mg ²⁺	Глицил-глицин	$K_1 = 8,7 \cdot 10^{-2}$
Ca ²⁺	Глицил-глицин	$K_1 = 5,75 \cdot 10^{-2}$
Mn ²⁺	Глицил-глицин	$K_1 = 7,08 \cdot 10^{-3}$
Co ²⁺	Глицил-глицин	$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^{-6}$
Cu ²⁺	Глицил-глицин	$K_{1-2} = 2,19 \cdot 10^{-12}$
Zn ²⁺	Глицил-глицин	$K_{1-2} = 2,69 \cdot 10^{-7}$
Mg ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} = 10^{-4}$
Mn ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} \approx 3,2 \cdot 10^{-5}$
Fe ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} = 3,16 \cdot 10^{-19}$
Co ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} = 7,41 \cdot 10^{-9}$
Ni ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} = 2,51 \cdot 10^{-11}$
Cu ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-15}$
Zn ²⁺	Аспарагин	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-9}$
Mn ²⁺	Гли-Гли-Гли	$K_1 = 3,89 \cdot 10^{-2}$

M^{n+}	Лиганд	Константа
Co^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_{1-2} = 2,57 \cdot 10^{-6}$
Cu^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_{1-2} = 2,75 \cdot 10^{-11}$
Zn^{2+}	Гли-Гли-Гли	$K_{1-2} = 4,79 \cdot 10^{-7}$

15. СТАНДАРТНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ (РЕДОКС) ПОТЕНЦИАЛЫ (25 °С)

Полуреакция	φ^0 , В
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag\downarrow$	+0,80
$[Ag(NH_3)_2] + e^- \rightleftharpoons Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag\downarrow + Cl^-$	+0,283
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au\downarrow$	+1,68
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	+1,41
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au\downarrow$	+1,50
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,09
$HBrO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + H_2O$	+1,34
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HBrO + 2H_2O$	+1,45
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,95
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co\downarrow$	-0,29
$Co^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Co\downarrow$	+0,46
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,1
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$[Cr(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Cr(CN)_6]^{4-}$	-1,28
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu\downarrow$	+0,53
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu\downarrow$	+0,35
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,16
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$	+0,86
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,77
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00

Полуреакция	φ^0 , В
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ (рН = 7)	-0,414
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow$	+0,85
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,80
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Cd}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$	-0,403
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,24
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,73
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	+0,26
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,20
$\text{NO}_2^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2$	+0,88
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (рН = 7)	+0,82
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17

Полуреакция	φ^0 , В
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}\downarrow$	-0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}\downarrow$	-0,36
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}\downarrow$	-0,76
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04

**16. ФОРМАЛЬНЫЕ (МИД-ПОЙНТ) ПОТЕНЦИАЛЫ
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПАР
(25 °С, РН=7)**

Окислительно-восстановительная пара	φ^0 , В
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
Цитохром <i>a</i> ₃ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,55
Гемоцианин $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	+0,54
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ / \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,42
Цитохром <i>i</i> $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,37
Цитохром <i>a</i> $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,29
Цитохром <i>c</i> $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,254
Цитохром <i>c</i> ₁ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,21
Гемоглобин/метгемоглобин	+0,17
Миоглобин	+0,04
Фумарат + 2H^+ / сукцинат	+0,03
$\text{НАДФ}^+ + \text{H}^+ / \text{НАДФ} - \text{H}$	-0,324
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ / \text{HCOO}^-$	-0,42
Метиленовый синий	+0,01
Оксалоацетат + 2H^+ / малат	-0,17
Пируват + 2H^+ / лактат	-0,19
Ацетальдегид + 2H^+ / этанол	-0,20
$\text{ФАД} + 2\text{H}^+ / \text{ФАД} - \text{H}_2$	-0,22
$\text{НАД}^+ + \text{H}^+ / \text{НАД} - \text{H}$	-0,32

Окончание таблицы

Окислительно-восстановительная пара	φ'^0 , В
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,42
Ферредоксин	-0,43
Ацетат + CO_2 + 2H^+ /пируват	-0,70

17. ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ СРАВНЕНИЯ

Электрод	$c(\text{KCl})$, моль/л	Потенциалы (В) при различных температурах (°С)				
		18	20	25	30	37
Каломельный	0,1	0,337	0,337	0,337	0,336	0,336
	1,0	0,285	0,284	0,283	0,282	0,280
	насыщ.	0,248	0,447	0,244	0,241	0,236
Хлорсеребряный	0,1	—	0,290	0,290	—	—
	1,0	—	0,237	0,238	—	—
	насыщ.	0,199	0,200	0,201	0,202	0,204

18. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KCl

Температура, °С	$\kappa \cdot 10^{-2}$, См·м ⁻¹		
	$c(\text{KCl})$, моль/л		
	0,1	0,02	0,01
15	0,01048	0,002243	0,001147
16	0,01072	0,002294	0,001173
17	0,01095	0,002345	0,001199
18	0,01119	0,002397	0,001225
19	0,01143	0,002449	0,001251
20	0,01167	0,002501	0,001278
21	0,01191	0,002553	0,001305
22	0,01215	0,002606	0,001332
23	0,01239	0,002659	0,001359
24	0,01264	0,002712	0,001386
25	0,01288	0,002765	0,001417

19. ПРЕДЕЛЬНАЯ МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ИОНОВ

Ион	$\Lambda_{\infty} \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$		Ион	$\Lambda_{\infty} \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	
	291 К	298 К		291 К	298 К
H ⁺	315,0	349,8	ОН ⁻	171,0	198,3
Na ⁺	42,8	50,1	Cl ⁻	66,0	76,35
K ⁺	63,9	73,5	NO ₃ ⁻	62,3	71,46
NH ₄ ⁺	63,9	73,5	HCOO ⁻	47,0	54,6
Ag ⁺	53,5	61,9	CH ₃ COO ⁻	34,0	40,9
1/2 Mg ²⁺	44,9	53,0	C ₂ H ₅ COO ⁻	—	35,8
1/2 Ca ²⁺	—	60,0	C ₃ H ₇ COO ⁻	—	32,6
1/2 Ba ²⁺	54,6	63,6	1/2 CO ₃ ²⁻	60,5	69,3
1/2 Pb ²⁺	60,5	70,0	1/2 SO ₃ ²⁻	68,4	80,0

20. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ 293 К

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
Ацетон	23,70	Муравьиная кислота	37,58
Бензол	28,88	Уксусная кислота	27,80
Вода	72,75	Пентан	16,00
Гексен	18,42	Пиридин	38,00
Глицерин	59,40	Этиленгликоль	46,1
Диэтиловый эфир	17,00	Этанол	22,03
Метанол	22,61		

21. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

T, °C	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	T, °C	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	T, °C	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
10	77,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Литература

Основная:

1. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия: учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 976 с.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов Под редакцией Ю. А. Ершова. М.: Изд-во: Юрайт, 2011. – 560 с.
3. С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Изд-во: ВШ, 2010. – 256 с.
4. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2009. – 784 с.

Дополнительная:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 1 и 2. М.: Изд-во «Дрофа», 2005.
2. М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. Коллоидная химия. СПб.: Изд-во «Лань», 2008. – 336 с.
3. Ленский А.С., Белавин И.Ю., Быликин С.Ю. Биофизическая и бионеорганическая химия: Учебник для студентов мед. вузов. М.: Изд-во «Мед. информ. агентство», 2008. – 416 с.
4. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. В 2-х томах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: Специальная Литература, 1998. – 232 с.: ил.
6. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. –М.: Мир, 1976. –600 с.
7. Чанг Р. Физическая химия с приложением к биологическим системам. –М.: Мир, 1980. –662 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Модуль 1.	
ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	5
Задачи с решениями	7
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	26
Модуль 2.	
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ	40
Задачи с решениями	45
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	63
Модуль 3.	
УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ, ЛИГАНДООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ	71
Задачи с решениями	77
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	110
Модуль 4.	
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ И РЕДОКС-РАВНОВЕСИЯ ..	130
Задачи с решениями	134
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	157
Модуль 5.	
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ВМС И ИХ РАСТВОРЫ	166
Задачи с решениями	171
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	188
Приложение	199
Литература	224