



# **УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ**





## ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

среда \ индикаторы	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Метилоранж	розовый	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
pH-водородный показатель	pH < 7	pH = 7	pH > 7

л а к м у с



р-р кислоты



р-р нейтральный

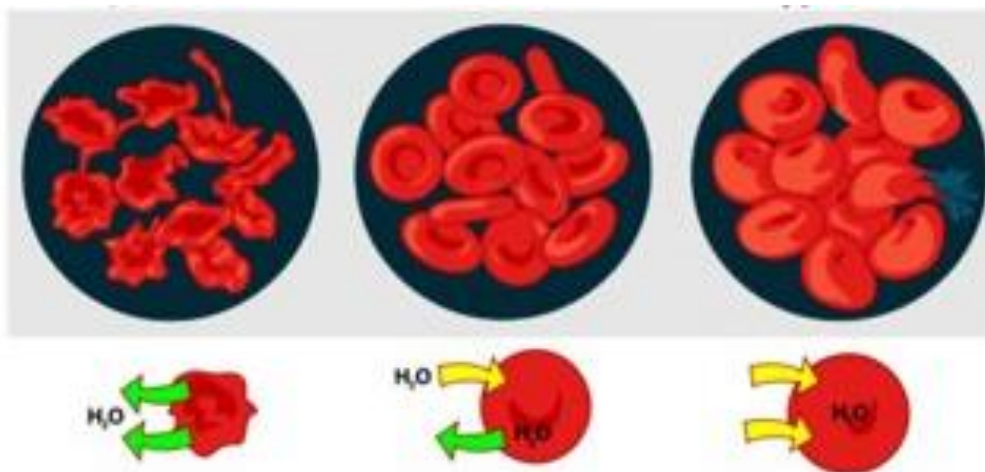


р-р щелочи

Гипертонический

Изотонический

Гипотонический





**МИНИСТЕРСТВО ПО СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ  
И ЗДРАВООХРАНЕНИЮ РФ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

**Кафедра общей химии**

# **УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

**Учебно-методическое пособие для аудиторной и внеаудиторной  
самостоятельной работы студентов 1 курса медицинского вуза**

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

Краснодар  
2009



УДК 541.123.21  
ББК 24.5  
У 91

**Составители:**

зав. каф. общей химии КГМУ, д. п. н., профессор **Литвинова Т.Н.**,  
доцент каф. общей химии, к.х.н. **Кириллова Е.Г.**

Под редакцией профессора Т.Н. Литвиновой

**Рецензенты:**

Зав. кафедрой общей и биоорганической химии Волгоградского государственного медицинского университета,  
профессор, д. х. н. **Брель А.К.**

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

Учебно-методическое пособие «Учение о растворах. Протолитические и гетерогенные равновесия» подготовлено на базе примерной программы по общей химии (2002 года) в соответствии с интегративно-модульной системой обучения студентов медицинского вуза общей химии, разработанной на кафедре общей химии.

Предназначено для студентов 1 курса лечебного, педиатрического, медико-профилактического, фармацевтического и стоматологического факультетов Кубанского государственного медицинского университета.

Данное пособие может быть использовано студентами биологических факультетов университетов.

Рекомендованы к печати ЦМС КГМУ  
протокол № 6 от 16 января 2009 г.

УМО – 17–28/599–Д  
18.09.08 г.



## Предисловие

Учебно-методическое пособие «Учение о растворах. Протолитические и гетерогенные равновесия» предназначено для самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов 1 курса лечебного, педиатрического, стоматологического, медико-профилактического и фармацевтического факультетов.

В данный модуль курса общей химии входит такой важный для будущего врача теоретический материал, как основы современного учения о растворах, так как все биохимические реакции протекают в организме в растворах.

В структуру модуля включены модульные единицы:

- Вода как универсальный биорастворитель
- Коллигативные свойства растворов
- Свойства растворов электролитов и неэлектролитов
- Протолитические процессы
- Теории кислот и оснований
- Автопротолиз как протолитическая реакция
- Водородный показатель pH, колориметрический метод определения pH
- Гидролиз как протолитическая реакция, его биологическая роль
- Буферные системы, механизм действия, биологическая роль
- Гетерогенные процессы, биологическая роль

Учебный материал необходим для понимания электролитного и водного балансов в организме человека, возможностей его нарушения и коррекции. Изучение протолитических и гетерогенных равновесий дает возможность понять сущность протолитического и гетерогенного балансов, как компонентов системного гомеостаза внутренней среды организма.

Учебно-методическое пособие содержит в лаконичной форме основные теоретические понятия, определения, законы и закономерности, входящие в содержание изучаемого модуля.

Кроме краткой теоретической части в пособие включены учебно-целевые вопросы, обучающие задачи и упражнения с решениями, задания для самостоятельного выполнения с ответами для самоконтроля усвоения учебного материала. Список основной и дополнительной литературы, ресурсы Интернет дают возможность студентам самостоятельно работать с другими учебными материалами.

В данном пособии дается описание и приводится алгоритм действий выполнения учебно-исследовательских лабораторных работ, составления протокола экспериментальной части занятий.

Профессиональная направленность содержания модуля, четкая формулировка целей его изучения, предложенная методическая поддержка позволят студентам освоить необходимый химический учебный материал, осознать его значимость для медицинского образования.



**Модуль курса общей химии**  
**«Учение о растворах.**  
**Протолитические и гетерогенные равновесия»**

**Цели изучения модуля:** систематизация, интеграция, углубление, расширение знаний о растворах электролитов и неэлектролитов, их основных свойствах, теориях кислот и оснований, протолитических и гетерогенных реакциях, закономерностях их протекания, биологической значимости; **формирование** ценностного отношения к полученным знаниям как профессионально ориентированным.

В результате изучения модуля:

Студент должен **иметь представление** о:

- биологической роли растворов, их применении в медицинской практике;
- термодинамике процесса растворения;
- биологической роли коллигативных свойств растворов, их применении в медико-биологических исследованиях;
- закономерностях протекания протолитических и гетерогенных реакций.

Студент должен **знать**:

- свойства а) воды, как уникального биорастворителя; б) растворов электролитов и неэлектролитов, как основы для изучения электролитного баланса организма; в) коллигативные свойства растворов;
- суть теорий, объясняющих свойства растворов сильных и слабых электролитов (закон разведения Оствальда, теория Дебая и Хюккеля);
- суть теорий кислот и оснований; типы протолитических реакций;
- механизм действия буферных систем и их роль в поддержании кислотно-основного баланса;
- водородный показатель pH, его биологическое значение;
- активность ионов, ионную силу растворов, биологическое значение;
- константу растворимости и ее значение для характеристики гетерогенных процессов;
- химические реакции, лежащие в основе образования костной, зубной тканей, конкрементов.

Студент должен **уметь**:

- с помощью математического аппарата рассчитывать осмотическое давление растворов, изменение температуры кристаллизации и кипения растворов, активность ионов и ионную силу растворов; степень диссоциации электролитов, pH сильных и слабых электролитов, константу и степень гидролиза; pH буферных растворов, буферную ем-



кость, константу растворимости и растворимость малорастворимых соединений;

- использовать расчеты для объяснения, прогнозирования, интерпретации химических процессов, их значимости для живого организма;
- описывать наблюдения эксперимента и представлять результаты наблюдений и экспериментов в виде таблиц, графиков, делать обобщающие выводы и оформлять отчет по лабораторной работе;
- определять рН раствора с помощью индикаторов.

Студент должен **закреплять навыки:**

- самостоятельно работать с учебной, научной и справочной литературой, вести поиск и делать обобщающие выводы;
- соблюдать элементарные правила техники безопасности и правила работы в химических лабораториях, с лабораторной посудой.

### **Темы занятий модуля**

#### **Для студентов лечебного и педиатрического факультетов**

1. Вода как универсальный биорастворитель. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.
2. Протолитические равновесия. Водородный показатель. Колориметрическое определение рН.
3. Протолитические равновесия. Теории кислот и оснований. Гидролиз, его биологическая роль.
4. Протолитические равновесия. Буферные системы и растворы. Механизм действия буферных систем. Буферная ёмкость.
5. Протолитический баланс в организме. Буферные системы организма.
6. Гетерогенные процессы и равновесия. Химизм формирования костной, зубной тканей, конкрементов.
7. **Защита модуля: «Учение о растворах. Протолитические и гетерогенные равновесия».** Обобщение содержания модуля, коррекция знаний.

#### **Для студентов стоматологического факультета**

1. Энергетическая и кинетическая характеристики химических реакций.
2. Осмос. Теории кислот и оснований. Растворы электролитов. Водородный показатель(рН).
3. Протолитические равновесия. Буферные растворы. Буферные системы организма.
4. Гетерогенные процессы и равновесия.
5. **Защита модуля: «Энергетическая и кинетическая характеристика химических реакций. Протолитические и гетерогенные равновесия».** Обобщение содержания модуля, коррекция знаний.



### Для студентов медико-профилактического факультета

1. Химическая термодинамика и кинетика.
2. Осмос. Протолитические реакции в растворах. pH растворов. Гидролиз
3. Кислотно-основной баланс в организме (КОБ). Буферные системы и их роль в поддержании КОБ.
4. Гетерогенные процессы и равновесия.
5. **Защита модуля: «Энергетическая и кинетическая характеристика химических реакций. Реакции, протекающие в растворах. Протолитические и гетерогенные равновесия».** Обобщение содержания модуля, коррекция знаний.

### Для студентов фармацевтического факультета

1. Вода как универсальный биорастворитель. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.
2. Протолитические равновесия. Водородный показатель. Колориметрическое определение pH.
3. Протолитические равновесия. Теории кислот и оснований. Гидролиз, его биологическая роль.
4. Обменные реакции в растворах.
5. Гетерогенные процессы и равновесия.
6. Окислительно-восстановительные реакции.
7. Количественная характеристика ОВР. Электродные потенциалы. Определение направления ОВР.
8. **Защита модуля: «Растворы. Протолитические и гетерогенные равновесия. Окислительно-восстановительные процессы».** Обобщение содержания модуля, коррекция знаний.

### **Опорные знания**

При изучении данного модуля студенты опираются на знания химии доузовского этапа и общей химии I и II модулей:

- строение молекулы воды, её физико-химические свойства;
- растворы, растворимость веществ, тепловые явления при растворении, влияние различных факторов на растворимость;
- способы выражения концентрации веществ в растворе;
- теория электролитической диссоциации Аррениуса (ТЭД), ионное произведение воды, pH, индикаторы;
- ионные уравнения реакций;
- основные закономерности протекания химических реакций;
- химическое равновесие, принцип Ле Шателье, константа равновесия, закон действующих масс для обратимых процессов;
- гидролиз солей.



## Литература

### Основная

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для мед. спец. вузов /А. Берлянд, Ю. Ершов, А. Книжник.— М., Высшая школа, 2007. — 560 с.
2. Попков В.А., Пузаков С.А.Общая химия. Электронный учебник для вузов. — Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2007.— 976 с.
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2005. — 784 с.
4. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов.— 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР//— М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 — 224 с.— (Высшее образование)
5. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов Учебное пособие. Гриф УМО МЗ и СР / Т.Н. Литвинова [и др.]. —Изд.2-е, испр. и доп. — Ростов н/Д: Феникс, 2007.— 429 с.

### Дополнительная:

1. Бабичев А.В. Патология водно-электролитного гомеостаза. Часть 1. Издание СПбГПМА, 2003. — 136 с.
2. Горн М.М., Хейтц У.И., Сверинген П.Л, при участии Вебер К.С. Водно-электролитный и кислотно-основной баланс (краткое руководство). Пер. с англ. — СПб. — М.: «Невский Диалект» — Издательство БИНОМ», 1999. — 320 с
3. Дементьева И.И. Клинические аспекты состояния и регуляции кислотно-основного гомеостаза. — М.: ЮНИМЕД-пресс, 2002. — 80 с.
4. Калибачук В. А., Грищенко Л. И., Галинская В. И. и др. Медицинская химия. Знание, 2008. — 399 с.
5. Лекции
6. Ленский А.С., Белавин И.Ю, Быликин С.Ю. Биофизическая и бионеорганическая химия: Учебник для студ-в мед. вузов. М.: Изд-во «Мед.информационное агенство», 2008. — 416 с.
7. Мартыненко Б.В. Химия: кислоты и основания: Пособие для учащихся 8-11 кл. общеобразоват. Учреждений. — М.: Просвещение, 2000. —128 с.

### Список сайтов по химии:

1. Химия и жизнь—XXI век: научно-популярный журнал. <http://www.hij.ru>
2. Alhimik. <http://www.alhimik.ru>
3. Химия для всех. Электронный справочник за полный курс химии. <http://www.informika.ru/text/database/chemy/START.html>
5. Репетитор по химии. <http://www.chemistry.nm.ru>



## Введение

Растворы представляют особый интерес для всех разделов медицины, в частности, физиологии, биологии, фармации и др., так как все важнейшие биологические системы (кровь, моча, лимфа, пот, слюна и др.) являются водными растворами неорганических и органических веществ. Усвоение пищи, транспорт метаболитов и лекарственных препаратов, большинство биохимических реакций в живых организмах протекают в растворах. В связи с этим врачам, фармацевтам необходимо иметь чёткое представление о растворении веществ и свойствах растворов.

**Раствор** – гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов и продуктов их взаимодействия.

**Растворитель** – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях компонентов растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.

**Растворённое вещество** – компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объёме растворителя. В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов растворённым веществом считается электролит.

Впервые на значение взаимодействия между растворенным веществом и растворителем указал в 60-х годах прошлого века Д.И. Менделеев, выдвинувший химическую теорию растворов, согласно которой водные растворы содержат ряд неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с водой – гидратов. Гидратная теория растворов объяснила целый ряд явлений, наблюдавшихся при растворении и противоречащих физической теории растворения Аррениуса.



*Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907), русский ученый-энциклопедист. Родился 27 января (8 февраля) 1834 в Тобольске в семье директора гимназии. В 1850 поступил на естественное отделение Главного педагогического института в Петербурге, где его учителями были такие известные ученые, как физик Э.Х.Ленин, химик А.А.Воскресенский, математик Н.В.Остроградский.*

*В 1855–1856 работал учителем в Ришельевском лицее в Одессе.*

*В 1856 защитил магистерскую диссертацию в Петербургском университете, и в 1857 был утвержден приват-доцентом этого университета. Через два года был командирован в Гейдельберг, где работал у Р.Бунзена и Г.Кирхгофа. К этому периоду относится одно из важных его открытий – определение «температуры абсолютного кипения жидкостей», известной ныне под названием критической температуры. В 1860 Менделеев вместе с шестью другими русскими химиками принимал деятельное участие в работе знаменитого Международного съезда химиков в Карлсруэ, на котором Канницаро выступил со своей интерпретацией атомно-молекулярной теории Авогадро. Это выступление и дискуссия по поводу разграничения понятий*



атомов, молекул и эквивалентов послужили важной предпосылкой к открытию периодического закона.

Вернувшись в Россию (1861), Менделеев продолжил чтение лекций в университете и в том же году опубликовал первый отечественный учебник по органической химии. В 1864 был избран профессором химии Технологического института в Петербурге, в 1865 защитил докторскую диссертацию по теме «Рассуждение о соединении спирта с водой», в которой изложил гидратную теорию растворов. В том же году стал ординарным профессором Петербургского университета по кафедре технической химии, через два года возглавил кафедру неорганической химии.

В 1868 Менделеев приступил к работе над созданием фундаментального учебника по химии. Первая часть курса «Основы химии» вышла в свет двумя выпусками в 1868 и 1869 годах, а вторая, тоже двумя выпусками, – в 1871 году. Только при жизни ученого этот труд выдержал восемь изданий. В предисловии ко второму выпуску первой части Менделеев привел таблицу с символами 63 известных в то время элементов, расположенными в несколько столбцов, под названием «Опыт системы элементов», основанной на их атомном весе и химическом сходстве, а в марте 1869 на заседании Русского химического общества Н.А.Менишуткин изложил от имени Менделеева его периодическую систему элементов. В течение последующих двух лет Менделеев устранил многочисленные несообразности, возникшие при уточнении положения некоторых элементов в периодической системе, и в 1871 опубликовал две классические статьи – «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых элементов» (на русском языке) и «Периодическая законность химических элементов» (на немецком языке в «Анналах» Либиха). В первой статье Менделеев сделал смелое предположение о существовании неизвестных до того элементов – аналогов алюминия («экаалюминий»)–галлий, открыт в 1875 г.), бора («экабор») – скандий, открыт в 1879 г.), кремния («экакремний»)–открыт в 1886 г.).

В 1872 г. Менделеев приступил к изучению упругости газов, и в 1874 г. предложил обобщенное уравнение состояния идеального газа (уравнение Клайперона – Менделеева). В 1880–1885 гг. он занимался проблемами переработки нефти, предложил принцип ее дробной перегонки. В 1888 г. высказал идею подземной газификации углей, в 1891–1892 гг. разработал технологию изготовления нового типа бездымного пороха. В 1890 г., проработав 30 лет в Петербургском университете, Менделеев был вынужден покинуть его вследствие противоречий с министром Народного просвещения. В 1892 г. был назначен хранителем Депо образцовых мер и весов (которое в 1893 г. по его инициативе было преобразовано в Главную палату мер и весов) и во многом способствовал развитию метрического дела в России.

Менделеев был членом более 90 академий наук, научных обществ, университетов разных стран. Он является одним из основателей Русского химического общества (1868 г.); неоднократно избирался его президентом (1883–1884, 1891, 1892, 1894 гг.). Имя ученого – менделеевий – носит 101-й элемент в периодической таблице. В 1962 г. АН СССР учредила премию и Золотую медаль им. Д.И. Менделеева за лучшие работы по химии и химической технологии, в 1964 г. имя Менделеева было занесено на доску почета Бриджпортского университета в США наряду с именами Эвклида, Архимеда, Коперника, Галилея, Ньютона, Лавуазье. Умер Менделеев в Петербурге 20 января (2 февраля) 1907 г.



С точки зрения термодинамики вещество может самопроизвольно растворяться в жидкости в изобарно-изотермических условиях только в том случае, если процесс растворения сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Изменение энергии Гиббса в процессе растворения равно:

$$\Delta G_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{раств.}} - T\Delta S_{\text{раств.}}$$

Изменение энтальпии системы при растворении веществ складывается из её изменения в результате эндотермического процесса разрушения структуры вещества ( $\Delta H_{\text{структ.}}$ ) и её изменения в результате экзотермического процесса сольватации его частиц растворителем ( $\Delta H_{\text{сольв.}}$ )

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{структ.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

Если  $\Delta H_{\text{структ.}} > \Delta H_{\text{сольв.}}$ , то процесс растворения является эндотермическим, и в соответствии с принципом Ле Шателье растворимость вещества будет возрастать при нагревании. Это характерно для твёрдых веществ с ионной кристаллической решёткой.

Если  $\Delta H_{\text{структ.}} < \Delta H_{\text{сольв.}}$ , то процесс растворения является экзотермическим, и в соответствии с принципом Ле Шателье растворимость вещества будет возрастать при уменьшении температуры. Это характерно, как правило, для твёрдых веществ с молекулярной кристаллической решёткой и для жидкостей, имеющих малопрочные межмолекулярные связи, например, сахарозы, спиртов, глицерина, серной кислоты.

При растворении газов  $\Delta H_{\text{структ.}} = 0$ , поэтому процесс растворения газов в большинстве случаев экзотермичен и усиливается при охлаждении.

Если  $|T\Delta S_{\text{раств.}}| > |\Delta H_{\text{раств.}}|$ , то  $\Delta G_{\text{раств.}} < 0$ , следовательно, энтропийный фактор особенно при повышенных температурах будет способствовать растворению твёрдых и жидких веществ, так как происходит переход системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние, сопровождающееся увеличением энтропии. Напротив, при растворении газов в жидкости происходит переход в более упорядоченное состояние, сопровождающееся уменьшением энтропии, поэтому  $\Delta G_{\text{раств.}} < 0$  только при выполнении соотношения  $|T\Delta S_{\text{раств.}}| < |\Delta H_{\text{раств.}}|$ , чему и способствует понижение температуры.

В растворах в организме человека протекает, главным образом, 4 типа реакций: протолитические, гетерогенные, лигандообменные и окислительно-восстановительные.

В данном модуле курса общей химии изучаются свойства воды как универсального биорастворителя, коллигативные свойства растворов неэлектролитов и электролитов, а также **протолитические и гетерогенные** реакции, протекающие в растворах.



## **Тема: Вода как универсальный биорастворитель. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов**

**Цели изучения:** сформировать знания о свойствах воды как универсального растворителя, коллигативных свойствах растворов, а также ценностное отношение к ним, как профессионально значимым; научиться выполнять расчеты осмотического давления для растворов электролитов и неэлектролитов, а также расчеты с использованием законов Рауля; наблюдать в эксперименте явления осмоса.



**Повторить:** строение молекулы воды, ее физико-химические свойства, биологическую роль, теорию электролитической диссоциации Аррениуса (ТЭД).

### **Учебно-целевые вопросы**

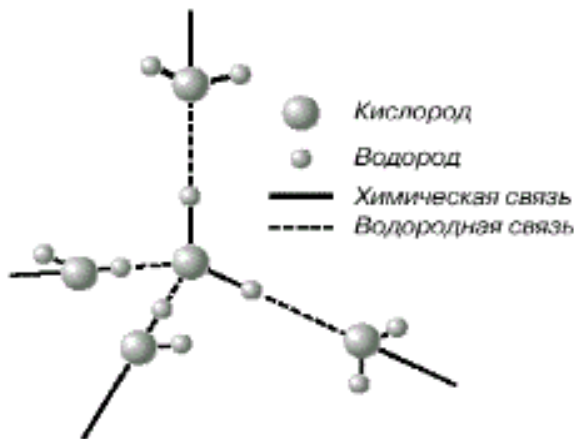
1. Вода как универсальный биологический растворитель.
2. Коллигативные свойства растворов (определение, примеры).
3. Понижение давления насыщенного пара над раствором в сравнении с растворителем (I закон Рауля).
4. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с растворителем (II закон Рауля). Физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант. Применение криоскопии и эбулиоскопии в медико-биологических исследованиях.
5. Диффузия и осмос. Понятие о полупроницаемых мембранах. Эндо- и экзоосмос.
6. Осмотическое давление, закон Вант-Гоффа, его математическое выражение. Биологическая роль осмоса. Осмотическое давление крови. Осмолярность и осмоляльность крови. Осмотический «шок» и осмотический «конфликт».
7. Особенности коллигативных свойств растворов электролитов. Изотонический коэффициент.
8. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы, применение этих растворов в медицине.



## Краткая теоретическая часть

Среди биологических систем и лекарственных препаратов наиболее распространены водные растворы, поэтому для изучения их свойств и получения таких растворов необходимо знать свойства воды как универсального биологического растворителя.

**Вода** – вещество без вкуса, цвета и запаха. При атмосферном давлении 101,3 кПа температура кипения её равна 373,15 К, а температура замерзания – 273,15 К.



За счет двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода и двух атомов водорода молекула воды может образовывать водородные связи с четырьмя окружающими её молекулами воды (рис. 1).

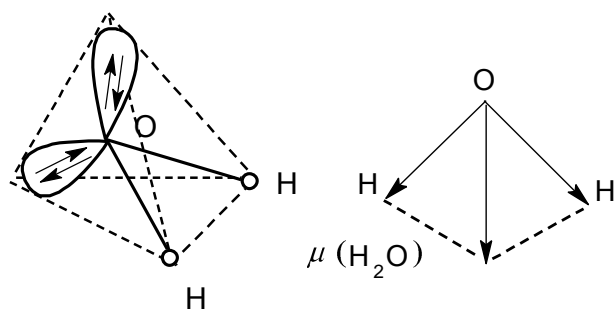
Рис. 1. Схема объединения молекул воды

Такую «воздушную» структуру имеет лед, поэтому при равных массах он занимает больший объем, чем вода, и имеет меньшую плотность ( $\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$ ). При плавлении льда водородные связи частично рвутся, но и за счет оставшихся связей вода имеет более высокую температуру кипения и более низкую температуру замерзания (сравните, если вода не была бы ассоциирована, то имела бы  $t_{\text{плavl.}} = -100^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{кип.}} = -80^\circ\text{C}$ ).

ЭТО  
ИНТЕРЕСНО

Максимальную плотность вода имеет при  $t = +4^\circ\text{C}$ . Аномалия плотности воды имеет огромное значение для жизни живых существ, населяющих замерзающие водоемы. Поверхностные слои воды при температурах ниже  $+4^\circ\text{C}$  не опускаются на дно, т.к. при охлаждении они становятся более легкими, поэтому верхние слои воды могут затвердевать, в то время как в глубинах водоемов сохраняется температура  $+4^\circ\text{C}$ . В этих условиях жизнь продолжается. Если бы плотность льда была больше плотности жидкой воды, то водоемы промерзли бы до дна и живые организмы в них погибли.





Тип гибридизации атомных орбиталей кислорода в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  –  $sp^3$ , причем две орбитали заняты неподеленными электронными парами.

Строение молекулы воды уголкового, она представляет собой диполь с валентным углом  $104,3^\circ$  (рис. 2).

Рис. 2. Схема строения молекулы воды

Организм человека на 60% состоит из воды, из них 42% приходится на внутриклеточную, а остальная часть на внеклеточную (межклеточную) жидкость, которую подразделяют на внутрисосудистую и интерстициальную (межтканевую) жидкость.

Потребность в воде взрослого человека составляет 35 г в день на 1 кг массы тела, а грудного ребенка – в 3-4 раза больше. Гибель организма наступает при потере 20% воды.

Благодаря своим уникальным свойствам вода является средой, растворителем и метаболитом (табл. 1).

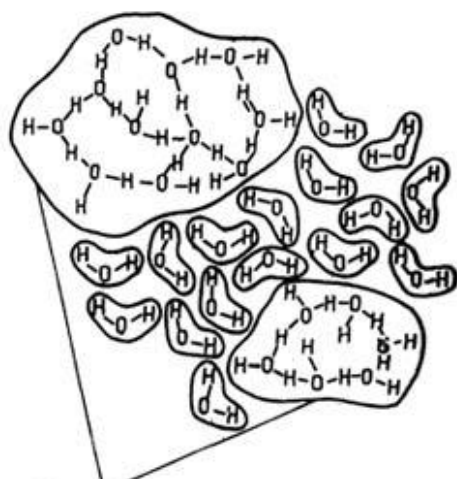
Таблица 1

### Свойства и функции воды

Свойства воды	Обеспечиваемые этими свойствами функции
Высокая теплоемкость (75,3 Дж/моль·К). Большая теплота испарения (40,8 кДж/моль)	Термостатирование организма
Высокая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon = 80$ )	Растворение солей, кислот, оснований, диссоциация их на ионы, что обуславливает высокие скорости протекания биохимических реакций, быструю миграцию ионов и передачу нервных импульсов
Большой дипольный момент ( $\mu = 1,82 \text{ D}$ ) и способность образовывать водородные связи	Формирование определенных структур водных ассоциатов в самой воде и у молекул биополимеров в водных растворах
Низкая вязкость ( $\eta = 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ )	Транспортные функции и возникновение жидкокристаллического состояния у биосубстратов

Как уже говорилось, при плавлении льда частично рвутся водородные связи и появляются ассоциаты, в которых сохраняется каркасная структура за счет водородных связей, полости между ассоциатами и внутри них, а также отдельные молекулы воды (рис. 3).





Ассоциаты

В стандартных условиях 30% молекул воды свободны, 70% входит в состав ассоциатов, из которых 30% приходится на случайные не имеющие определенной структуры ассоциаты, а 40% – на энергетически выгодные ассоциаты – структурированную воду. Совокупность случайных ассоциатов и отдельных молекул воды составляют «деструктурированную воду».

Рис. 3. Ассоциаты молекул воды

Все возможные состояния  $H_2O$  энергетически неразличимы, т.к. имеющиеся отличия не превышает величину энергии теплового движения.

Эту сложную динамичную систему можно представить в виде схемы:

Деструктурированная вода ( $\tau < 10^{-9}$ с) ~60%	Структурированная вода ( $\tau > 10^{-9}$ с) ~40%
<p>Отдельные молекулы <math>H_2O</math></p> <p>↕</p> <p>Случайные ассоциаты молекул <math>H_2O</math></p>	<p>Энергетически выгодные ассоциаты (стабилизированные кластеры)</p>

Для описания свойств деструктурированной воды используется энтропия, а для описания структурированной воды нужно знать структурно-информационные свойства, называемые ее памятью.

Основу памяти воды составляет ее способность сохранять структурно-информационные свойства во времени. В зависимости от жизни ассоциатов различают короткую и долговременную память. Так, например, время жизни крупных ассоциатов больше, чем мелких. Крупные ассоциаты при тепловом движении могут распадаться на мелкие, которые, выступая зародышами, достраиваются, воспроизводя структуру материнских ассоциатов.

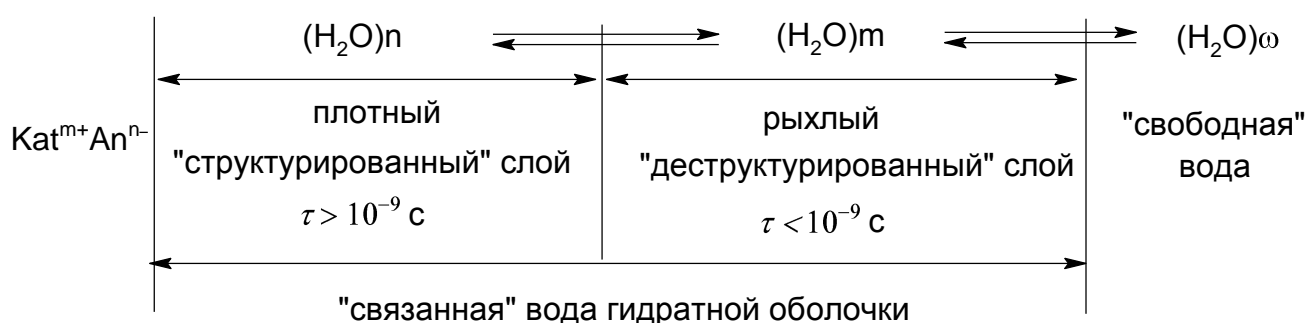
Рассмотрим изменение структурно-информационных свойств воды при растворении в ней некоторых веществ.

При растворении образующиеся ионы окружаются гидратной оболочкой, содержащей плотный и рыхлый слой «связанной» воды. В плотном слое молекулы воды сильно поляризованы и удерживаются ион-



дипольным взаимодействием. Подвижность молекул воды и мелких ассоциатов, находящихся в рыхлом слое, больше, чем в «свободной» воде.

### 1) Растворение веществ с ионным типом связи



В зависимости от средней продолжительности жизни молекул воды в гидратной оболочке иона различают положительную и отрицательную гидратацию (табл. 2).

Таблица 2

### Гидратация ионов

Тип гидратации	Природа ионов	Состояние гидратной оболочки
Положительная	«Жесткие» ионы с большой поверхностной плотностью заряда $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{+2}$ , $\text{Al}^{+3}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Cr}^{+3}$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$	Толщина плотного слоя больше, чем рыхлого, время жизни молекул $\text{H}_2\text{O}$ в гидратной оболочке больше, чем в «свободной воде». Повышают количество структурированной воды
Отрицательная	«Мягкие» ионы с малой поверхностной плотностью заряда $\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$	Толщина плотного слоя меньше, чем рыхлого, время жизни молекул $\text{H}_2\text{O}$ в гидратной оболочке меньше, чем в «свободной воде». Уменьшают количество структурированной воды

Антагонизм между  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  можно объяснить различием в их гидратации: положительно гидратированный катион  $\text{Na}^+$  находится в межклеточном пространстве, где имеется «свободная» вода и необходимо структурирование. Напротив, отрицательно гидратированный катион  $\text{K}^+$  находится внутри клетки, где мало «свободной» воды, поэтому он способствует разрыхлению структуры.

2) Растворение веществ с ковалентным типом связи, например,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводов,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Эти вещества растворяются путем внедрения их молекул в структурные полости внутри водных ассоциатов, причем размеры этих полостей



тей должны соответствовать размерам молекул вещества. Вследствие своей неполярности молекулы вступают в индукционное и дисперсионное взаимодействие с молекулами воды окружающих их ассоциатов, структурируя их, образуя вокруг них гидратные оболочки с льдоподобной структурой. Гидратная оболочка вокруг неполярных веществ рыхлого слоя не имеет, характер их гидратации положительный.

Так, например, при поступлении анестетиков в клетку происходит их гидратация за счет «деструктурированной» воды, что приводит к частичному разрушению гидратных оболочек вокруг биосубстратов и клеточных компонентов и к расслоению внутриклеточной жидкости с появлением новой границы раздела фаз. За счет этого нарушается ионная проводимость межклеточной мембраны и передача нервного импульса от клетки в головной мозг, т.е. происходит анестезия. Затем анестетики выходят из клетки и состояние внутриклеточной водной системы восстанавливается.

### **3) *Растворение лекарственных препаратов.***

«Структурированная» вода является источником слабого электромагнитного излучения, которое приводит к индуцированию электромагнитного поля в окружающих слоях.

Источником индукции может быть структурированная вода, входящая в состав гидратной оболочки лекарственных препаратов. Ассоциаты этой оболочки при очень сильном разбавлении (в  $10^{20}$ – $10^{100}$  раз) не только не уничтожаются, но и могут привести к росту других водных ассоциатов со структурно-информационными свойствами, аналогичными источнику индукции, хотя исходное вещество исчезает уже при разбавлении в  $10^{15}$ – $10^{18}$  раз. Это явление лежит в основе метода Фоля и биорезонансной гомеопатии. В организме гомеопатическое средство, по-видимому, исправляет патологию гидратных оболочек регуляторных систем, нормализуя таким образом их физиологические и биологические функции.

Источником индукции могут быть также водные ассоциаты гидратной оболочки на поверхности некоторых минералов, что придает целебные свойства минеральной воде при ее контакте с ними под землей.

Чистая водопроводная вода при контакте с нерастворимым минералом шунгитом приобретает антимикробные и антиаллергические свойства. Объяснить это, по-видимому, можно появлением в воде шарообразных водных кластеров со структурой, подобной содержащемуся в шунгите фуллерену.

Таким образом, при растворении любых веществ изменяются структурно-информационные свойства самой воды, что существенным образом влияет на биологические и физиологические функции биосубстратов.



## Коллигативные свойства растворов

**Коллигативные свойства растворов** – это свойства, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а определяемые только концентрацией частиц в растворе.

К коллигативным свойствам относятся:

1. диффузия;
2. осмос, осмотическое давление;
3. понижение давления насыщенного пара над раствором в сравнении с чистым растворителем;
4. повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с растворителем.

### Диффузия

При смешивании растворов с различной концентрацией растворенных веществ через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему раствора за счёт диффузии (рис. 4).

**Диффузия** – самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, осуществляемый за счет градиента концентраций растворенного вещества и приводящий к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.



Рис. 4. Заваривание пакетика с чаем

Причиной диффузии с точки зрения термодинамики является стремление системы к максимуму энтропии.

Диффузия частиц направлена от большей концентрации к меньшей до тех пор, пока есть различия в концентрациях частиц в отдельных точках системы. Скорость диффузии тем выше, чем больше эти различия в концентрациях, выше температура, меньше вязкость среды и размеры частиц. После выравнивания концентрации частиц происходит и выравнивание скоростей их диффузии в разных направлениях.



## Осмос. Осмотическое давление

Если на пути диффузии частиц растворителя и растворенного вещества находится мембрана с избирательной проницаемостью, то наблюдается явление осмоса. Полупроницаемая мембрана представляет собой тонкую пластинчатую перегородку, пропускающую растворитель, например, воду и не пропускающую молекулы растворимых веществ. Пропускающая способность зависит от диаметра молекул растворенного вещества и природы мембраны. Среди полупроницаемых мембран можно назвать палладиевую фольгу, свиной пузырь, стенки клеток растений и животных.

**Осмос** – самопроизвольная диффузия *молекул растворителя* через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией (рис. 5).

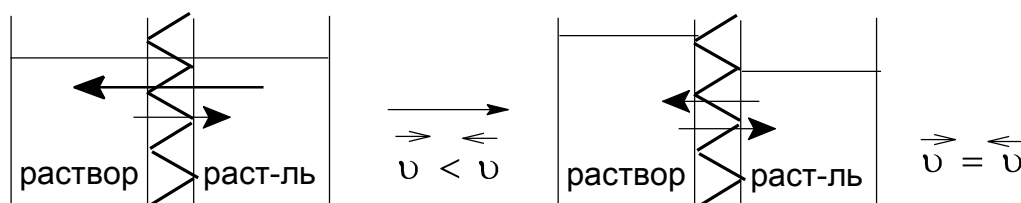


Рис. 5. Схема осмоса

В начальный момент времени скорость переноса молекул растворителя через мембрану из растворителя в раствор будет больше, чем скорость обратного переноса, так как:

- а) различны концентрации растворителя по обе стороны мембраны;
- б) поверхность мембраны, свободной от частиц растворённого вещества, со стороны растворителя будет больше;
- в) подвижность молекул растворителя в растворе будет меньше вследствие межмолекулярного взаимодействия между растворённым веществом и растворителем.

Через некоторое время вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделённых частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора наступает динамическое физико-химическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей взаимного переноса молекул растворителя по обе стороны мембраны. Появляющееся в результате осмоса избыточное гидростатическое давление называется **осмотическим** (рис. 6).

**Осмотическое давление** ( $P_{\text{осм}}$ ) – это избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного переноса молекул растворителя через мембрану с избирательной проницаемостью.



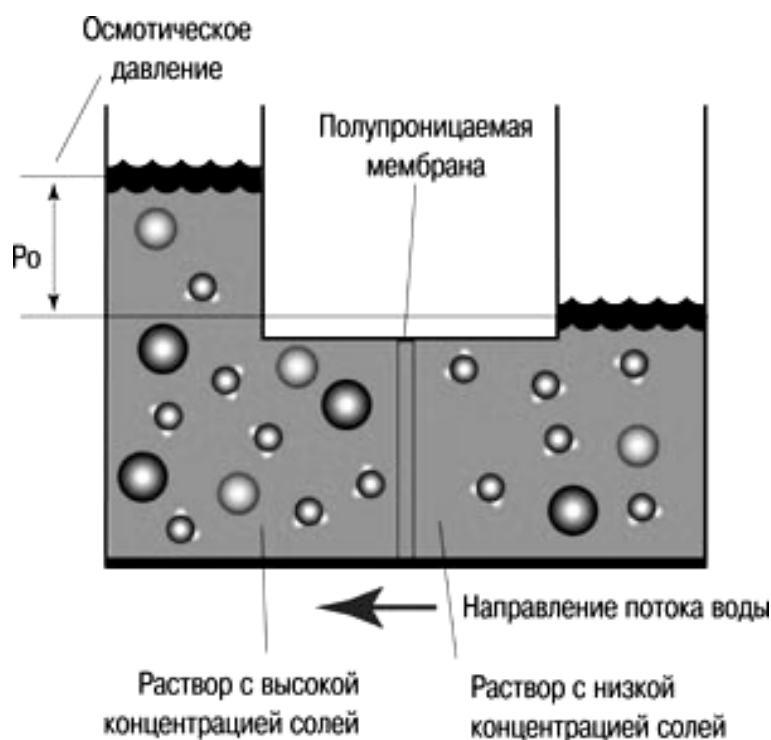


Рис. 6. Схема возникновения осмотического давления

Вант Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$P_{\text{осм}}(X) = c(X) \cdot R \cdot T,$$

где  $c(X)$  – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

По форме это уравнение аналогично уравнению Клапейрона-Менделеева для идеальных газов, поэтому несмотря на то, что эти уравнения описывают разные процессы, **Вант Гофф сформулировал следующий закон:**

Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии, занимало при той же температуре объем, равный объему раствора.

Как упоминалось выше, коллигативные свойства не зависят от природы растворённого вещества, следовательно, они характерны для идеальных растворов, в которых отсутствуют межмолекулярные взаимодействия и которые не существуют в природе. Для учёта межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать изотонический коэффициент.

**Изотонический коэффициент ( $i$ )** – это параметр, учитывающий межмолекулярные взаимодействия в реальных растворах:



$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

$i = 1$  – для разбавленных растворов неэлектролитов;

$i > 1$  – для разбавленных растворов электролитов;

$i < 1$  – для коллоидных растворов, содержащих ассоциаты.

Взаимосвязь изотонического коэффициента со степенью диссоциации ( $\alpha$ ) выражается уравнением:

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

где  $n$  – число ионов, образующих данный электролит.

Для растворов электролитов осмотическое давление рассчитывается по формуле:


$$P_{\text{осм}}(X) = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T$$

 Для плазмы крови  $P_{\text{осм}} = 740\text{--}780$  кПа.

Плазма крови сложная многокомпонентная система, поэтому для учёта её осмотических свойств было введено понятие осмолярной (осмолярность) или осмоляльной (осмоляльность) концентраций, разница между которыми незначительна вследствие относительной разбавленности биологических растворов.

**Осмолярная концентрация** – количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 л раствора, независимо от их формы, размера и природы.

$$c_{\text{осм}} = i \cdot c(X)$$

 **Осмолярная концентрация плазмы крови равна 0,29–0,31 осмоль/л.**

**Осмоляльность** – концентрация осмотически активных частиц в растворе, выраженная в количестве осмоль на килограмм растворителя (осм/кг).

В норме осмоляльность плазмы (Опл) определяется концентрацией  $\text{Na}^+$ , мочевины и глюкозы.

В норме осмоляльность плазмы составляет 275-290 мосм/кг. Осмоляльность плазмы сохраняется постоянной благодаря механизмам, способным реагировать на изменения, равные 1-2% ее исходной величины

Осмоляльность является показателем осмотической концентрации и связана с числом растворенных частиц. Она определяется степенью диссоциации или, наоборот, ассоциации молекул, присутствующих в данной массе раствора. Осмоляльность выражается в ммоль/кг. Осмоляльность



часто путают с осмолярностью, которая определяется как количество частиц в данном объеме раствора (т.е. в ммоль/л). Осмолярность и осмоляльность такого раствора как моча обычно совпадают и различить их расхождения в обычной биохимической лаборатории не представляется возможным. Осмоляльность мочи или других тканевых жидкостей может быть выражена через осмотическое давление. Если раствор отделить от растворителя полупроницаемой мембраной, то растворитель будет стремиться перейти в раствор. Гидростатическое давление, которое должно уравнивать давление растворителя, и будет соответствовать осмотическому давлению, определяемому осмоляльностью раствора. В случае клеточной мембраны осмотическое давление зависит от концентрации частиц, которые не проходят через мембрану ("эффективная" осмоляльность или тоничность среды).

Одна из основных функций почек – экскреция растворимых веществ и их производных. Большинство веществ выводятся из организма именно через почки. Так как имеется почечный порог для большинства компонентов мочи, то основными растворенными в моче веществами являются хлорид натрия и мочевины. Количество экскретируемого хлорида натрия составляет от 5 до 25 граммов за 24 часа; количество мочевины за это же время составляет от 10 до 40 граммов. Количество солей в моче отражает их содержание в пище, количество мочевины - потребление белка.

Относительная плотность или удельный вес, которая определяется количеством растворенных веществ в моче, является одним из самых традиционных тестов, который входит в состав общего анализа мочи. Осмоляльность является более строгим показателем, чем относительная плотность. Она зависит от числа частиц, содержащихся в растворе, тогда как относительная плотность зависит как от числа, так и от характера растворенных частиц. Осмоляльность и плотность мочи тесно связаны между собой, однако преимуществом использования единиц осмоляльности является возможность сравнения мочи с кровью, что предоставляет большие возможности в распознавании почечной активности. Одним из принципиальных преимуществ измерения осмоляльности, а не плотности мочи является то, что белок и глюкоза не так сильно влияют на осмоляльность, как на плотность (удельный вес). На увеличение в моче глюкозы, белка, лекарств или их метаболитов, маннитола или декстранов (в результате внутривенного введения) косвенно указывает нарушение линейной связи между относительной плотностью и осмоляльностью при значениях относительной плотности свыше 1,030 г/мл.

Измерение осмоляльности мочи и сыворотки позволяет определить концентрирующую способность почек. У здоровых людей осмоляльность может меняться от 50 до 1000 ммоль/кг, что соответствует колебанию относительной плотности от 1,001 до 1,030 г/мл. Нормальные почки здоро-



вого человека способны разводить и концентрировать мочу с минимальных значений 50-80 ммоль/кг, что соответствует относительной плотности 1,001-1,002 г/мл, до максимальных значений 1400 ммоль/л. Осмоляльность (или относительная плотность) наиболее высока в первой утренней порции мочи и составляет, как правило, более 700 ммоль/л (1,020 г/мл). Нормальный диапазон осмоляльности мочи составляет от 200 до 1000 ммоль/л (1,005-1,030 г/мл), но обычно осмоляльность мочи составляет 350-850 ммоль/л (относительная плотность 1,010-1,025 г/мл). Нормальный диапазон концентрирования мочи для пациентов при обычном потреблении воды и пищи от 550 до 850 ммоль/л (1,015-1,025 г/мл).

**Изотонические растворы** – растворы с одинаковым осмотическим давлением.

При контакте с изотоническим раствором **осмотической ячейки**, представляющей собой систему, отделённую от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью, между ними происходит равновесный обмен растворителем. Все клетки живых организмов являются осмотическими ячейками. Раствор, который изотоничен плазме крови, называется **физиологическим**, например, 0,9%-ный раствор NaCl.

**Гипертонический раствор** – раствор, обладающий большим осмотическим давлением по сравнению с контактируемым раствором.

При контакте осмотической ячейки с гипертоническим раствором наблюдается **экзосмос** - движение растворителя из осмотической ячейки в окружающий её гипертонический раствор. Наблюдаемое при этом явление называется **плазмолизом**.

**Плазмолиз** – сжатие и сморщивание клеток за счёт экзосмоса в гипертоническом растворе.

При внутривенном введении больному гипертонического по отношению к плазме крови раствора происходит **осмотический конфликт** – обезвоживание и сморщивание клеток вследствие экзосмоса. При резком плазмолизе клетки могут погибнуть.

Гипертонические растворы используют для промывания гнойных ран, в качестве слабительных препаратов (горькая соль  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , глауберова соль  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ), диуретиков.

**Гипотонический раствор** – раствор, обладающий меньшим осмотическим давлением по сравнению с контактируемым раствором.

При контакте осмотической ячейки с гипотоническим раствором происходит **эндосмос** – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающего её гипотонического раствора, приводящее к набуханию клетки и даже ее разрыву.

**Гемолиз** – набухание и разрушение за счёт эндосмоса клеточных мембран эритроцитов в гипотоническом растворе, приводящее к выделе-



нию гемоглобина в плазму (лаковая кровь). Разрушение клеток называют лизисом.

При внутривенном введении больному гипотонического по отношению к плазме крови раствора происходит **осмотический «шок»** – разрушение клеток вследствие эндосмоса. При разрушении эритроцитов гемоглобин попадает в плазму крови и не может выполнять свою основную функцию – транспорт кислорода, поэтому наступает гипоксия тканей.

Уменьшение осмотического давления за счет потери солевых компонентов может привести к рвоте, судорогам, потере сознания. В связи с этим, например, рабочие горячих цехов, у которых происходит сильное потоотделение, пьют подсоленную воду. Увеличение осмотического давления за счет избытка соли приводит к перераспределению жидкости в организме, которая скапливается в тканях, содержащих избыток соли, вызывая тем самым отёк.



Рис. 7. Действие осмотического давления на клетки



У животных, которые способны менять количество потребляемой воды в зависимости от обстоятельств, действует особая система осморегуляции. Например, осмолярность мочи бобра, не испытывающего дефицита воды, равна 0,6 осмоль/л, а у живущего в пустыне тушканчика – 9 осмоль/л. У пресноводных рыб тканевые жидкости гипертоничны по отношению к пресной воде, поэтому такие рыбы накапливают воду путем осмоса через жаберные щели, выводя ее потом из организма с большим объемом разведенной мочи. Напротив, у морских рыб тканевые жидкости гипотоничны по отношению к морской воде, поэтому они через жаберные щели выделяют воду, а для ее компенсации пьют морскую воду. Моча, выделяемая такими рыбами, изотонична морской воде и объем ее очень мал.



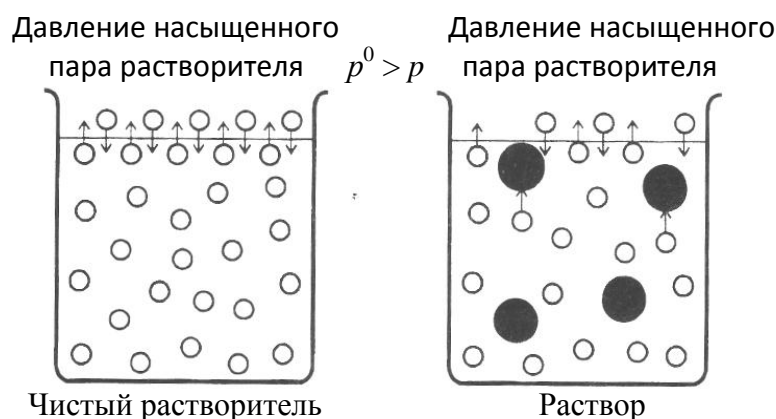


**При снижении осмотического давления крови до 400-350 кПа наступает гибель организма.**

**Онкотическое давление** – осмотическое давление, создаваемое за счёт наличия белков в биожидкостях организма. Оно составляет 0,5% от суммарного осмотического давления плазмы крови. В результате понижения онкотического давления при гипопроотеинемии происходит перераспределение жидкости в сторону ткани и возникновение онкотических отёков («голодных» или «почечных»).

### Давление насыщенного пара растворителя над раствором

**Давление насыщенного пара над растворителем ( $p_0$ )** – давление, при котором при данной температуре в системе «жидкость–пар» наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации.



○ – частица растворителя; ● – частица растворенного нелетучего вещества

Рис. 8. Испарение чистого растворителя и испарение растворителя из раствора

Если в растворитель ввести нелетучий неэлектролит (рис. 8), то испарение молекул растворителя уменьшится вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счёт межмолекулярного и ион-дипольного взаимодействия растворитель–вещество;
- уменьшения поверхности испарения, т.к. часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения молярной доли растворителя и нарушения за счёт этого равновесия жидкость–пар. В соответствии с принципом Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить влияние воздействия, т.е. конденсация, что и приводит к уменьшению количества пара, а, следовательно, и к снижению его давления над раствором по сравнению с растворителем.



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

Математически это выражается с помощью I закона Рауля.

**I закон Рауля** – относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором в сравнении с его давлением над растворителем, равно молярной доле растворенного вещества ( $N$ ):

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N(X); \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n(X)}{n(X) + n(\text{р-ля})},$$

где  $P_0$  – давление насыщенного пара над растворителем;

$P$  – давление насыщенного пара над раствором;

$n(X)$  и  $n(\text{р-ля})$  – количество растворенного вещества и растворителя.

Для растворов электролитов в математическое выражение I закона Рауля вводится изотонический коэффициент:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = iN(X)$$

Температуры кипения и кристаллизации растворов непосредственно связаны с давлением над ними насыщенного пара растворителя.

### **Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с растворителем**

**Температура кипения жидкости** – это температура, при которой давление её паров становится равным внешнему атмосферному давлению.

Например, при давлении 101,3 кПа температура кипения воды равна 100°C, а в горах при пониженном атмосферном давлении соответственно будет и ниже температура её кипения.

Понижение давления пара растворителя в результате растворения в нём нелетучего вещества приводит к увеличению скорости конденсации пара и, следовательно, к нарушению равновесия жидкость-пар. Для восстановления этого равновесия, т.е. для повышения давления насыщенного пара над раствором, необходимо повысить температуру, следовательно, температура кипения раствора будет выше температуры кипения растворителя.

**Температура кристаллизации (замерзания) растворителя** – это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над его твёрдой фазой.



Растворение нелетучего вещества в растворителе приводит к уменьшению молярной доли растворителя и, соответственно, к нарушению равновесия жидкость–твёрдая фаза. Для восстановления этого равновесия, т.е. для повышения молярной доли растворителя будет происходить плавление твёрдой фазы, поэтому для кристаллизации раствора необходимо понизить температуру. Таким образом, температура кристаллизации раствора будет ниже температуры кристаллизации растворителя. При этом температуру кристаллизации следует фиксировать при выделении из раствора первого кристаллика твёрдой фазы, т.к. при образовании большего количества твёрдой фазы концентрация растворённого вещества будет возрастать и температура замерзания раствора будет понижаться.

Математически эти зависимости выражаются с помощью II закона Рауля.

**II закон Рауля** – повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора пропорционально молярной концентрации  $c_m(X)$  растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot c_m(X); \quad \Delta T_{\text{крист}} = K \cdot c_m(X),$$

где  $E$ ,  $K$  – соответственно, эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя.

Математически  $E = \Delta T_{\text{кип}}$  и  $K = \Delta T_{\text{крист}}$  при  $c_m(X) = 1$  моль/кг. Однако, при такой концентрации растворенного вещества раствор нельзя считать разбавленным, поэтому для нахождения этих величин строят график зависимости экспериментально измеренных  $\Delta T_{\text{кип}}$  и  $\Delta T_{\text{крист}}$  от  $c_m(X)$  и экстраполируют полученную зависимость на ось ординат. Отсекаемые при этом отрезки и будут равны величинам  $E$  и  $K$ . В приложении приведены значения  $E$  и  $K$  для некоторых жидкостей.

Для растворов электролитов в математическое выражение II закона Рауля вводится изотонический коэффициент  $i$ :

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot c_m(X); \quad \Delta T_{\text{крист}} = i \cdot K \cdot c_m(X)$$

На измерении температур кипения и кристаллизации растворов основаны экспериментальные методы **эбулиоскопия** и **криоскопия**, которые применяются для определения молярных масс веществ, изотонического коэффициента, степени диссоциации слабых электролитов.

После подстановки в математическое выражение II закона Рауля формулы для расчета  $c_m(X)$  и преобразования этого выражения получим формулы для расчета молярной массы:



$$M = \frac{E \cdot m(X)}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m(\text{р-ля})}; \quad M = \frac{K \cdot m(X)}{\Delta T_{\text{крист}} \cdot m(\text{р-ля})}$$

где  $m(X)$  – масса растворенного вещества, г;

$m(\text{р-ля})$  – масса растворителя, кг.

Экспериментально измерив  $\Delta T_{\text{кип}}$  и  $\Delta T_{\text{крист}}$ , можно рассчитать  $M(X)$ . На практике чаще используют криоскопический метод определения молярных масс. Особенно он удобен для изучения органических веществ: исследуемое вещество растворяют в бензоле и с помощью термометра Бекмана точно измеряют  $\Delta T_{\text{зам}}$ .



Рис. 9. Фазовые переходы



Высоко в горах при низком внешнем атмосферном давлении температура кипения воды может достигать только  $60^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре не удастся сварить мясо, поэтому у жителей высокогорных сёл особый рацион питания.

Вы, наверное, замечали, что вода в кастрюле под закрытой крышкой быстрее закипает, а в кастрюле-скороварке быстрее готовится пища, так как благодаря ее особой конструкции, предусматривающей герметичность закрывания крышки, температура кипения воды достигает  $104^{\circ}\text{C}$ . В автоклавах, используемых для дезинфекции медицинского инструментария, температура кипения может достигать  $250^{\circ}\text{C}$ .



## Типовые упражнения и задачи с решениями

### Задача № 1

В закрытом сосуде находятся два стакана: с чистой водой и с раствором серной кислоты в воде. Какие процессы будут наблюдаться при этом?

**Решение:**

Согласно I закону Рауля давление насыщенного пара над чистой водой будет выше, чем над раствором, поэтому будет происходить диффузия



молекул воды в закрытом сосуде от стакана с чистой водой к стакану с раствором. Это приведёт к нарушению равновесия и протеканию в результате этого следующих процессов:

а) давление насыщенного пара над чистой водой уменьшится, поэтому скорость испарения превысит скорость конденсации, что приведёт к понижению уровня чистой воды в стакане и уменьшению её температуры вследствие протекания эндотермического процесса испарения;

б) давление насыщенного пара над раствором повысится, поэтому скорость конденсации превысит скорость испарения, что приведёт к повышению уровня раствора в стакане, понижению концентрации растворённого вещества и повышению температуры вследствие протекания экзотермического процесса растворения серной кислоты в воде. Понижение концентрации вызовет, в свою очередь, постепенное уменьшение давления насыщенного пара над раствором и, соответственно, уменьшение скорости диффузии молекул воды в закрытом сосуде.

## **Задача № 2**

Почему для чистой воды мы говорим «температура плавления», а для раствора – «температура начала кристаллизации» или «температура появления первых кристаллов»?

### ***Решение:***

Для чистой воды температура фазового перехода вода–лёд остаётся неизменной в течение всего процесса. Согласно II закону Рауля температура кристаллизации раствора будет ниже, чем у растворителя, поэтому при понижении температуры будут образовываться кристаллы растворителя, что приведёт к постепенному увеличению концентрации растворённого вещества и, соответственно, к дальнейшему постепенному понижению температуры кристаллизации. В связи с этим температуру замерзания растворов следует фиксировать при появлении первых кристаллов льда, т.к. это практически будет соответствовать первоначальной концентрации раствора.

## **Задача № 3**

В большом сосуде кипит вода; в этот сосуд поместили другой сосуд также с водой. Закипит ли в нём вода? В большой сосуд добавили некоторое количество хлорида натрия. Что произойдёт в малом сосуде?

### ***Решение:***

В первом случае температура кипения воды будет неизменной, т.к. подводимая к ней теплота затрачивается на эндотермический процесс её испарения, поэтому вода в другом, помещённом в неё сосуде не закипит. В результате добавления в большой сосуд хлорида натрия температура кипения раствора согласно II закону Рауля увеличится и станет выше темпера-



туры кипения помещённой в него воды, поэтому в этом случае вода закипит.

#### Задача № 4

Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 5,2 г некоторого вещества в 117 г воды, равно при 70°C 307 кПа ( $p$ ). Давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 312 кПа ( $p_o$ ). Определите молярную массу вещества.

**Решение:**

Согласно I закону Рауля

$$\frac{P_o - P}{P_o} = N(X) \text{ или } \frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n(X)}{n(X) + n(H_2O)};$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{117 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 6,5 \text{ моль.}$$

Подставим данные в математическое выражение I закона Рауля и вычислим  $n(X)$ :

$$\frac{312 - 307}{312} = \frac{n(X)}{n(X) + 6,5}; \text{ отсюда } n(X) = 0,106 \text{ моль, соответственно,}$$

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} = \frac{5,2 \text{ г}}{0,106 \text{ моль}} = 49 \text{ г/моль.}$$

**Ответ:**  $M(X) = 49 \text{ г/моль.}$

#### Задача № 5

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

**Решение:**

По I-му закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = N(X),$$

где  $P_o$  – давление насыщенного пара над растворителем;

$P$  – давление насыщенного пара над раствором;

$N(X)$  – молярная доля вещества (X), которая определяется по формуле:

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n_{\text{р-ля}}}; \quad N(C_{10}H_8) = \frac{n(C_{10}H_8)}{n(C_{10}H_8) + n(C_6H_6)};$$

$$n(C_{10}H_8) = \frac{m}{M} = \frac{6,4 \text{ г}}{128 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль};$$

$$n(C_6H_6) = \frac{90 \text{ г}}{78 \text{ г/моль}} = 1,15 \text{ моль};$$



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

$$\frac{P_o - P}{P_o} = 0,042; \quad \frac{9953,82 - P}{9953,82} = 0,042; \quad P = 9521 \text{ Па} < P_o.$$

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

**Ответ:** давление насыщенного пара над раствором равно 9521 Па.

### Задача № 6

Вычислите температуру кипения и замерзания водного раствора фруктозы ( $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 5\%$ ).

**Решение:**

По II-му закону Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E(\text{H}_2\text{O}) \cdot c_m(\text{X}); \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K(\text{H}_2\text{O}) \cdot c_m(\text{X}),$$

где  $\Delta T_{\text{кип}}$  – повышение температуры кипения раствора;

$\Delta T_{\text{зам}}$  – понижение температуры замерзания раствора;

$E(\text{H}_2\text{O})$  – эбулиоскопическая константа для воды, справочная величина, равна 0,52 град·кг/моль;

$K(\text{H}_2\text{O})$  – криоскопическая константа для воды, справочная величина, равна 1,86 град·кг/моль;

$c_m(\text{X})$  – моляльная концентрация вещества (X).

$$c_m(\text{X}) = \frac{\omega(\text{X}) \cdot 1000}{(100 - \omega(\text{X})) \cdot M(\text{X})};$$

$$c_m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{5 \cdot 1000}{(100 - 5) \cdot 180} = 0,29 \text{ моль/кг};$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \text{ град·кг/моль} \cdot 0,29 \text{ моль/кг} = 0,15 \text{ град.}$$

$$t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C} + 0,15^\circ\text{C} = 100,15^\circ\text{C}.$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \text{ град·кг/моль} \cdot 0,29 \text{ моль/кг} = 0,54 \text{ град.}$$

$$t_{\text{зам}} = 0^\circ\text{C} - 0,54^\circ\text{C} = -0,54^\circ\text{C}$$

**Ответ:** 5%-ный раствор фруктозы закипит при 100,15°C, а замерзнет при -0,54°C.

### Задача № 7

Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если его массовая доля в водном растворе 1,96%, а раствор замерзает при -0,248°C.

**Решение:**

$$\text{По II-му закону Рауля } \Delta T_{\text{зам}} = K \cdot c_m(\text{X}),$$

где  $K_{\text{кр}}$  – криоскопическая константа воды, равная 1,86 град/(кг·моль),

$c_m(\text{X})$  – моляльная концентрация неэлектролита;



$$c_m(X) = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{кр}}} = \frac{0,248}{1,86} = 0,133 \text{ моль/кг} .$$

По условию задачи в 100 г раствора содержится 1,96 г неэлектролита в 98,04 г воды:

$$c_m(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{\text{р-ля}}} \Rightarrow M(X) = \frac{m(X)}{c_m \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{1,96}{0,133 \cdot 0,098} = 150,4 \text{ г/моль} .$$

**Ответ:** молярная масса неэлектролита равна 150,4 г/моль

### Задача № 8

Определите, из скольких атомов состоит молекула серы, если температура кипения раствора 4,455 г серы в 50 г бензола на 0,905°C выше температуры кипения чистого бензола. ( $E(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,60 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ )

**Решение:**

Согласно II закону Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot c_m(\text{S}_x) \text{ или}$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot \frac{m(\text{S}_x) \cdot 1000}{M(\text{S}_x) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)} , \text{ отсюда}$$

$$M(\text{S}_x) = \frac{E(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot m(\text{S}_x) \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип.}} \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)} ;$$

$$M(\text{S}_x) = \frac{2,60 \text{ град} \cdot \text{кг/моль} \cdot 4,455 \text{ г} \cdot 1000}{0,905 \text{ град} \cdot 50 \text{ г}} = 256 \text{ г/моль} ;$$

$$x = \frac{M(\text{S}_x)}{M(\text{S})} = \frac{256}{32} = 8 .$$

**Ответ:** Молекула серы состоит из 8 атомов.

### Задача № 9

Температура замерзания 10%-ного водного раствора серной кислоты равна -5,5°C. Вычислите степень ионизации кислоты в этом растворе. ( $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ )

**Решение:**

Согласно II закону Рауля:  $\Delta T_{\text{зам.}} = i \cdot K \cdot c_m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

Рассчитаем  $c_m(\text{H}_2\text{SO}_4)$  по формуле:

$$c_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{(100 - \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)} ;$$

$$c_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{10 \cdot 1000}{(100 - 10) \cdot 98} = 1,134 \text{ моль/кг};$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам.}}(\text{H}_2\text{O}) - t_{\text{зам.}}(\text{р-ра}) = 0 - (-5,5) = 5,5^\circ\text{C}.$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = \Delta T_{\text{зам}} .$$



$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам.}}}{K \cdot c_m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{5,5}{1,86 \cdot 1,134} = 2,608.$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \text{ где } n - \text{число ионов, образующихся при диссоциации } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

$$\alpha = \frac{2,608 - 1}{3 - 1} = 0,804 \text{ или } 80,4\%.$$

**Ответ:**  $\alpha = 80,4\%$ .

### Задача № 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:

$$c_m(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot m_{\text{р-ля}}} \Rightarrow$$

$$c_m(\text{ZnCl}_2) = 0,85 \text{ г} / 136 \text{ г/моль} \cdot 0,125 \text{ кг} = 0,05 \text{ моль/кг};$$

По закону Рауля понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита составляет:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot c_m = 1,86 \text{ град/кг} \cdot \text{моль} \cdot 0,05 \text{ моль/кг} = 0,093 \text{ град}.$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определенным понижением температуры кристаллизации, определяем изотонический коэффициент  $i$ :

$$i = \Delta T_{\text{кр.эксп.}} / \Delta T_{\text{кр.выч.}} = 0,23 / 0,093 = 2,47.$$

Зная изотонический коэффициент, можно найти кажущуюся степень диссоциации соли:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,47 - 1}{3 - 1} = 0,735$$

**Ответ:**  $\alpha = 0,735$

### Задача № 11

Какую массу сахарозы следует растворить в 250 г воды, чтобы получить раствор, кипящий при  $100,2^\circ\text{C}$  ?

**Решение:**

По II-му закону Рауля  $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot c_m(\text{X})$ ,

где  $E$  – эбулиоскопическая константа воды, равная  $0,52 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ ,  $c_m$  – моляльная концентрация неэлектролита сахарозы.

По условию  $\Delta T_{\text{кип}} = 100,2 - 100 = 0,2 \text{ град}$ ;

$$c_m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{эб}}} = \frac{0,2}{0,52} = 0,385 \text{ моль/кг};$$



$$c_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot m_{\text{р-ля}}} \Rightarrow$$

$$m(\text{сахарозы}) = 0,385 \text{ моль/кг} \cdot 342 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ кг} = 32,9 \text{ г}$$

**Ответ:**  $m(\text{сахарозы}) = 32,9 \text{ г}$

## Задача № 12

Какова массовая доля глицерина в водном растворе, если он замерзает при  $-0,52^\circ\text{C}$ ?

**Решение:**

Понижение температуры замерзания раствора

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам. р-ля}} - T_{\text{зам. р-ра}} \Rightarrow \Delta T_{\text{зам.}} = 0^\circ\text{C} - (-0,52^\circ\text{C}) = 0,52^\circ\text{C}.$$

По II-му закону Рауля  $\Delta T_{\text{зам}} = K(\text{H}_2\text{O}) \cdot c_m(\text{X})$ , тогда

$$c_m = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,52 \text{ град}}{1,86 \text{ кг} \cdot \text{град/моль}} = 0,28 \text{ моль/кг}.$$

Переход от моляльной концентрации к массовой доле осуществляется по формуле:

$$c_m(\text{X}) = \frac{\omega \cdot 1000}{(100 - \omega) \cdot M(\text{X})} \Rightarrow \omega = \frac{c_m(\text{X}) \cdot (100 - \omega) \cdot M(\text{X})}{1000};$$

$$\omega = \frac{0,28 \cdot (100 - \omega) \cdot 92}{1000} = \frac{25,76 \cdot (100 - \omega)}{1000};$$

$$\omega = \frac{2576 - 25,76\omega}{1000}; \quad 1000\omega = 2576 - 25,76\omega; \quad \omega = 2,51\%.$$

**Ответ:** массовая доля глицерина в водном растворе 2,51%.

## Задача № 13

Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 20%-ного водного раствора глюкозы ( $\rho = 1,08 \text{ г/мл}$ ), 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:  $P_{\text{осм}} = c(\text{X})RT$ ,

где  $c(\text{X})$  – молярная концентрация раствора;

$R$  – газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

$T$  – абсолютная температура.

Переход от массовой доли к молярной концентрации осуществляется по формуле:

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

$$P_{\text{осм}} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot 310 \text{ К} = 3\,091\,320 \text{ Па} = 3091,3 \text{ кПа}.$$



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

### Задача № 14

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 (плазмолиз).

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

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

$$P_{\text{осм.}} = \frac{\omega \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \rho \cdot 10}{M \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot R \cdot T$$

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

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

### Задача № 15

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

**Решение:**

По уравнению Вант-Гоффа:  $P_{\text{осм}} = c(X) \cdot R \cdot T$ .

$$c_{\text{осм}}(X) = \frac{P_{\text{осм.}}}{R \cdot T},$$

где  $c_{\text{осм}}$  – осмолярная концентрация – это суммарное молярное количество всех кинетически активных, т.е. способных к самостоятельному движению, частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы.

$$c_{\text{осм1}} = \frac{740000 \text{ Па}}{8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 310 \text{ К}} = 287,3 \text{ моль/м}^3 = 0,287 \text{ осмоль/л};$$

$$c_{\text{осм2}} = \frac{780000 \text{ Па}}{8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 310 \text{ К}} = 302,8 \text{ моль/м}^3 \approx 0,303 \text{ осмоль/л}.$$

**Ответ:** осмолярность крови составляет 0,287–0,303 осмоль/л.

### Задача № 16



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:**

$$P_{\text{осм}} = c(X) \cdot R \cdot T = 0,06 \cdot 10^3 \text{ осмоль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 310 \text{ К} = 154566 \text{ Па} = 154,6 \text{ кПа}.$$

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

### Задача № 17

Рассчитайте осмотическое давление 0,01 М раствора KCl, при  $T = 310 \text{ К}$ , 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:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{осм}} = 1,96 \cdot c(\text{KCl}) \cdot R \cdot T = 1,96 \cdot 0,01 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 310 \text{ К} = 50491,56 \text{ Па} = 50,5 \text{ кПа}.$$

**Ответ:** 0,01 М раствор гипотоничен плазме крови.

### Задача № 18

В качестве слабительного средства взрослым назначают принимать натощак 0,5 стакана (100 мл) раствора глауберовой соли, содержащего 20 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитайте осмотическое давление этого раствора при  $25^\circ\text{C}$  и поясните механизм его действия ( $i = 2,75$ ).

**Решение:**

По закону Вант – Гоффа для растворов электролитов

$$P_{\text{осм}}(X) = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot RT ;$$

$$P_{\text{осм}} = 2,75 \cdot \frac{20 \cdot 1000 \cdot 8,314 \cdot 298}{322 \cdot 100} = 4231,88 \text{ кПа}.$$

**Ответ:** раствор гипертоничен, т.к. его  $P_{\text{осм}}$  больше 760 кПа, поэтому осмотическое давление в просвете кишечника повышается, вызывая тем самым поступление большого количества воды и послабляющее действие.

### Задача № 19

При внутренних кровоизлияниях (легочных, желудочно-кишечных), а также для усиления диуреза внутривенно вводят от 5 до 20 мл 10%-ного раствора NaCl ( $\rho = 1,071 \text{ г/мл}$ ,  $i = 1,87$ ). Рассчитайте осмотическое давле-



ние этого раствора и определите, каким он будет по отношению к плазме крови. ( $t = 37^{\circ}\text{C}$ ).

**Решение:**

$$c(\text{NaCl}) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M} = \frac{10 \cdot 1,071 \cdot 10}{58,5} = 1,83 \text{ моль/л}$$

$$P_{\text{осм}} = icRT = 1,87 \cdot 1,83 \cdot 8,314 \cdot 310 = 8819,92 \text{ кПа}$$

**Ответ:** раствор будет гипертоничен по отношению к плазме крови.

## Задача № 20

Какова степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) дихлоруксусной кислоты в ее 0,01 М растворе, если при 300 К этот раствор создает осмотическое давление в 43596,4 Па?

**Решение:**

Так как  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  – электролит, используется уравнение Вант-Гоффа в виде:  $P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T$ .

Из этого уравнения  $i = \frac{P_{\text{осм}}}{c(X) \cdot R \cdot T}$ ;

$$i = \frac{43596,4 \text{ Па}}{0,01 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 300 \text{ К}} = 1,75.$$

Степень диссоциации электролита определяется по формуле:  $\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$ ,

где  $i$  – изотонический коэффициент;

$n$  – число ионов, на которое распадается данный электролит;

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

**Ответ:** степень диссоциации дихлоруксусной кислоты равна 0,75.



## Обучающие тесты

**1.** Более сильный термический ожог может быть вызван кипящим сахарным сиропом с массовой долей сахарозы, равной:

- 1) 2%                      2) 5%                      3) 8%                      4) 10%

**Решение:**

Согласно II закону Рауля повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем рассчитывается по формуле:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot c_m(X),$$

где  $c_m(X)$  – моляльная концентрация растворённого вещества.

Между моляльной концентрацией и массовой долей существует математическая зависимость, из которой видно, что чем больше массовая доля



растворённого вещества, тем больше и моляльная концентрация этого вещества в растворе

$$c_m(X) = \frac{\omega \cdot 1000}{(100 - \omega) \cdot M(X)}.$$

Таким образом, самую высокую температуру кипения будет иметь раствор с массовой долей сахарозы, равной 10%, следовательно, этим раствором можно получить более сильный термический ожог.

**Ответ:** 4

**2.** Осмотическое давление сантимолярного раствора  $\text{AlCl}_3$  по сравнению с сантимолярным раствором  $\text{NaCl}$  будет \_\_\_\_\_.

**Решение:**

$\text{NaCl}$  и  $\text{AlCl}_3$  – электролиты, поэтому осмотическое давление растворов этих веществ рассчитывается по формуле

$$P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T.$$

Между изотоническим коэффициентом  $i$  и степенью диссоциации  $\alpha$  существует математическая взаимосвязь:  $i = 1 + \alpha(n - 1)$ ,

где  $n$  – число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Для  $\text{AlCl}_3$   $n = 4$ , для  $\text{NaCl}$   $n = 2$ , а т.к. эти вещества – сильные электролиты, то для них можно условно принять, что величина  $\alpha$  равна 100%.

С учётом этого очевидно, что  $i(\text{AlCl}_3) > i(\text{NaCl})$ , следовательно,  $P_{\text{осм}}(\text{AlCl}_3) > P_{\text{осм}}(\text{NaCl})$ .

**Ответ:** больше.

**3.** В закрытом сосуде находятся 2 стакана: с чистой водой (1) и с водным раствором сахара (2). Через некоторое время:

- 1) уровень жидкости в стакане (1) понизится, в стакане (2) повысится
- 2) уровень жидкости в стакане (1) повысится, в стакане (2) понизится
- 3) уровень жидкости в обоих стаканах не изменится
- 4) уровень жидкости в обоих стаканах понизится

**Решение:**

Так как давление насыщенного пара растворителя над водным раствором сахара согласно I закону Рауля ниже, чем над чистой водой, то в закрытом сосуде будет происходить диффузия молекул паров воды от стакана с чистой водой к стакану с водным раствором сахара. В результате этого:

а) давление пара растворителя над стаканом с чистой водой уменьшится, равновесие нарушится, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье скорость испарения станет больше скорости конденсации, что приведёт к уменьшению уровня жидкости в стакане с чистой водой;

б) давление пара растворителя над стаканом с водным раствором сахара увеличится, равновесие нарушится, поэтому в соответствии с принципом



Ле Шателье скорость конденсации станет больше скорости испарения, что приведёт к увеличению уровня жидкости в стакане с водным раствором сахара.

**Ответ:** 1.

**4.** Меняется ли температура кипения раствора и чистого растворителя в процессе их кипения?

- 1)  $t_{\text{кип}}$  растворителя не меняется,  $t_{\text{кип}}$  раствора повышается
- 2)  $t_{\text{кип}}$  растворителя и раствора повышаются
- 3)  $t_{\text{кип}}$  растворителя повышается,  $t_{\text{кип}}$  раствора не меняется
- 4)  $t_{\text{кип}}$  растворителя не меняется,  $t_{\text{кип}}$  раствора понижается

**Решение:**

Температура кипения растворителя не меняется, так как подводимое к нему тепло тратится на эндотермический процесс испарения. Температура кипения раствора будет постепенно повышаться, так как в результате испарения растворителя молярная концентрация растворенного вещества увеличивается и в соответствии со II законом Рауля ( $\Delta T_{\text{кип}} = i E_{\text{см}}(X)$ ) температура кипения будет возрастать.

**Ответ:** 1

**5.** В месте воспаления осмотическое давление \_\_\_\_\_, поэтому рану нужно обрабатывать \_\_\_\_\_ раствором, чтобы вызвать \_\_\_\_\_ бактерий и микроорганизмов.

**Решение:**

В месте воспаления в результате повышенного местного обмена веществ усиливается распад макромолекул на более мелкие фрагменты, в результате чего увеличивается количество частиц и, соответственно, осмотическое давление. По этой же причине рану нужно обрабатывать гипертоническим раствором, чтобы вызвать плазмолиз микроорганизмов и бактерий, а также отток (экзосмос) жидкости из раны в гипертонический раствор, что способствует ее очищению.

**Ответ:** ... увеличивается ... гипертоническим ... плазмолиз.



## Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Являются ли изотоническими: а) 5%-ные растворы глюкозы и фруктозы; б) 5%-ные растворы глюкозы и сахарозы; в) 0,01М растворы глюкозы и хлорида натрия?
2. Зачем посыпают солью дороги зимой? Является ли солёным лёд на берегу северных морей?
3. 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°C. Давление пара над чистым растворителем равно 7375,9 Па. *Ответ:*  $M = 91,4$  г/моль.

4. Вычислите температуру кипения и замерзания 0,9%-ного раствора NaCl, применяемого в медицинской практике, если  $i = 1,95$ .

*Ответ:*  $t_{\text{кип}}^{\circ} = 100,16^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{зам}}^{\circ} = -0,56^{\circ}\text{C}$ .

5. При растворении 2,76 г неэлектролита в 200 г воды температура замерзания раствора понизилась на 0,279°C. Вычислите молярную массу неэлектролита. Криоскопическая константа  $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$  град·кг/моль. *Ответ:*  $M = 92$  г/моль.

6. Плазма крови начинает замерзать при  $-0,59^{\circ}\text{C}$ . Какова осмоляльность плазмы и каково ее осмотическое давление при температуре 37°C?

*Ответ:*  $c_m = 0,32$  осмоль/кг;  $P_{\text{осм}} = 820$  кПа.

7. 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. *Ответ:* 44%.

8. 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°C, если принять  $\rho = 1$  г/мл,  $i(\text{NaCl}) = 1,86$ ? *Ответ:*  $P_{\text{осм}} = 327,6$  и 278,5 кПа.



### Вариант тестового контроля

1. Онкотическое давление – это осмотическое давление, создаваемое за счёт наличия в биожидкостях организма:

- |                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| 1) электролитов        | 3) белков         |
| 2) форменных элементов | 4) неэлектролитов |

2. Морской водой нельзя утолить жажду, так как по отношению к биологическим жидкостям она \_\_\_\_\_.

3. Установите соответствие между формулой электролита и диапазоном значений изотонического коэффициента  $i$ .

*Формула электролита*

*Диапазон  $i$*

1) NaCl

А)  $1 < i < 2$

2)  $\text{AlCl}_3$

Б)  $2 < i < 3$

3)  $\text{CaCl}_2$

В)  $3 < i < 4$

4. Будут ли изотоничны 10%-ные растворы глюкозы и сахарозы?

- будут, т.к. равны их массовые доли в растворе
- не будут, т.к. различны их молярные концентрации в растворе вследствие отличия молярных масс.
- будут, т.к. являются неэлектролитами
- не будут, т.к. различны их молярные концентрации в растворе вследствие отличия молярных масс



5. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 0,66 г мочевины, равно 111,1 кПа при 33°C. Молярная масса мочевины равна (г/моль):  
1) 60                      2) 120                      3) 66                      4) 84
6. Температура кипения раствора, содержащего 100 г сахара ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) в 750 г воды ( $E = 0,52$ ), равна:  
1) 100,203°C                      2) 99,8°C                      3) 101°C                      4) 102,33 °C



## Учебно-исследовательская лабораторная работа

### Тема: Осмос

#### Опыт №1: Наблюдение явлений плазмолиза и гемолиза

**Цель работы:** Изучить влияние концентрации веществ в окружающей среде на состояние эритроцитов и объяснить его на основе осмотического явления.

**Оборудование:** микроскоп, штатив с пробирками, микропипетки вместимостью 5 и 1 мл, предметные и покровные стекла.

**Реактивы:** донорская кровь, водные растворы с массовыми долями хлорида натрия 0,25; 0,9 и 4%.

#### Порядок выполнения

В 3 пробирки внесите пипеткой по 3 мл трех растворов хлорида натрия предложенных концентраций. Добавьте в каждую пробирку по 10 капель крови и перемешайте стеклянной палочкой. Внесите по одной капле каждой смеси на предметные стекла, закройте покровными стеклами и изучите препараты под микроскопом. Зарисуйте форму эритроцитов в каждом случае. Если эритроциты не наблюдаются, то это также отметьте в протоколе работы.

#### План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Расчет осмотического давления используемых в работе растворов хлорида натрия при температуре опыта.
5. Результаты наблюдений явлений плазмолиза и гемолиза эритроцитов.
6. Выводы по работе о значении явления осмоса для состояния клеток.



## **Опыт №2: Осмос. Получение неорганической мембраны**

**Цель работы:** экспериментально получить неорганические мембраны и наблюдать явления осмоса.

**Оборудование:** штатив с пробирками, пипетки.

**Реактивы:** насыщенный раствор силиката натрия, кристаллические соли железа (II) и марганца (II).

### **Порядок выполнения**

Налейте в пробирку 5-7мл насыщенного раствора силиката натрия и опустите в него по кристаллику солей железа (II) и марганца (II). Через некоторое время в пробирке можно наблюдать образование различных по форме и окраске причудливых растений.

Объясните наблюдаемые явления, принимая во внимание образование на поверхности кристаллов солей тонких плёнок нерастворимых силикатов соответствующих элементов. Образовавшиеся неорганические мембраны проницаемы для молекул воды, но непроницаемы для гидратированных катионов металлов.

### **План оформления отчета:**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Написание уравнений реакций.
5. Результаты наблюдений и их объяснение.

## **Тема: Протолитические процессы и равновесия.**

### **Водородный показатель.**

### **Колориметрическое определение pH**

**Цели изучения:** систематизировать, обобщить и углубить в рациональном объеме знания о свойствах растворов электролитов, pH, кислотно-основных индикаторах; сформировать ценностное отношение к полученным знаниям для будущей учебы и профессиональной деятельности; продолжить формирование умения работы с учебной литературой, самостоятельного приобретения знаний.



**Повторить:** теорию электролитической диссоциации Аррениуса, закон действия масс, принцип Ле Шателье.



## Учебно-целевые вопросы

1. Электролиты сильные и слабые. Особенности растворов слабых электролитов. Степень и константа диссоциации (ионизации). Закон разведения Оствальда.
2. Особенности растворов сильных электролитов. Суть теории Дебая и Хюккеля. Ионная сила растворов, активность, коэффициент активности ионов.
3. Автопротолиз воды. Водородный показатель (pH). pH биологических жидкостей.
4. Понятие о потенциальной и общей кислотности растворов.
5. Кислотно-основные индикаторы. Представление о механизме действия (суть теорий Оствальда и ионно-хромоформной). Понятие об универсальном индикаторе.
6. Колориметрический метод определения pH растворов.
7. Роль электролитов в организме человека.

## Краткая теоретическая часть

**Электролиты** – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Объяснение существования подвижных ионов в растворах электролитов дает теория электролитической диссоциации, сформулированная шведским ученым С. Аррениусом в первом варианте в 1883 г. после проведения количественного экспериментального исследования электропроводимости растворов.

Окончательный вариант теории Аррениуса (1887 г.) содержал три основных положения:

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад – диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации  $\alpha$ , различная для разных электролитов, определяет молярную электропроводимость.
2. Осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.
3. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления растворов.

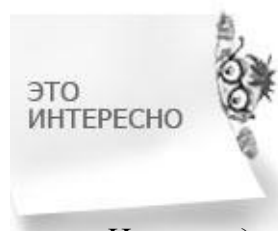
С. Аррениус заложил основы количественного описания электролитической диссоциации в том виде, в котором оно в настоящее время применимо к слабым электролитам. Однако он предполагал, что ионы не взаимодействуют друг с другом, а растворы электролитов подобны идеальным газам, то есть все их свойства определяются числом, а не химической природой частиц. Несмотря на крайнюю упрощенность такой модели рас-



твора, теория электролитической диссоциации была крупным шагом вперед и послужила основой для создания многих важных разделов физической химии.

Количественной характеристикой электролитов являются степень и константа электролитической диссоциации (ионизации)

**Степень электролитической диссоциации (ионизации),  $\alpha$**  – отношение количества электролита, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного электролита.



**Аррениус (Arrhenius), Сванте Август** (19 февраля 1859 г. – 2 октября 1927 г.). Нобелевская премия по химии, 1903 г.

Шведский физикохимик Сванте Август Аррениус родился в имении Вейк, недалеко от Упсалы. Он был вторым сыном Каролины Кристины (Тунберг) и Сванте Густава Аррениуса, управляющего имением. Предки Аррениуса были фермерами.

Через год после рождения сына семья переехала в Упсалу, где С.Г. Аррениус вошел в состав совета инспекторов Упсальского университета. Посещая кафедральное училище в Упсале, Аррениус проявил исключительные способности к биологии, физике и математике.

В 1876 г. Аррениус поступил в Упсальский университет, где изучал физику, химию и математику. В 1878 г. ему была присвоена степень бакалавра естественных наук. Однако он продолжал изучение физики в Упсальском университете в течение трех последующих лет, а в 1881 г. уехал в Стокгольм, в Шведскую королевскую академию наук, чтобы продолжать исследования в области электричества под руководством Эрика Эдлунда.

Аррениус исследовал прохождение электрического тока через многие типы растворов. Это исследование составило основу докторской диссертации Аррениуса, которую он в 1884 г. представил к защите в Упсальском университете. В то время, однако, многие ученые сомневались в том, что в растворе могут сосуществовать противоположно заряженные частицы, и совет факультета оценил его диссертацию по четвертому классу – слишком низко, чтобы он мог быть допущен к чтению лекций. Ничуть не обескураженный этим Аррениус не только опубликовал полученные результаты, но и разослал копии своих тезисов целому ряду ведущих европейских ученых, включая знаменитого немецкого химика Вильгельма Оствальда. Оствальд так заинтересовался этой работой, что посетил Аррениуса в Упсале и пригласил его поработать в своей лаборатории в Рижском политехническом институте. Аррениус отклонил предложение, однако, поддержка Оствальда способствовала тому, что он был назначен лектором Упсальского университета. Аррениус занимал эту должность в течение двух лет. В 1886 г. Аррениус стал стипендиатом Шведской королевской академии наук, что позволило ему работать и проводить исследования за рубежом. В течение следующих пяти лет он работал в Риге с Оствальдом, в Вюрцбурге с Фридрихом Кольраушем (здесь он встретился с Вальтером Нернстом), в Грацком университете с Людвигом Больцманом и в Амстердамском – с Якобом Вант-Гоффом. Вернувшись в Стокгольм в 1891 г., Аррениус начинает читать лекции по физике в Стокгольмском университете, а в 1895 г. получает там должность профессора. В 1897 г. он занимает пост ректора университета. В течение всего



этого времени Аррениус продолжает разрабатывать свою теорию электролитической диссоциации, а также изучать осмотическое давление. В 1903 г. Аррениусу была присуждена Нобелевская премия по химии, «как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии». Выступая от имени Шведской королевской академии наук, Х. Р. Тернеблад подчеркнул, что теория ионов Аррениуса заложила качественную основу электрохимии, «позволив применять к ней математический подход». «Одним из наиболее важных результатов теории Аррениуса, – сказал Тернеблад, – является завершение колоссального обобщения, за которое первая Нобелевская премия по химии была присуждена Вант-Гоффу».

Ученый с широким диапазоном интересов, Аррениус проводил исследования во многих областях физики. После того как в 1905 г. Аррениус вышел в отставку, покинув Стокгольмский университет, он был назначен директором физико-химического Нобелевского института в Стокгольме и оставался на этом посту до конца жизни. Аррениус получил много наград и титулов. Среди них: медаль Дэви Лондонского королевского общества (1902), первая медаль Уилларда Гиббса Американского химического общества (1911), медаль Фарадея Британского химического общества (1914). Он был членом Шведской королевской академии наук, иностранным членом Лондонского королевского общества и Германского химического общества. Аррениус был удостоен почетных степеней многих университетов, в т. ч. Бирмингемского, Эдинбургского, Гейдельбергского, Лейпцигского, Оксфордского и Кембриджского.

\*\*\*\*\*

Величина  $\alpha$  возрастает при:

а) увеличении полярности и поляризуемости связи, т.к. возрастает энергия ион-дипольного взаимодействия между ионами электролита и диполями воды;

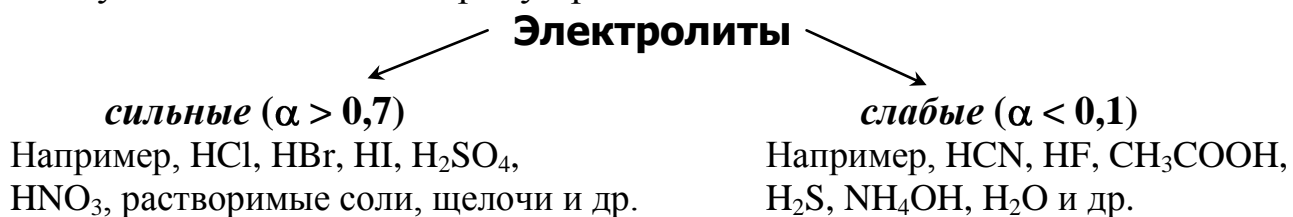
б) увеличении диэлектрической проницаемости среды, т.к. возрастает полярность молекул растворителя и, соответственно, энергия ион-дипольного взаимодействия;

в) уменьшении концентрации электролита, т.к. уменьшается энергия межионного взаимодействия за счёт увеличения расстояния между ними;

г) повышении температуры, т.к. диссоциация процесс эндотермический и согласно принципу Ле Шателье равновесие будет смещаться в сторону процесса диссоциации;

д) при отсутствии одноименных ионов, т.к. их наличие согласно принципу Ле Шателье приводит к смещению равновесия в сторону процесса ассоциации;

е) при связывании образующихся при диссоциации ионов в слабые электролиты, т.к. в этом случае согласно принципу Ле Шателье равновесие будет смещаться в сторону процесса диссоциации.





К электролитам средней силы относятся, например, фосфорная, азотистая, щавелевая, лимонная кислоты, а также слабые электролиты в сильно разбавленных растворах и сильные электролиты в концентрированных растворах.

Величиной, характеризующей положение равновесия ионизации слабого электролита, является константа электролитической диссоциации (ионизации), которая определяется на основании закона действующих масс.

Для слабой кислоты:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ , величина константы равновесия процесса равна

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как вода в разбавленных растворах присутствует в большом количестве, то изменением ее концентрации можно пренебречь и считать, что  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ . Объединив две постоянные величины, получим новую константу – константу кислотности  $K_a$  (*a* – acid).

$$K_a = K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}], \text{ соответственно}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ввиду очень маленькой величины  $K_a$  удобнее пользоваться величиной  $\text{p}K_a$ , равной отрицательному десятичному логарифму  $K_a$ :

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

Для слабого основания:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{B}]};$$

$$K_b = K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}] - \text{константа основности (b – base)}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

$K_a$  и  $K_b$  зависят от тех же факторов, что и степень электролитической диссоциации, кроме концентрации вещества в растворе. По их величине электролиты классифицируются следующим образом:

$K > 10^{-2}$  – сильные электролиты;

$K = 10^{-2} - 10^{-4}$  – умеренно слабые электролиты;

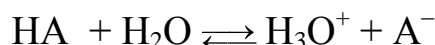
$K = 10^{-5} - 10^{-9}$  – слабые электролиты;

$K < 10^{-9}$  – очень слабые электролиты.

Взаимосвязь между константой и степенью электролитической диссоциации устанавливает **закон разведения Оствальда**.



### Вывод закона разведения Оствальда:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c(\text{HA}) \cdot \alpha; \quad [\text{HA}] = c - \alpha c = (1 - \alpha) \cdot c,$$

где  $c(\text{HA})$  – исходная молярная концентрация слабой кислоты HA в растворе ( $c$ );

$\alpha c$  – концентрация ионов, образовавшихся при диссоциации.

$$K_a = \frac{(\alpha \cdot c) \cdot (\alpha \cdot c)}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Для слабых электролитов  $(1 - \alpha) \approx 1$ , поэтому

$$K_a = \alpha^2 c; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}.$$

**Закон разведения Оствальда:** степень диссоциации слабого бинарного электролита при разбавлении раствора увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

Слабые электролиты диссоциируют обратимо и ступенчато, сильные – необратимо и неступенчато.

Межионные взаимодействия в растворах сильных электролитов приводят к тому, что экспериментально измеренные параметры (например, осмотическое давление, электропроводимость и т.п.) соответствуют меньшему числу частиц в растворе, чем можно было ожидать при диссоциации электролитов, поэтому было введено понятие **активности ионов**.

**Активность ионов,  $a(\text{X}_i)$**  – эффективная концентрация ионов ( $\text{X}_i$ ), соответственно которой они проявляют себя в растворах сильных электролитов.

**Взаимосвязь** между активностью ионов  $a(\text{X}_i)$  и аналитической молярной концентрацией электролита  $c(\text{X}_i)$  выражается уравнением:

$$a(\text{X}_i) = \gamma(\text{X}_i) \cdot c(\text{X}_i),$$

где  $\gamma(\text{X}_i)$  – **коэффициент активности** – величина, показывающая во сколько раз активность ионов отличается от их истинной аналитической концентрации ( $c_i$ ) в растворе сильного электролита.

Величина  $\gamma(\text{X}_i)$  зависит от природы, температуры и концентрации электролитов в растворе. Для разбавленных растворов электролитов можно принять, что  $\gamma(\text{X}_i) = 1$ , а  $a(\text{X}_i) = c(\text{X}_i)$ , т.к. межионные взаимодействия практически отсутствуют и величина  $\gamma(\text{X}_i)$  в этом случае зависит от концентрации и заряда ионов, но практически не зависит от их природы. С увеличением концентрации величина  $\gamma(\text{X}_i)$  уменьшается, т.к. уплотняется ионная атмосфера. Для высоконцентрированных растворов  $\gamma(\text{X}_i) \gg 1$ , т.к.



гидратная оболочка ионов практически отсутствует и их подвижность возрастает.

Рассчитать величину  $\gamma(X_i)$  можно по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I},$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от температуры;

$I$ -ионная сила раствора;

$z_i$  – заряд иона.

**Ионная сила раствора,  $I$**  – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, равная полусумме произведений молярной концентрации ( $c_i$ ) каждого иона на квадрат его заряда ( $z_i$ )

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Теория Дебая-Хюккеля применима в диапазоне концентраций электролита 0,01-0,05 моль/л.



**Ионная сила плазмы крови 0,15 моль/л,  $\gamma(X_i) < 1$ , поэтому для расчётов необходимо использовать величину  $a(X_i)$ .**



**Петер-Йозеф-Вильгельм Дебай** (24.03.1884-2.11.1966).

Петер Дебай – голландский физик и физикохимик. Родился в Маастрихте. Окончил Высшую техническую школу в Ахене (1905 г.) и Мюнхенский университет (1910 г.). Профессор Цюрихского (1911 г. и 1920 г.), Утрехтского (с 1912 г.), Геттингенского (с 1914 г.), Лейпцигского (с 1927 г.), Берлинского (1935 г.) университетов. В 1935-1940 гг. директор Института физики кайзера Вильгельма в Берлине. С 1940 г. профессор, с 1950 г. почетный профессор Корнельского университета в Итаке (США).

Основные исследования относятся к физике и химии конденсированных состояний, структурной химии. Предложил (1912 г.) модель твердого тела, исследовал (с 1912 г.) дипольные моменты молекул в растворах полярных и неполярных растворителей; создал теорию дипольных моментов. Именем Дебая названа единица измерения дипольных моментов. Предложил (1916 г.) метод наблюдения дифракции рентгеновских лучей в кристаллических порошках и жидкостях, нашедший практическое применение в исследовании структуры молекул. Совместно с А.-И.-В. Зоммерфельдом установил (1916 г.), что для характеристики движения электрона в атоме при действии магнитного поля требуется третье ("внутреннее") квантовое число. Совместно с Э.-А. Хюккелем разработал (1923 г.) теорию сильных электролитов (теория Дебая-Хюккеля). Занимался исследованием структуры полимеров. Чл. ряда акад. наук и научных обществ, в том числе Берлинской АН (с 1947), Национальной АН США (с 1947). Иностранный чл. АН СССР (с 1924). Нобелевская премия (1936).



**Хюккель (Hückel), Эрих Арманд Артур Йозеф** 9 августа 1896 г.–16 февраля 1980 г. Немецкий физик и химик-теоретик Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель родился в Берлине в семье врача. С 1914 по 1921 гг. изучал физику и математику в Гёттингенском университете; в 1921 г. получил степень доктора философии. После окончания университета работал там же; в 1925-1929 гг. – в Высшей технической школе в Штутгарте, в 1937-1962 гг. – профессор Марбургского университета.

Член Академии «Леопольдина» (1966), Международной академии квантовых и молекулярных наук (1968), Лондонского королевского общества. Премия О. Гана (1965). Основные направления научных исследований – разработка квантово-химических методов изучения строения молекул; работы по квантовой теории, электрохимии.

В 1922 г. Хюккель совместно с М. Борном исследовал вращательно-колебательные спектры многоатомных молекул. В 1923-1925 гг. совместно с П. Дебаем разработал теорию сильных электролитов (теория Дебая-Хюккеля). Занимался применением законов квантовой механики к решению химических проблем, в частности расчётами волновых функций и энергий связей в органических соединениях. Построил квантовую теорию двойных связей (1930).

## Биологическая роль электролитов в организме

Концентрация ионов в биологических жидкостях поддерживается примерно постоянной (ионный гомеостаз), поэтому приём и выделение солей тесно связаны с объёмом воды. В норме в организме имеется постоянный баланс между поступлением и потерей жидкости (табл. 3).

Таблица 3

### Средние ежедневные поступления и потери жидкости у взрослых

Поступление жидкости (мл)		Расход жидкости (мл)	
Окислительный метаболизм	300	Почки	1200-1500
Жидкая пища, питьё	1100-1400	Кожа	500-600
Твёрдая пища	800-1000	Лёгкие	400
Общий объём	2200-2700	ЖКТ	100-200
		Общий объём	2200-2700

При нарушении водного обмена могут возникнуть дегидратация и гипергидратация (табл. 4)



Таблица 4

### Причины нарушения водного обмена

Нарушения водного обмена	Причины
<i>Дегидратация</i>	Потеря воды через почки (тубулярная недостаточность, несахарный диабет, глюкозурия при сахарном диабете, мочегонные, полиурическая стадия при острой почечной недостаточности), через кожу, лёгкие, с раневой поверхностью, через ЖКТ (рвота, понос, свищи, стомы, зонды, кишечная непроходимость), снижение поступления воды.
<i>Гипергидратация</i>	Избыточное поступление воды при снижении экскреторной функции почек, недостаточная инактивация АДГ, избыточное введение перорально или внутривенно больших объёмов кристаллоидных растворов (хлорид натрия, глюкоза)

Большую роль в регуляции водного баланса играет баланс электролитов и полиэлектролитов, которые обеспечивают определённую величину осмотического и онкотического давления в биожидкостях, тем самым влияя на обмен молекулами воды между ними. Содержание основных минеральных и органических ионов в организме приведено в табл. 5.

Таблица 5

### Баланс электролитов в организме

Ионы	Общее содержание в организме, ммоль	Суточное поступление в организм, ммоль	Выделение в течение суток, ммоль		
			моча	пот	кал
$\text{Na}^+$	2900–3600	350–500	70–100	40–50	5–10
$\text{K}^+$	2800–3600	50–150	70–90	5–10	7–10
$\text{Ca}^{+2}$	14000–19000	25–35	3–7	0,7–1,0	18–21
$\text{Mg}^{+2}$	700–900	7–12	2,5–6,0	–	5–8
$\text{Cl}^-$	2500–3000	150–250	100–150	20–50	50–100
$\text{HCO}_3^-$	750–850	непостоянно			
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	16000–25000	10–40	25–50	–	10–20
Органические анионы	1900–2300	200–250	10–20	110–250	–

Из таблицы видно, что разнообразие ионов невелико. Рассмотрим кратко роль этих ионов в жизнедеятельности организма.



<b>Ионы <math>K^+</math></b>	
Нахождение в организме, форма существования, выполняемые функции	98% ионов калия находится внутри клетки, 2%-во внеклеточной жидкости. Разница концентраций калия во внутри- и внеклеточной жидкости обеспечивает формирование мембранного потенциала покоя в нервных и мышечных клетках. Ионы калия обеспечивают осмотическое давление внутри клетки, активацию ферментативных систем для синтеза белка на рибосомах и окисление углеводов, участвуют в проведении нервного импульса. В эритроцитах ионы $K^+$ участвуют в работе гемоглобиновой и оксигемо-глобиновой буферных систем, активируют фермент карбоангидразу.
Гипокалиемия	Уменьшение концентрация ионов калия в плазме крови ниже 3,5 ммоль/л. Вызывает слабость, исчезают рефлексы, могут появляться вялые параличи, ухудшается умственная, психическая деятельность, угнетается перистальтика кишечника, развивается метеоризм, расширяются желудок и мочевого пузырь. При концентрации калия ниже 1,5 ммоль/л наступает паралич диафрагмы.
Гиперкалиемия	Увеличение концентрации калия в плазме выше 5,6ммоль/л. Сопровождается ощущением «ползания мурашек», исчезновением сухожильных рефлексов, «одеревенением» конечностей, параличом дыхательных мышц, сердечными симптомами(тахи- и брадикардией), часто аритмией.
<b>Ионы <math>Na^+</math></b>	
Нахождение в организме, форма существования, выполняемые функции	44% $Na^+$ находится во внеклеточной, 9% – во внутриклеточной жидкости. Остальное количество ионов натрия депонируется в костной ткани, благодаря чему скелет является либо донором, либо акцептором $Na^+$ , что способствует поддержанию постоянства его концентрации во внеклеточной жидкости, которая в 15 раз выше, чем внутри клетки. $Na^+$ в виде его растворимых солей (хлоридов, фосфатов, гидро- и дигидрофосфатов, гидрокарбонатов) распределён по всему организму. Они содержатся в сыворотке крови, спинномозговой, глазной жидкостях, пищеварительных соках, желчи, почках, коже, костной ткани, мозгах, лёгких. Основная роль $Na^+$ заключается в поддержании осмотического давления, удержании воды тканями (15г



	NaCl задерживают в организме до 2л жидкости) и в регуляции водного обмена совместно с анионами органических кислот. С анионами $\text{HCO}_3^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ катионы натрия поддерживают кислотно-щелочное равновесие в организме.
Гипонатриемия	Возникает при потере изотонической жидкости (терапия диуретиками, недостаточность надпочечников, секреторная диарея) особенно в сочетании с инфузией гипотонических солевых растворов. Причиной гипонатриемии могут быть также хроникоинфекции, инсульты, черепно-мозговая травма, опухоли, послеоперационный стресс, сердечная и почечная недостаточность, цирроз печени. Клинические проявления гипонатриемии выражаются в раздражительности, головокружении, изменении личности, сухости слизистых оболочек, треморе, судорогах, подъёме АД, отёках, спазмах мышц, коме.
Гипернатриемия	Вызывается задержкой натрия почками в результате почечной, печёночной или сердечной недостаточности. Клинические проявления могут выражаться в сильной жажде, усталости, беспокойстве, возбуждении и даже коме.
<b>Ионы <math>\text{Ca}^{+2}</math></b>	
Нахождение в организме, форма существования, выполняемые функции	Почти 99% кальция находится в костной ткани в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . В состав зубной эмали входит фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . В плазме крови кальций присутствует в трёх формах: ионизированной, связанной и комплексной. Примерно половину кальция плазмы составляет ионизированная форма. Несколько меньшее количество связано с белками, в основном с альбумином. Оставшийся незначительный объём кальция образует комплексные соединения с небелковыми анионами: фосфатом, цитратом и карбонатом. Обмен кальция в организме контролируется гормонами паращитовидной и щитовидной желёз, а также витамином D. Ионы кальция участвуют в передаче нервного импульса, сокращении мышц, регуляции сердечного ритма, процессе свёртывания крови. Они понижают возбудимость ЦНС, влияют на кислотно-основной баланс организма, обладают противовоспалительным и антиаллергическим действием.



Гипокальциемия	Т.к. кальций легко мобилизуется из костных депо, то клинически выраженная гипокальциемия развивается только при остром алкалозе (например, при психогенной гипервентиляции) и гипопаратиреозе. Проявляется в онемении и покалывании в пальцах и около-ротовой области, гиперактивных рефлексах, спазмах мышц и судорогах.
Гиперкальциемия	Развивается при гиперпаратиреозе, саркаидозе, гипервитаминозе Д, злокачественных новообразованиях (множественных остеолитических метастазах в костную ткань). Клинически проявляется в летаргии, слабости, анорексии, тошноте, рвоте, полиурии, зуде, боли в костях и пояснице, переломах, депрессии, спутанности сознания, изменении личности, ступоре, коме.
<b>Ионы <math>Mg^{+2}</math></b>	
Нахождение в организме, форма существования, выполняемые функции	Являясь внутриклеточным катионом, ионы $Mg^{+2}$ поддерживают осмотическое давление. Основная масса находится в ионизированной форме (55-60%), приблизительно 30% связано с белками, 10-15% входит в состав комплексных соединений с фосфолипидами и нуклеотидами. За счёт комплексообразования катионы $Mg^{+2}$ являются одним из основных активаторов ферментативных процессов. Они активируют ферменты окислительного фосфорилирования, репликации ДНК и минерализации костной ткани. С помощью $Mg^{+2}$ формируются рибосомы из РНК и белков и в них активируется процесс синтеза белков.
Гипомагниемия	Наблюдается при снижении его абсорбции в ЖКТ или при увеличении потерь с почками. Клинически проявляется в апатии, судорогах мышц ног, бессоннице, изменении настроения, галлюцинациях, спутанности сознания, анорексии, тошноте, рвоте
Гипермагниемия	Встречается почти исключительно у больных с почечной недостаточностью и у тех, кто потребляет чрезмерно большое количество магния в составе магнийсодержащих лекарственных препаратов. Клинически проявляется в тошноте, рвоте, потливости, чувстве жара, изменении психических функций, сонливости, мышечной слабости или параличе.

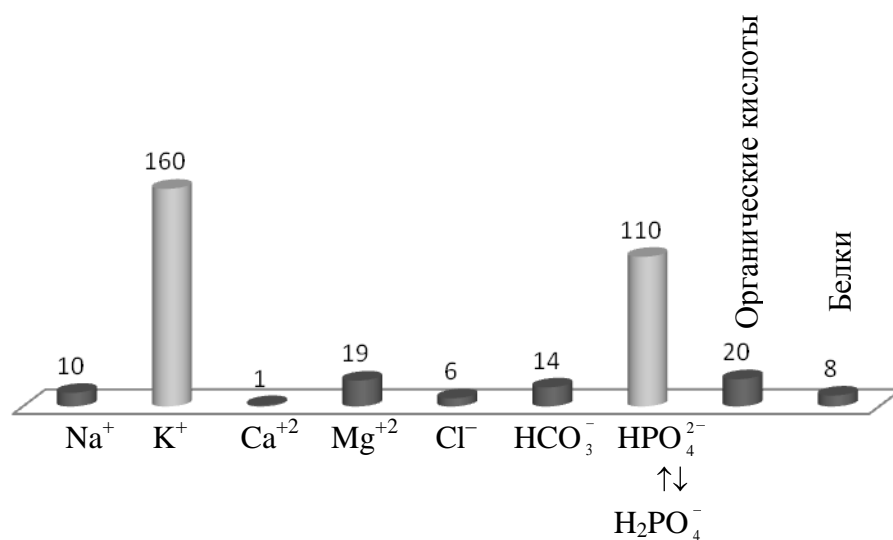


Таблица 6

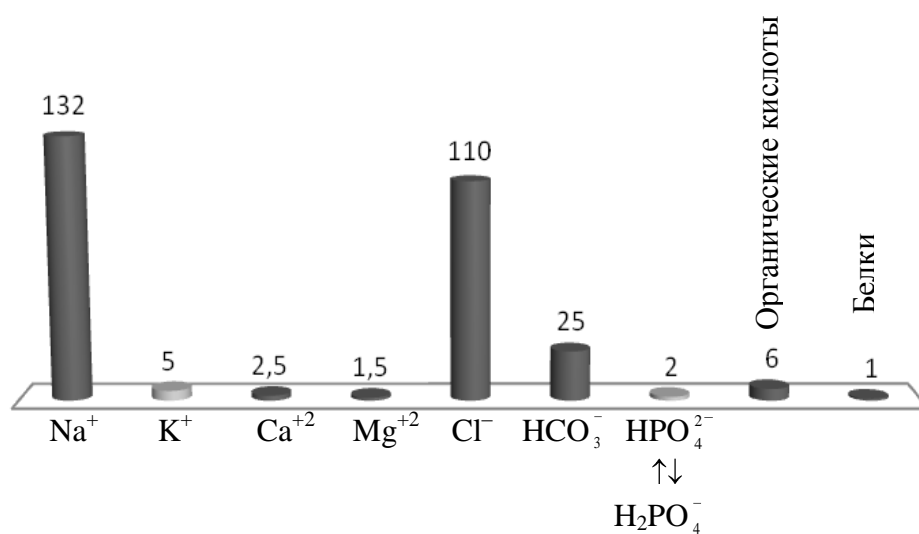
**Водно-электролитный баланс биологических жидкостей в организме человека**  
**(концентрация, ммоль/л;  $t = 37^{\circ}\text{C}$ )**

■ – положительно гидратированные частицы    □ – отрицательно гидратированные частицы

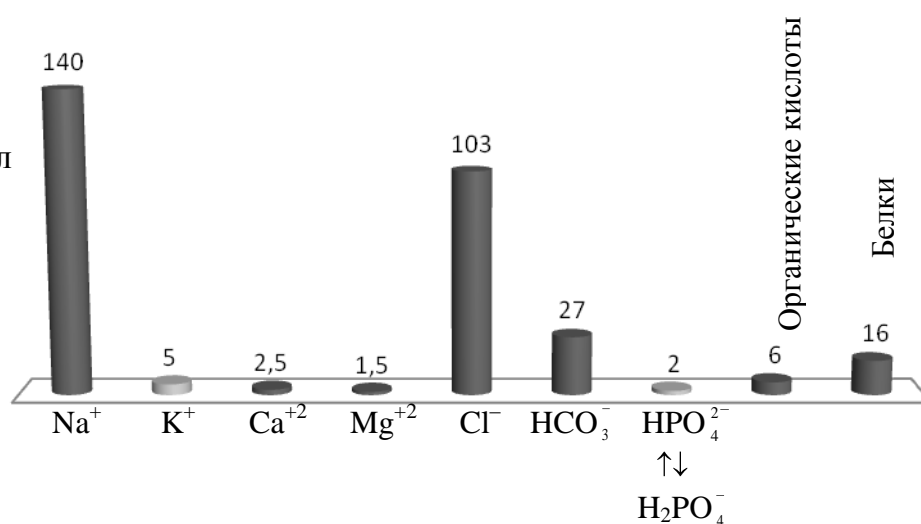
Внутриклеточная  
жидкость – 27,0 л  
(45% массы тела)  
 $\text{pH} = 6,86$



Межклеточная  
(интерстициальная)  
жидкость – 8,5 л  
(13% массы тела)  
 $\text{pH} = 7,25$



Плазма крови – 3,0 л  
(4,5% массы тела)  
 $\text{pH} = 7,40$





Анионы слабых кислот  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и ионы белков участвуют в регуляции кислотно-основного равновесия организма, т.к. входят в состав его буферных систем. Гидрокарбонат-анион является также транспортной формой для удаления  $\text{CO}_2$  из организма. Фосфаты – необходимый компонент нуклеиновых кислот, фосфолипидов, макроэргических соединений (АТФ) и костной ткани. Таким образом, благодаря водно-электролитному балансу обеспечивается гомеостаз организма.



Рис. 10. Факторы, обеспечивающие гомеостаз жидкости и электролитов

**Инфузионные растворы** – это лекарственные препараты на водной основе, применяемые для парентеральной терапии с целью восполнения и поддержания водно-электролитного баланса и обеспечения оптимального метаболизма организма.

Существуют различные классификации инфузионных растворов. По механизму лечебного действия они делятся на следующие группы: гемодинамические кровезаменители; дезинтоксикационные кровезаменители; препараты для парентерального питания; регуляторы водно-солевого обмена и КОС баланса; кровезаменители с функцией переноса кислорода; инфузионные антигипоксанта и кровезаменители комплексного действия. Согласно одной из современных классификаций все инфузионные растворы делятся на следующие виды:



1) Объемозамещающие растворы (плазмозаменители и кровь). Основная цель их применения - быстрое восстановление плазматического и глобулярного объемов, улучшение реологии крови.

2) Базисные инфузионные растворы глюкозы и электролитов. Применяются для поддержания водно-электролитного баланса.

3) Корректирующие инфузионные растворы, в том числе молярные растворы электролитов и гидрокарбоната натрия, предназначенные для коррекции нарушений гидроионного и кислотно-щелочного баланса.

4) Растворы диуретиков. Основная цель их применения – восстановление диуреза, предупреждение почечной недостаточности и детоксикация.

5) Растворы переносчики кислорода (перфторан, мафусол), увеличивающие кислородную емкость крови и нормализующие нормальный кислородный режим организма и метаболизм.

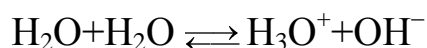
6) Средства парентерального питания, являющиеся субстратами для энергообеспечения.

Инфузионная терапия подразумевает введение в сосудистое русло кристаллоидных и коллоидных растворов. Кристаллоидные растворы – это водные растворы низкомолекулярных ионов, иногда в сочетании с глюкозой (Приложение, табл. 12). Коллоидные растворы содержат не только ионы, но и высокомолекулярные вещества – белки и полимеры, полисахариды.

### **Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели**

Вода – слабый электролит, являющийся амфолитом, поэтому участвует в процессе автопротолиза.

**Автопротолиз воды** – это процесс отдачи и присоединения протонов молекулами воды, являющейся амфолитом:



**Ионное произведение воды,  $K_w$**  – величина, равная произведению активностей водород- и гидроксид-ионов, постоянная при данной температуре:

$$K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \quad (T = 298 \text{ K})$$

**Водородный показатель, pH** – количественная характеристика кислотности среды, равная отрицательному десятичному логарифму активной концентрации ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$$



**Гидроксильный показатель, рОН** – отрицательный десятичный логарифм активной концентрации ионов гидроксила:

$$pOH = -\lg a(OH^-)$$

Прологарифмировав с отрицательным знаком выражение для  $K_w$ , получим:

$$(-\lg a(H^+)) + (-\lg a(OH^-)) = -\lg 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14 \quad (T = 298 \text{ K})$$

В табл. 7 показана зависимость характера среды от соотношения активностей водород- и гидроксид-ионов, а также соответствующие значения рН.

Таблица 7

### Характеристика среды раствора

среда нейтральная	$a(H^+) = a(OH^-)$	$pH = 7 \quad (T = 298 \text{ K})$
среда кислая	$a(H^+) > a(OH^-)$	$pH < 7$
среда щелочная	$a(H^+) < a(OH^-)$	$pH > 7$

Значения  $K_w$  возрастают при увеличении температуры, поэтому нейтральная среда будет характеризоваться уже другим значением рН, например, при  $T = 310 \text{ K}$   $pH = 6,8$ .

Для разбавленных растворов сильных электролитов можно принять, что  $\gamma(X_i) = 1$ ,  $a(X_i) = c(X_i)$ ,  $\alpha = 1$ . Например, определим рН децимолярных растворов HCl и NaOH. С учётом принятых допущений:

а)  $a(H^+) = c(HCl) = 0,1 \text{ моль/л}$ , тогда  $pH = -\lg 0,1 = 1$ ;

б)  $a(OH^-) = c(NaOH) = 0,1 \text{ моль/л}$ , тогда  $pOH = -\lg 0,1 = 1$ , а  $pH = 14 - pOH = 13$ .

При расчете рН слабых электролитов необходимо учитывать, что  $\alpha < 1$ , поэтому  $c(H^+) \neq c(HA)$ ,  $c(OH^-) \neq c(B)$ .

Для слабых кислот:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{или} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Так как  $[H^+] = [A^-]$ , а  $[HA] \approx c(HA)$ , то  $K_a = \frac{[H^+]^2}{c(HA)}$ .

Отсюда:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c(HA)}$$

$$-\lg[H^+] = \frac{1}{2} (-\lg K_a - \lg c(HA))$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg c(HA)$$



Для слабых оснований:  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K_s = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Так как  $[BH^+] = [OH^-]$ , а  $[B] \approx c(\text{осн.ия})$ , то  $K_s = \frac{[OH^-]^2}{c(\text{осн.})}$

Отсюда:

$$[OH^-] = \sqrt{K_s \cdot c(\text{осн.})}$$

$$-\lg [OH^-] = \frac{1}{2} (-\lg K_s) - \lg c(\text{осн.})$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \lg c(\text{осн.})$$

соответственно,  $pH = 14 - pOH$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_s + \frac{1}{2} \lg c(\text{осн.})$$

Постоянство pH биологических жидкостей называется кислотно-основным гомеостазом. Система, поддерживающая протолитический гомеостаз, включает в себя физиологические механизмы (лёгочную и почечную компенсации) и физико-химические: буферное действие, ионный обмен. В норме pH некоторых биологических жидкостей меняется в следующих диапазонах (табл. 8):

Таблица 8

#### Диапазон изменения pH биологических жидкостей

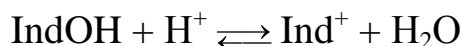
Название биологической жидкости	Диапазон изменения pH
Межклеточная жидкость (кровь, плазма, ликвор)	7,36–7,44
Внутриклеточная жидкость	4,5–8,5
Моча	4,8–7,5
Желудочный сок	1,5–2
Слюна	6,35–6,85

Изменение окраски индикаторов объясняют две теории: ионная теория индикаторов Оствальда и ионно-хромоформная теория.

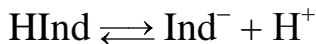
**Ионная теория индикаторов Оствальда** – это теория, основывающаяся на том, что кислотно-основные индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, которые имеют разную окраску в зависимости от pH среды. Это связано с их соотношением и различием в окраске ионизированных и неионизированных форм индикатора.



**Основные индикаторы(IndOH)** – соединения, присоединяющие протон и диссоциирующие по схеме:



**Кислотные индикаторы (HInd)** – соединения, отдающие протон и диссоциирующие по схеме:



В табл. 9 указана окраска недиссоциированных молекул и анионов некоторых индикаторов.

Таблица 9

**Окраска различных форм индикаторов**

Индикатор	Окраска недиссоциированных молекул	Окраска анионов
Метиловый оранжевый	Красная	Жёлтая
Метиловый красный	Красная	Жёлтая
Лакмус	Красная	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая
Тимолфталеин	Бесцветная	Синяя

Так, например, если к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить немного щёлочи, то введённые анионы гидроксила будут связывать протоны с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие согласно принципу Ле Шателье смещается вправо, раствор окрасится в малиновый цвет за счёт накопления в растворе анионной формы  $\text{Ind}^-$ . Если же к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то диссоциация молекул индикатора будет подавляться, равновесие согласно принципу Ле Шателье смещается влево, раствор обесцветится. Аналогичным образом объясняется поведение лакмуса, молекулы которого окрашены в красный цвет, а анионы-в синий. Нейтральные растворы лакмуса имеют промежуточную фиолетовую окраску. Это подтверждает, что цвет водного раствора индикатора зависит от соотношения между его молекулярной и ионной формами.

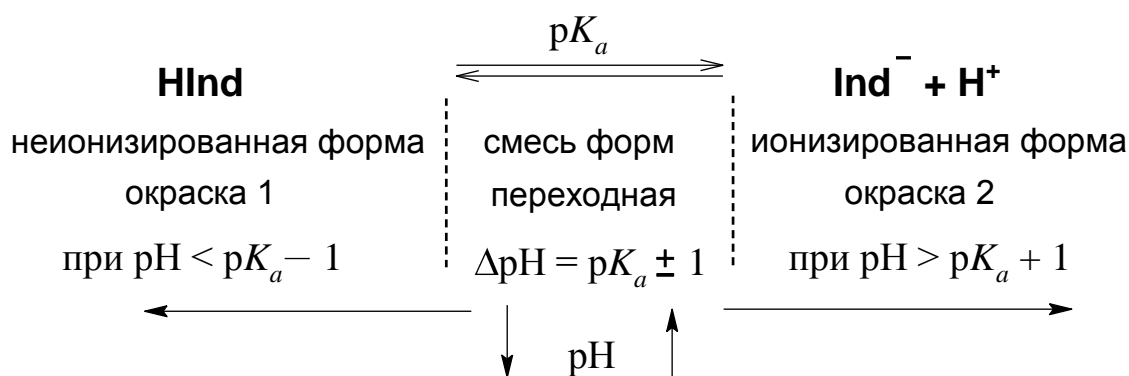
**Точка перехода окраски индикатора** ( $pK_a$  или  $pK_s$ ) – значение pH, при котором  $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$  или  $[\text{IndOH}] = [\text{Ind}^+]$ .

**Интервал перехода окраски индикатора** ( $\Delta\text{pH} = pK_a \pm 1$ ) – это интервал между двумя значениями pH, в пределах которого в сравнимых количествах существуют обе формы индикатора и происходит различимое глазом изменение цвета раствора, например (табл. 10):



Интервал pH перехода окраски индикаторов

Название индикатора	Интервал pH перехода окраски индикатора
Метиловый оранжевый	3,1–4,4
Метиловый красный	4,4–6,2
Лакмус	5,0–8,0
Фенолфталеин	8,0–10,0

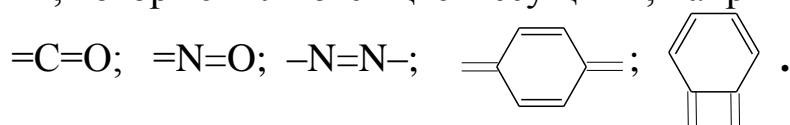


Чем меньше  $\text{p}K_a$  индикатора, тем легче молекулы его распадаются на ионы, тем меньше значение pH, при котором индикатор изменяет свою окраску. Например, для метилового оранжевого  $\text{p}K_a = 4$ , а для фенолфталеина  $\text{p}K_a = 9$ , поэтому интервал перехода окраски метилового оранжевого лежит в области более низких значений pH.

**Универсальный индикатор** – смесь кислотно-основных индикаторов, интервалы перехода окраски которых создают сплошную шкалу от 1 до 10. Применяется для приблизительной оценки pH растворов (с точностью до единицы pH).

**Колориметрический (индикаторный) метод** определения pH – это сопоставление цвета смоченной исследуемым раствором pH-индикаторной бумаги с колориметрической (цветной) шкалой pH. Метод простой, доступный, быстрый, но неточный. Определить pH с точностью до 0,01 pH можно ионометрическим (потенциометрическим) методом.

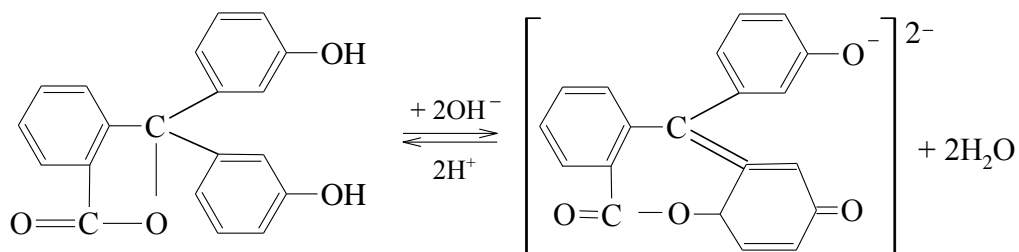
**Ионно-хромофорная теория** – это теория, основанная на том, что содержащиеся в молекулах кислотно-основных индикаторов хромофоры (носители цветности) могут перегруппировываться при изменении pH среды. Хромофорами называют особые группы атомов с сопряжёнными связями, которые являются цветнесущими, например:



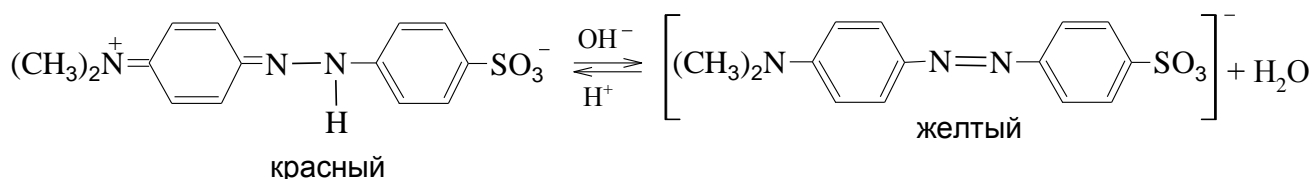
Последние группировки атомов называются хиноидными.



**Одноцветные индикаторы** – это индикаторы, изменяющие свою окраску с появлением или исчезновением хромофоров. Например, молекулы фенолфталеина при  $\text{pH} < 8$  не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. При действии же щёлочи на фенолфталеин ( $\text{pH} = 8\text{--}10$ ) получается двухзамещённая соль, анион которой включает хиноидную группировку и окрашен в малиновый цвет:



**Двухцветные индикаторы** – это индикаторы, изменяющие свою окраску в результате превращения одних хромофоров в другие. Например, метиловый оранжевый в водном растворе имеет оранжевый цвет, при  $\text{pH} < 3,1$  приобретает красную, а при  $\text{pH} > 4,4$  – жёлтую окраску. Объясняется это тем, что атом азота азогруппы обладает свойством присоединять протон и превращаться в ион красного цвета. При действии же щелочей происходит обратное превращение:



Таким образом, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с внутримолекулярными перегруппировками одних форм индикаторов в другие, отличающиеся по своему строению.



## Типовые упражнения и задачи с решениями

### Задача № 1

Как объяснить, что при введении воды в  $\text{PCl}_3$  электропроводимость резко возрастает, хотя  $\text{PCl}_3$ -жидкость, не проводящая электрический ток, а чистая вода имеет очень низкую электропроводимость.

**Решение:**

$\text{PCl}_3$  будет взаимодействовать с водой согласно следующему уравнению реакции:  $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HCl}$ . Т.о. в результате реакции образуется средней силы ортофосфористая кислота и сильная соляная кислота, кото-



рая практически полностью диссоциирует на ионы, поэтому электропроводимость раствора возрастает.

### Задача № 2

При  $T = 310\text{ K}$   $K_w = 2,14 \cdot 10^{-14}$ . Чему будет равно значение рН для нейтральной среды?

**Решение:**

$$a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = \sqrt{K_w} = 1,07 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg 1,07 \cdot 10^{-7} = 6,97.$$

**Ответ:** pH = 6,97.

### Задача № 3

Пограничные значения рН плазмы крови, совместимые с жизнью, находятся в диапазоне от 6,8 до 7,9. Определите, какие активные концентрации ионов водорода соответствуют этим значениям рН.

**Решение:**

Так как  $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ , то  $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$ .

$$a_1(\text{H}^+) = 10^{-6,8} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л;}$$

$$a_2(\text{H}^+) = 10^{-7,9} = 1,20 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

**Ответ:**  $a_1(\text{H}^+) = 1,58 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $a_2(\text{H}^+) = 1,20 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

### Задача № 4

В желудочном соке содержится соляная кислота, которая относится к сильным электролитам и 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  $1\text{ г/см}^3$ . Коэффициент активности  $\text{H}^+$  принять равным 1.

**Решение:**

Сильная кислота HCl диссоциирует полностью, поэтому можно принять концентрацию ионов  $\text{H}^+$ , равной концентрации HCl.

По формуле  $c = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}$  определяем молярную концентрацию HCl, а, сле-

довательно, и молярную концентрацию ионов водорода:

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,5 \cdot 1 \cdot 10}{36,5} = 0,137 \text{ моль/л; } c(\text{H}^+) = 0,137 \text{ моль/л;}$$

$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ , где  $a(\text{H}^+)$  – активная концентрация ионов водорода;

$$a(\text{H}^+) = \gamma \cdot c, \quad a(\text{H}^+) = 0,137 \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,137 = 0,86.$$

**Ответ:** pH(желуд. сока) = 0,86.



### Задача № 5

К 150 мл раствора с концентрацией гидроксида калия 0,25 моль/л добавили 500 мл дистиллированной воды. Как изменится рН полученного раствора? Коэффициент активности ионов  $\text{OH}^-$  принять равным 1.

**Решение:**

Так как  $c_1(\text{OH}^-) = c_2(\text{KOH})$ , то  $\text{pOH}_1 = -\lg c_1(\text{OH}^-) = -\lg 0,25 = 0,6$ ;

$\text{pH}_1 = 14 - 0,6 = 13,4$ .

Концентрация KOH в разбавленном растворе равна:

$$c_2(\text{KOH}) = \frac{c_1(\text{KOH}) \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,25 \text{ моль/л} \cdot 150 \text{ мл}}{650 \text{ мл}} = 0,058 \text{ моль/л}.$$

Так как  $c_2(\text{OH}^-) = c_2(\text{KOH})$ , то

$\text{pOH}_2 = -\lg c_2(\text{OH}^-) = -\lg 0,058 = 1,24$ ;

$\text{pH}_2 = 14 - 1,24 = 12,76$ .

$\Delta \text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2 = 13,4 - 12,76 = 0,64$ .

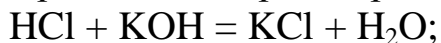
**Ответ:** при разбавлении раствора его рН изменился на 0,64 ед.

### Задача № 6

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 рН полученного раствора. Коэффициентом активности можно пренебречь.

**Решение:**

При сливании растворов происходит реакция:



$n(\text{HCl}) = 0,15 \cdot 0,2 = 0,03 \text{ моль}$ ;  $n(\text{KOH}) = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ моль}$ ;

очевидно, что KOH израсходован полностью, а соляная кислота осталась в избытке:  $n(\text{HCl})_{\text{изб}} = 0,03 - 0,001 = 0,029 \text{ моль}$ .

Объем образовавшегося раствора:

$V_{\text{общ}} = 200 \text{ мл} + 100 \text{ мл} = 300 \text{ мл} = 0,3 \text{ л}$ ;

$c(\text{HCl}) = n/V = 0,029/0,3 = 0,097 \text{ моль/л}$ ;

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:** рН полученного раствора равен 1,013.

### Задача № 7

Вычислите рН 0,01 М раствора слабой одноосновной кислоты (НА), имеющей  $K_a = 1,2 \cdot 10^{-6}$ .

**Решение:**

рН раствора слабой одноосновной кислоты рассчитывается по формуле:



$$pH = \frac{1}{2}pK_a(HA) - \frac{1}{2}\lg c(HA);$$

$$pK_a(HA) = -\lg K_a(HA) = -\lg 1,2 \cdot 10^{-6} = 5,92;$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 5,92 - \frac{1}{2} \lg 0,01 = 3,96.$$

**Ответ:** pH = 3,96.

### Задача № 8

Вычислите pH 0,04 М раствора CH<sub>3</sub>COOH.

**Решение:**

CH<sub>3</sub>COOH – слабый электролит, диссоциирует частично, поэтому  $c(CH_3COOH) \neq c(H^+)$ .

Для расчета pH в растворах слабых электролитов используется формула:

$$pH = \frac{1}{2}pK(CH_3COOH) - \frac{1}{2}\lg c(CH_3COOH);$$

$$pK(CH_3COOH) = 4,76 \text{ (справочная величина);}$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,04 = 3,08.$$

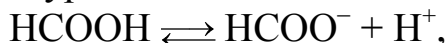
**Ответ:** pH(CH<sub>3</sub>COOH) = 3,08.

### Задача № 9

Рассчитайте pH в 5%-ном растворе 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 pH ведем с учетом степени диссоциации слабой кислоты:

$$pH = -\lg(c \cdot \alpha),$$

$$\text{где } c = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}, \alpha - \text{степень диссоциации;}$$

$$pH = -\lg\left(\frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M} \cdot \alpha\right) = -\lg\left(\frac{5 \cdot 1,012 \cdot 10}{46} \cdot 0,0001\right) = 3,96.$$

**Ответ:** pH = 3,96.

### Задача № 10

Вычислите степень ионизации ( $\alpha$ ) гликолевой кислоты в 0,05 М растворе.

$K_a$ (гликолевой кислоты) равна  $1,48 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение:**

Гликолевая кислота – слабый электролит. По закону Оствальда



$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}},$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 5,44 \cdot 10^{-2}.$$

**Ответ:** степень ионизации гликолевой кислоты  $5,44 \cdot 10^{-2}$ .

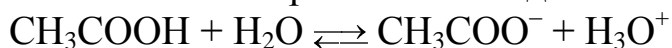
### Задача № 11

Рассчитайте общую кислотность раствора уксусной кислоты, если pH раствора равен 4,76.  $pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ .

**Решение:**

Кислотные свойства растворов обусловлены присутствием в растворах гидратированных ионов водорода  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Значение концентрации ионов водорода соответствует активной кислотности раствора. Недиссоциированная кислота в растворе составляет его потенциальную кислотность. Сумма активной и потенциальной кислотности представляет собой общую кислотность.

Общая кислотность определяется титрованием щелочью и называется также титруемой или аналитической кислотностью. Активная кислотность измеряется колориметрическим или потенциометрическим методами, потенциальная кислотность определяется по разности общей и активной кислотности. Измеряются все виды кислотностей в моль/л.



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Так как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – слабая кислота, то можно допустить, что потенциальная кислотность  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{общ}}$ ,

$$\text{тогда } K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{общ}}}.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c_{\text{общ}} \cdot K_{\text{д}}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg c_{\text{общ}})$$

$$\lg c_{\text{общ}} = \text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) - 2\text{pH} = 4,76 - 2 \cdot 4,76 = -4,76;$$

$$c_{\text{общ}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

**Ответ:** общая кислотность уксусной кислоты  $1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

### Задача № 12

Вычислите pH 0,03М раствора слабого однокислотного основания (В).  $K_{\text{б}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$ .

**Решение:**

pH раствора слабого однокислотного основания рассчитывается по формуле:



$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_e + \frac{1}{2}\lg c(B);$$

$$pK_e = -\lg K_e = -\lg 1,8 \cdot 10^{-9} = 8,74;$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 8,74 + \frac{1}{2} \lg 0,03 = 8,11.$$

**Ответ:** pH = 8,11.

### Задача № 13

Рассчитайте степень ионизации (диссоциации) в растворе с массовой долей аммиака 10% ( $\rho = 0,96$  г/мл).  $pK_a(NH_4^+) = 9,24$ .

**Решение:**

По закону разведения Оствальда степень ионизации слабых электролитов

$$\text{равна: } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}},$$

где  $K_b$  – константа ионизации слабого основания,  $c$  – молярная концентрация аммиака в растворе;

$$c = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{10 \cdot 0,96 \cdot 10}{35} = 2,74 \text{ моль/л};$$

$$pK_a + pK_b = 14; \Rightarrow pK_b = 14 - 9,24 = 4,76;$$

$$K_b = 10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{2,74}} = 2,51 \cdot 10^{-3}.$$

**Ответ:** степень ионизации аммиака равна  $2,51 \cdot 10^{-3}$ .

### Задача № 14

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 ( $I$ ) определяется как полусумма произведений концентраций каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2.$$



Так как в состав плазмозамещающего раствора входят сильные электролиты, имеющие  $\alpha \approx 1$ , то концентрацию ионов можно считать равной концентрации электролитов, величину которой определяем по формуле:

$$c(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}} \Rightarrow c(\text{NaCl}) = \frac{0,5 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,085 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{KCl}) = \frac{0,1 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,013 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,4 \text{ г}}{84 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 0,048 \text{ моль/л};$$

$$I = \frac{1}{2} (0,085 \cdot 1^2 + 0,085 \cdot 1^2 + 0,013 \cdot 1^2 + 0,013 \cdot 1^2 + 0,048 \cdot 1^2 + 0,048 \cdot 1^2) = 0,146 \text{ моль/л}.$$

Для сравнения: ионная сила плазмы крови равна 0,15 моль/л.

**Ответ:** ионная сила раствора «Трисоль» равна 0,146 моль/л, что соответствует ионной силе плазмы крови.

### Задача № 15

5%–10%-ный раствор хлорида кальция используется в качестве противоаллергического, противовоспалительного, гемостатического и дезинтоксикационного средства. Рассчитайте ионную силу и активность ионов кальция в его 5%-ном растворе ( $\rho = 1,0835 \text{ г/мл}$ ).

**Решение:**

Рассчитаем молярную концентрацию  $\text{CaCl}_2$  в его 10%-ном растворе по формуле:

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(\text{CaCl}_2)};$$

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{10 \cdot 1,0835 \cdot 10}{111} = 0,488 \text{ моль/л};$$

$\text{CaCl}_2$  – сильный электролит, поэтому диссоциирует практически полностью и необратимо:



$$c(\text{Ca}^{+2}) = c(\text{CaCl}_2) = 0,488 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{CaCl}_2) = 0,976 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} (c(\text{Ca}^{+2}) \cdot z^2(\text{Ca}^{+2}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-))$$

$$I = \frac{1}{2} (0,488 \cdot 2^2 + 0,976 \cdot 1^2) = 1,464 \text{ моль/л}.$$



$$\lg \gamma(\text{Ca}^{+2}) = -0,509 \cdot z^2(\text{Ca}^{+2}) \cdot \sqrt{I};$$

$$\lg \gamma(\text{Ca}^{+2}) = -0,509 \cdot 2^2(\text{Ca}^{+2}) \cdot \sqrt{1,464} = -2,463;$$

$$\gamma(\text{Ca}^{+2}) = 10^{-2,463} = 3,44 \cdot 10^{-3};$$

$$a(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{Ca}^{+2}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 3,44 \cdot 10^{-3} \cdot 0,488 = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

**Ответ:**  $I = 1,464$  моль/л;  $a(\text{Ca}^{2+}) = 1,68 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### Задача № 16

Водный раствор с массовой долей сульфата меди(II) 1% ( $\rho = 1,009$  г/мл) назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе ( $T = 298$  К).

**Решение:**

$$a(\text{Cu}^{2+}) = \gamma \cdot c(\text{Cu}^{2+}).$$

Коэффициент активности  $\gamma$  можно рассчитать по уравнению Дебая-Хюккеля:  $\lg \gamma = -0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$ ,

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I},$$

где  $z$  – заряд иона,  $I$  – ионная сила раствора.

$$\text{Ионная сила раствора } I = \frac{1}{2} [c(\text{Cu}^{2+}) \cdot z^2(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})];$$

$$c(\text{CuSO}_4) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M} = \frac{1 \cdot 1,009 \cdot 10}{160} = 0,063 \text{ моль/л};$$

$$I = \frac{1}{2} (0,063 \cdot 2^2 + 0,063 \cdot 2^2) = 0,252 \text{ моль/л};$$

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,252} = -1,02; \quad \gamma = 0,095;$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 0,095 \cdot 0,063 = 0,006 \text{ моль/л.}$$

**Ответ:** активность ионов меди 0,006 моль/л.

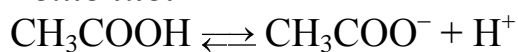


### Обучающие тесты

**1.** При добавлении к раствору уксусной кислоты ацетата натрия:

- 1) степень и константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  уменьшатся
- 2) степень и константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  увеличатся
- 3) степень диссоциации уменьшится, а константа диссоциации не изменится
- 4) степень диссоциации увеличится, а константа диссоциации не изменится

**Решение:**



Введение одноименного иона смещает согласно принципу Ле Шателье равновесие процесса диссоциации уксусной кислоты влево, поэтому величина степени ее диссоциации уменьшается. Величина константы диссо-



циации не зависит от концентрации, поэтому не изменится при добавлении одноимённого иона.

**Ответ:** 3

**2.** В 0,001 н. растворе однокислотного основания (ЭОН)  $pH = 10$ . Какое утверждение о силе этого основания справедливо?

1) основание слабое 2) основание сильное 3) не хватает данных

**Решение:**

Если предположить, что основание является сильным электролитом ( $\alpha = 100\%$ ), то  $a(OH^-) = a(ЭОН) = 0,001$  моль/л, следовательно,  $pOH = -\lg a(OH^-) = -\lg 0,001 = 3$ , а  $pH = 14 - 3 = 11$ , что соответствует условию задачи. Таким образом, наше предположение оказалось верным и основание является сильным электролитом.

**Ответ:** 2

**3.** При увеличении температуры значение  $pH$  воды для нейтральной среды

1) больше 7 2) меньше 7 3) равно 7

**Решение:**

Диссоциация воды – процесс эндотермический, поэтому значение ионного произведения воды будет возрастать, а значение  $pH$  уменьшаться.

Например, при  $t = 50^\circ C$   $K_w = 5,5 \cdot 10^{-14}$ . Соответственно,  $a(H^+) = a(OH^-) = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-14}} = 2,34 \cdot 10^{-7}$  моль/л, а  $pH = -\lg a(H^+) = -\lg 2,34 \cdot 10^{-7} = 6,63$ .

**Ответ:** 2.

**4.** К сильным электролитам относятся соединения с: а) ионной связью; б) сильно полярной ковалентной связью; в) мало полярной ковалентной связью; г) неполярной ковалентной связью.

1) а 2) а, б 3) а, б, в 4) а, б, в, г

**Решение:**

Причины и механизм диссоциации электролитов объясняются гидратной теорией растворов Д.И. Менделеева. В результате взаимодействия между диполями воды и ионами электролита межйонные взаимодействия в кристаллической решетке электролита ослабевают и гидратированные ионы переходят в раствор. Также происходит взаимодействие между диполями воды и дипольными молекулами с сильно полярной ковалентной связью, которое приводит к изменению характера связи в электролите и переходу гидратированных ионов в раствор. Очевидно, что ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия будут тем сильнее, чем полярнее связь, следовательно, к сильным относятся электролиты с ионной и ковалентной сильно полярной связью.

**Ответ:** 2.



**5.** При добавлении к раствору HCl раствора NaCl значит pH:

- 1) увеличится                      2) уменьшится                      3) не изменится

**Решение:**



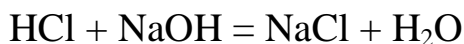
При добавлении NaCl в растворе увеличится концентрация анионов  $\text{Cl}^-$ , поэтому равновесие реакции (1) согласно принципу Ле Шателье сместится влево, концентрация ионов  $\text{H}^+$  уменьшится, следовательно, значение pH увеличится.

**Ответ:** 1.

**6.** Кислые растворы имеют кислый вкус, щелочные – вкус мыла. Если слить равные объемы эквимольных растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия, то полученный раствор будет имеет вкус:

- 1) сладкий                      2) соленый                      3) кислый                      4) мыла

**Решение:**



Так как смешиваются эквимольные количества HCl и NaOH, то они прореагируют полностью, поэтому полученный раствор будет иметь соленый вкус NaCl.

**Ответ:** 2.



## **Задачи и упражнения для самостоятельного решения**

1. В ряду электролитов укажите те, диссоциация которых в водных растворах протекает обратимо: NaOH, KOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_3$ , HCl. Приведите схемы процессов диссоциации.
2. Составьте уравнения электролитической диссоциации сероводородной кислоты. Запишите выражения соответствующих констант диссоциации. Как изменяется по ступеням степень электролитической диссоциации?
3. К раствору гидроксида аммония добавили небольшое количество: а) хлорида аммония; б) соляной кислоты. Как при этом изменится степень электролитической диссоциации гидроксида аммония?
4. Вычислите степень ионизации в растворе глюконовой кислоты с концентрацией этой кислоты 0,1 моль/л.  $K_a = 1,38 \cdot 10^{-4}$ .

**Ответ:**  $\alpha = 3,71 \cdot 10^{-2}$ .

5. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в венозной крови с pH=7,36, в моче (pH = 6,0), слюне (pH = 6,8). **Ответ:**  $c(\text{H}^+)_{\text{крови}} = 4,4 \cdot 10^{-8}$  моль/л;  $c(\text{H}^+)_{\text{мочи}} = 10^{-6}$  моль/л;  $c(\text{H}^+)_{\text{слюны}} = 1,58 \cdot 10^{-7}$  моль/л.
6. Вычислите pH 0,1M раствора HCOOH. **Ответ:** pH = 2,38.



7. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2%-ный раствор нитрита натрия ( $\rho = 1,011$  г/мл). Вычислите коэффициент активности ионов в этом растворе. *Ответ:*  $\gamma = 0,56$ .
8. Рассчитайте ионную силу ( $I$ ) 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.  
*Ответ:*  $I = 0,122$  моль/л.



## Учебно-исследовательская лабораторная работа

### Тема: Определение pH растворов

**Цель работы:** Овладеть практическими навыками определения pH растворов с помощью универсального индикатора, экспериментально доказать изменение окраски индикаторов в зависимости от pH среды, определить направление смещения равновесия диссоциации слабых электролитов при добавлении одноименных ионов.

#### Опыт № 1. Определение pH биологической жидкости с помощью универсального индикатора

**Оборудование и реактивы:** pH-индикаторная бумага, исследуемые жидкости: слюна, желудочный сок, панкреатический сок.

#### Порядок выполнения

Кусочек индикаторной бумаги опустите в 2-3мл исследуемого раствора и сравните появившуюся окраску с цветной шкалой. Определите соответствующее значение pH.

Полученные результаты занесите в отчетную таблицу и сравните с табличными данными.

Таблица

№ п/п	Исследуемая жидкость	Значения pH, определенные с помощью универсального индикатора	Значения pH в норме
1.	Слюна		6,8–7,2
2.	Желудочный сок		1,5–2,0
3.	Панкреатический сок		7,8–8,3



### План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Выводы о биохимической оценке исследуемых биологических жидкостей, достоинства и недостатки индикаторного метода.

### Опыт № 2. Одноцветные и двухцветные индикаторы

*Оборудование и реактивы:* 10 пробирок, 0,1 н. растворы HCl и NaOH, набор индикаторов.

#### Порядок выполнения

Поместите в штатив 2 ряда пробирок по 5 в каждом. В пробирки первого ряда налейте примерно по 2 мл 0,1 н. раствора HCl ( $\text{pH} = 1,0$ ), в пробирки второго ряда – по 2 мл 0,1 н. раствора NaOH ( $\text{pH} = 13,0$ ). В каждую пару пробирок (одну с кислотой, другую со щелочью) добавьте по 2 капли изучаемых индикаторов, указанных в таблице. Результаты опыта занесите в отчетную таблицу.

Таблица

Индикатор	$\text{pH}=1,0$	$\text{pH}=13,0$	Характеристика индикатора
Тимолфталейн			
Фенолфталейн			
Метилрот			
Тимоловый синий			
Крезолрот			

### План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание работы.
4. Выводы: объясните изменения окраски индикаторов в различных средах, используя ионную теорию индикаторов Оствальда и ионно-хромоформную теорию.

### Опыт № 3. Смещение равновесия диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония

*Оборудование и реактивы:* пробирки, 2М растворы уксусной кислоты и гидроксида аммония, кристаллические соли ацетата натрия и хлорида аммония, индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталейн.

#### Порядок выполнения работы

Налейте в 2 пробирки по 2-3 мл 2М растворов уксусной кислоты и гидроксида аммония. Прибавьте к этим растворам соответственно по 1-2 капли



метилового оранжевого и фенолфталеина. Отметьте окраску растворов. Внесите в первую пробирку несколько кристалликов ацетата натрия, а во вторую – несколько кристалликов хлорида аммония. Что наблюдаете? Запишите характер изменений.

### **План оформления отчета**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Выводы: предложите объяснения наблюдаемым явлениям, применяя принцип Ле Шателье, и напишите математическое выражение для констант диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония.

## **Тема: Протолитические процессы и равновесия. Теории кислот и оснований. Гидролиз**

**Цели изучения:** сформировать системное представление о классах кислот и оснований, ценностное отношение к полученным знаниям для будущей профессиональной деятельности: продолжить формирование умений работать с учебной литературой, решать познавательные задачи химико-медицинского характера, самостоятельного приобретения знаний.



**Повторить:** теорию электролитической диссоциации Аррениуса, гидролиз солей.

### **Учебно-целевые вопросы**

1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури.
2. Типы протолитических реакций: кислотно-основные взаимодействия, автопротолиз, гидролиз. Константа и степень гидролиза.
3. Роль протолитических реакций в биохимических процессах.
4. Суть электронной теории кислот и оснований Льюиса.
5. Понятие о теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона. Биологическая роль.



## Краткая теоретическая часть

Основные положения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури.



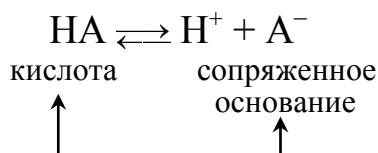
**Йоханнес-Николаус Брёнстед** - датский физикохимик, член Датского королевского общества наук, родился в Варде - маленьком городке на западе Дании. В 23 года Йоханнес окончил Копенгагенский университет, а спустя три года вернулся туда работать. К 1908 году Брёнстед - уже профессор университета. С 1930 по 1947 год он возглавлял Физико-химический институт

Высшей технической школы в Копенгагене. Основные научные работы Йоханнеса Брёнстеда посвящены химической кинетике, катализу и термодинамике растворов. Основное достижение ученого - в том, что он сформулировал основные положения "общей" или "расширенной" теории кислот и оснований, согласно которой а) кислота является донором, а основание - акцептором протонов; б) кислоты и основания существуют только как сопряженные пары; в) протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония. Он установил и количественное соотношение между силой кислот и оснований и их каталитической активностью.

**Лоури (Lowry), Томас Мартин** (26 октября 1874 г. – 2 сентября 1936 г.) Английский химик Томас Мартин Лоури родился в Йоркшире. В 1889 г. окончил Центральный технический колледж в Лондоне. В 1896-1913 гг. работал там же ассистентом известного химика-органика Г. Э. Армстронга; одновременно преподавал химию в Вестминстерском педагогическом институте. В 1913 г. был приглашен на должность профессора одной из медицинских школ Лондона, а в 1920 г. стал профессором Кембриджского университета. В 1928-1930 гг. – президент Фарадеевского общества.

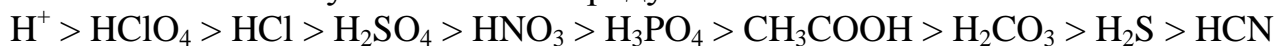
Основные научные работы посвящены органической химии, прежде всего изучению оптической активности органических соединений. Автор нескольких работ по теории водных и неводных растворов кислот и оснований. В 1928 г. Лоури, почти одновременно с датским физикохимиком Й. Н. Брёнстедом предложил протолитическую (протонную) теорию кислот и оснований

**Кислота (НА)** – молекула или ион, способные быть донором протона



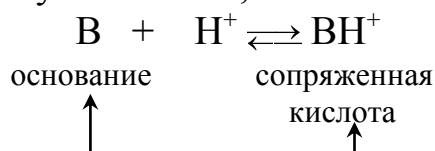
Чем легче молекула или ион отдают протон, тем более сильными кислотными свойствами они обладают.

Сила кислот уменьшается в ряду:



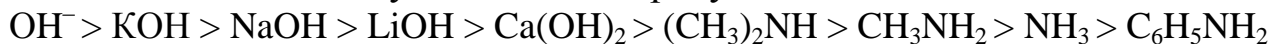


**Основание (В)** – молекула или ион, способные присоединять протон



Чем легче молекула или ион присоединяют протон, тем более сильными основными свойствами они обладают.

Сила оснований уменьшается в ряду:



**Амфолиты** – молекулы или ионы, способные отдавать протон тем соединениям, у которых сродство к протону выше, и присоединять протон, отнимая его у соединений с меньшим к протону сродством.

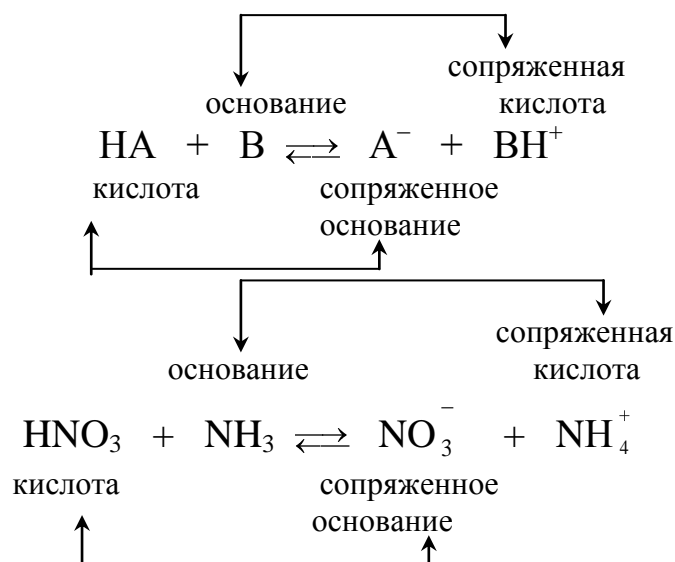
*Примеры:*  $\text{H}_2\text{O}$ , гидроанионы кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и т.п.), гидроксиды  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Be(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ , аминокислоты.

Сопряженные кислотно-основные пары, т.е. совокупность кислоты и ее сопряженного основания или основания и его сопряженной кислоты называют **протолитами**, а процесс перехода протона от кислоты к основанию называется **протолизом**.



**Переход протона всегда происходит в сторону образования более слабых кислот, имеющих большее значение  $pK_a$ .**

*Примеры:*



$$pK_a(\text{HNO}_3) = -1,53; pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,24.$$

Так как  $pK_a(\text{NH}_4^+) > pK_a(\text{HNO}_3)$ , следовательно, перенос протона происходит от  $\text{HNO}_3$  к  $\text{NH}_3$ .

Если сродство к протону у реагентов соизмеримо, то наблюдается протолитическое равновесие.

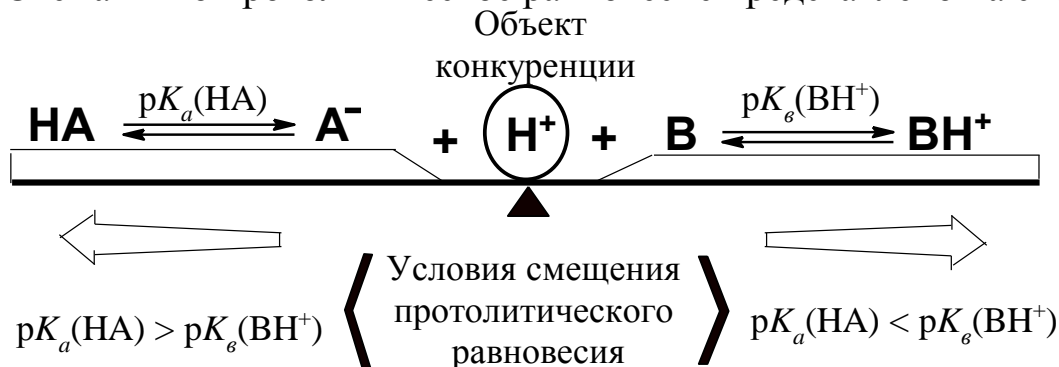


**Протолитическое или кислотно-основное равновесие** устанавливается в результате конкуренции за протон ( $\text{H}^+$ ) между основаниями взаимодействующих сопряженных кислотно-основных пар ( $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$  и  $\text{BH}^+$ ,  $\text{B}$ ).



**Протолитическое равновесие всегда смещается в сторону образования более слабых кислот и оснований.**

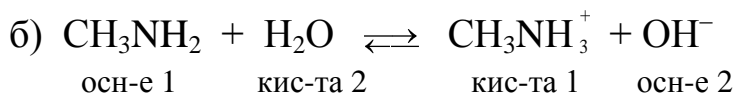
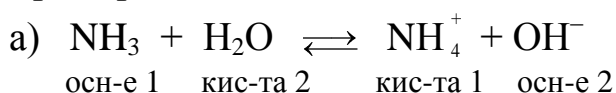
Схематично протолитическое равновесие представлено на схеме:



Если несколько одновременно существующих равновесий не зависит друг от друга, то их можно рассматривать как **изолированные**: смещение равновесия в одном из них не влечет за собой изменение положения равновесия в другом.

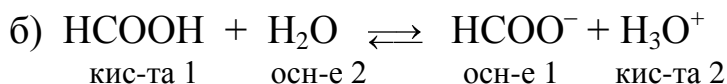
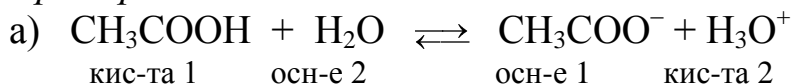
Если в одновременно существующих равновесиях имеется несколько тождественных по типу химической реакции частиц, то их можно рассматривать как **совмещенные** (сопряженные, конкурирующие): изменение положения в одном из них влечет за собой изменения и в других. Таким образом, процессы, развивающиеся в системах, содержащих несколько тождественных частиц, конкурируют между собой.

**Пример 1:**



Согласно справочным данным  $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$ ;  $pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 10,66$ . Так как  $pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) > pK_a(\text{NH}_4^+)$ , следовательно  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  более слабая кислота, чем  $\text{NH}_4^+$  и, соответственно,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  более сильное основание по сравнению с  $\text{NH}_3$ , поэтому метиламин будет подавлять ионизацию аммиака.

**Пример 2:**

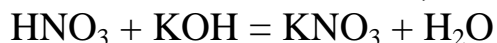




Согласно справочным данным  $pK_6(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 9,24$ ;  $pK_6(\text{HCOO}^-) = 10,25$ . Так как  $pK_6(\text{CH}_3\text{COO}^-) < pK_6(\text{HCOO}^-)$ , следовательно,  $\text{HCOO}^-$  более слабое основание, чем  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и, соответственно,  $\text{HCOOH}$  более сильная кислота по сравнению с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , поэтому муравьиная кислота будет подавлять ионизацию уксусной кислоты.

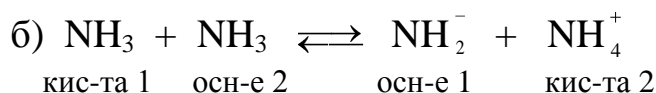
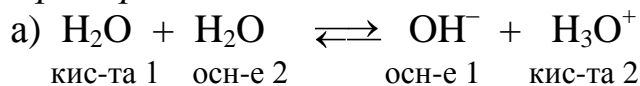
## Типы протолитических реакций

**Реакция нейтрализации** – протолитическая реакция переноса протона от кислоты к основанию, например,



**Автопротолиз (собственный протолиз)** – перенос протона между двумя одинаковыми частицами амфолита.

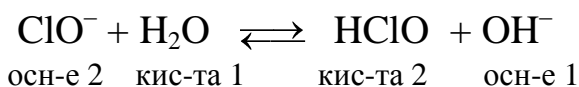
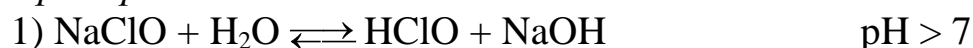
*Примеры:*



**Гидролиз солей** – протолитический процесс взаимодействия ионов солей с молекулами воды, приводящий к образованию малодиссоциирующих соединений.

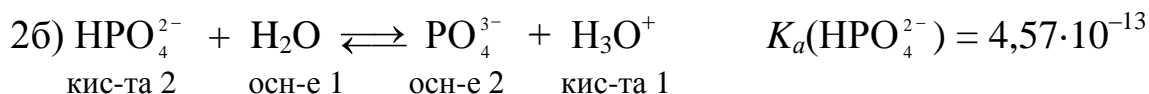
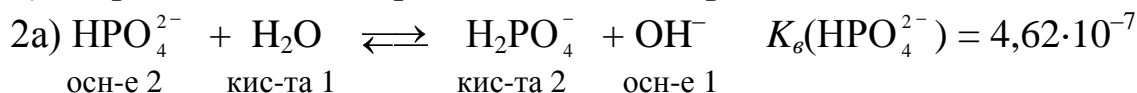
**Гидролиз по аниону** – протолитическое взаимодействие с водой соли, содержащей анион-протолит и катион-непротолит.

*Примеры:*



Анион является сопряженным основанием слабой кислоты  $\text{HClO}$ , поэтому выигрывает конкуренцию у воды за протон, связывая его в слабую кислоту.

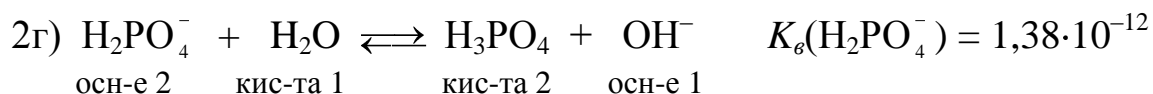
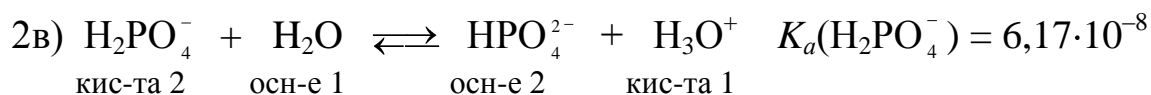
2) гидролиз соли, содержащей анион-амфолит:



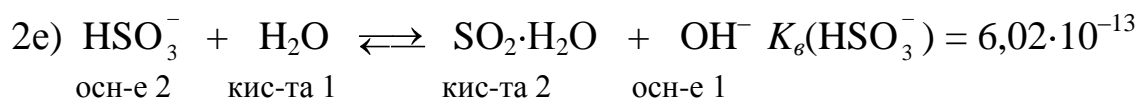
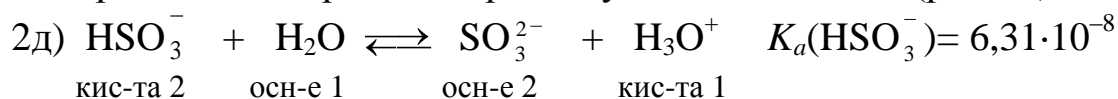
Так как  $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) < K_6(\text{HPO}_4^{2-})$ , следовательно основные свойства у гидрофосфат-аниона преобладают над кислотными и  $\text{HPO}_4^{2-}$  будет преиму-



щественно выступать в качестве акцептора протона, то есть в основном протекает реакция 2а и реакция среды будет щелочной (pH > 7).



Так как  $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ , следовательно кислотные свойства у дигидрофосфат-аниона преобладают над основными и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  будет преимущественно выступать в качестве донора протона, то есть в основном протекает реакция 2в и реакция среды будет слабокислой (pH < 7).

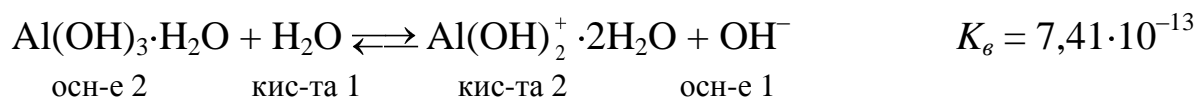
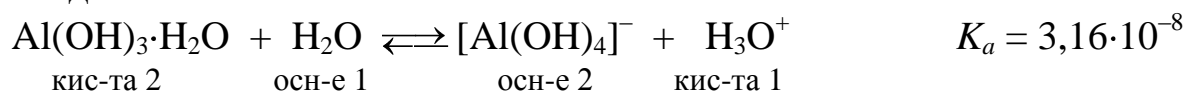


Так как  $K_a(\text{HSO}_3^-) > K_b(\text{HSO}_3^-)$ , следовательно кислотные свойства у гидросульфит-аниона преобладают над основными и  $\text{HSO}_3^-$  будет преимущественно выступать в качестве донора протона, то есть в основном протекает реакция 2д и реакция среды будет слабокислой (pH < 7).

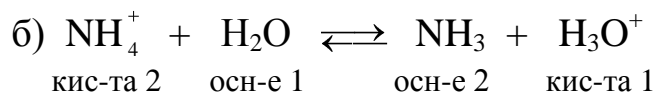
**Гидролиз по катиону** – протолитическое взаимодействие с водой соли, содержащей катион-протолит и анион-непротолит.

*Примеры:*

г) Амфотерные гидроксиды  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  гидратируются в водном растворе, образуя гидроксоаквакомплексы  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ . Условно можно считать, что идет гидратация только одной молекулой воды, например,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Затем гидратированные частицы вступают одновременно в две реакции протолита с водой:



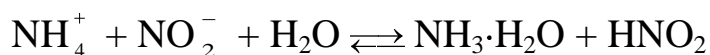
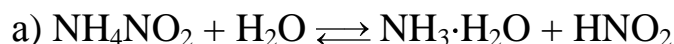
Т.к.  $K_b < K_a$ , то  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проявляет в несколько большей степени кислотные свойства.





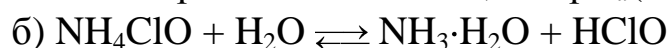
**Гидролиз соли по катиону и аниону** – протолитическое взаимодействие с водой соли, содержащей катион- и анион-протолиты.

*Примеры:*



$\text{p}K_a(\text{HNO}_2) = 3,29; \text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76.$

Реакция среды слабокислая, т.к.  $\text{p}K_a(\text{HNO}_2) < \text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

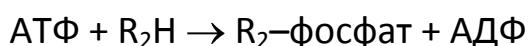
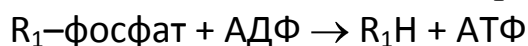


$\text{p}K_a(\text{HClO}) = 7,55; \text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76.$

Реакция среды слабощелочная, т.к.  $\text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < \text{p}K_a(\text{HClO})$ .

**Гидролиз белков, жиров, полисахаридов** – необходимое условие для усвоения их организмом.

Гидролиз АТФ – источник энергии для многих биологических процессов: синтеза метаболитов, сокращения мышц, ионного транспорта и т.д. АТФ переносит энергию от соединений, выделяющих при гидролизе большее количество свободной энергии ( $\text{R}_1\text{H}$ ), к соединениям ( $\text{R}_2\text{H}$ ), выделяющих за счет гидролиза меньшее количество энергии.



Основные положения теории кислот и оснований Льюиса представлены в табл. 11.

Таблица 11

### Электронная теория Льюиса

Объект	Определение	Примеры	Кислотно-основное взаимодействие
Кислота	Акцептор электронных пар	$\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{FeBr}_3$ , катионы металлов, протон	$\text{H}_3\text{N:} + \square\text{H}^+ \rightarrow [\text{H}_3\text{N} \square \text{H}]^+$ $\text{:F}^- + \square\text{BF}_3 \rightarrow [\text{BF}_4]^-$
Основание	Донор электронных пар	$\text{RNH}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{ROH}$ , $\text{ROR}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NaI}^-$	$\square\text{H}^+ + \text{:OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Суть теории Р.Дж. Пирсона заключается в том, что жесткие кислоты образуют более прочные соединения с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. Именно поэтому угарный газ СО в 300 раз более прочно связывает ион  $\text{Fe}^{2+}$  в гемоглобине, чем кислород, а катионы тяжелых металлов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ) прочно связывают SH-группы ферментов.



**Жесткие, мягкие кислоты и основания (ЖМКО)**

Параметры	Жесткие кислоты	Жесткие основания	Мягкие кислоты	Мягкие основания
Поляризуемость	низкая	низкая	высокая	высокая
Электроотрицательность	высокая	высокая	низкая	низкая
Радиус	малый	малый	большой	большой
Степень окисления	высокая	высокая	низкая	низкая
Примеры	$H^+$ , $K^+$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{+2}$ , $Al^{+3}$	$H_2O$ , $OH^-$ , $ROH$ , $NH_3$ , $NH_2^-$ , $ROR$ , $RCOO$ , $F^-$ , $Cl^-$	$Ag^+$ , $Cu^+$ , $Hg^{2+}$ , $Hg^+$ , $Cd^{2+}$	$RSR$ , $RSH$ , $RS^-$ , $H^-$ , $I^-$



ЭТО  
ИНТЕРЕСНО

**Гилберт-Ньютон Льюис (Lewis G.N.)** (23.X. 1875 - 23.III. 1946).

Гилберт-Ньютон Льюис - американский физикохимик, член Национальной академии наук США (с 1913 г.). Родился в Уэймуте (штат Массачусетс).

Окончил Гарвардский университет (1896 г.). Работал там же до 1900 г., в 1901-1903 гг. и 1906-1907 гг. В 1900-1901 гг. совершенствовал образование в Лейпцигском университете у В.-Ф. Оствальда и в Гёттингенском университете у В.-Ф. Нернста. В 1904-1905 гг. управляющий Палаты мер и весов и химик в Бюро науки в Маниле (Филиппины). В 1907-1912 гг. ассистент профессора, затем профессор в Массачусетском технологическом институте в Кембридже. С 1912 г. работал в Калифорнийском университете в Беркли. Во время первой мировой войны Льюис - полковник Военно-химической службы США (разрабатывал способы защиты от отравляющих газов).

Основные работы посвящены химической термодинамике и теории строения вещества. Определил свободную энергию многих соединений. Ввел (1907 г.) понятие **термодинамической активности**. Уточнил формулировку закона действующих масс, предложенную К.-М. Гульдбергом и П. Вааге.

Развил (1916 г.) теорию ковалентной химической связи. Его концепция обобщенной электронной пары оказалась очень плодотворной для органической химии. Предложил (1926 г.) новую теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований как доноров пары электронов. Ввел (1929 г.) термин "фотон". Совместно с Р.-Макдональдом и Ф. Спеддингом разработал (1933 г.) метод получения тяжелой воды. Иностранный почетный чл. АН СССР (с 1942 г.).



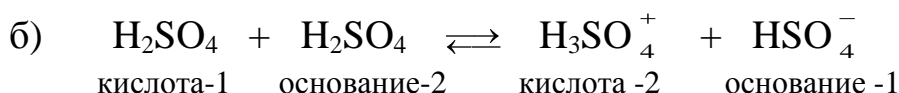
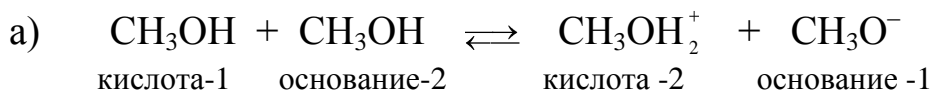


## Типовые упражнения и задачи с решениями

### Задача № 1

Составьте уравнения реакций автопротолиза следующих протонных растворителей: а)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

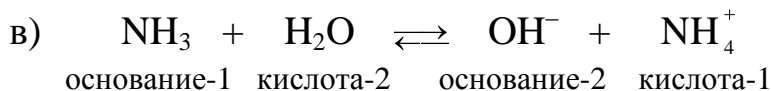
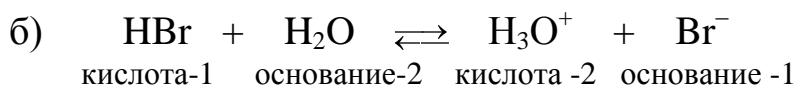
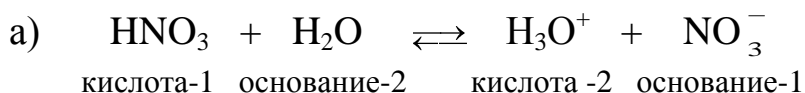
**Решение:**



### Задача № 2

Составьте уравнения протолитических реакций в водном растворе для следующих веществ: а)  $\text{HNO}_3$ ; б)  $\text{HBr}$ ; в)  $\text{NH}_3$ . Укажите кислотно-основные сопряженные пары.

**Решение:**

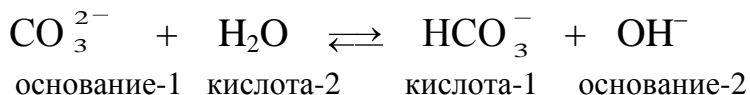
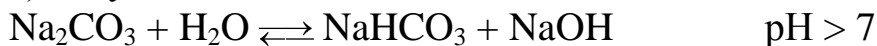


### Задача № 3

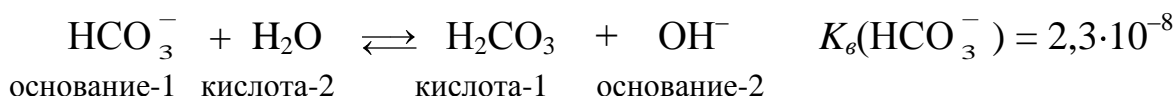
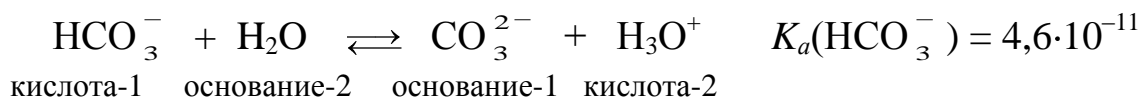
Напишите в молекулярном и ионном видах уравнения ступенчатого гидролиза солей: а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б)  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ . Укажите кислотно-основные сопряженные пары и характер среды.

**Решение:**

а) I ступень

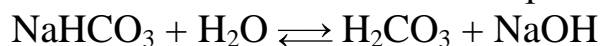


II ступень:  $\text{HCO}_3^-$  – амфолит, поэтому возможно протекание двух процессов:

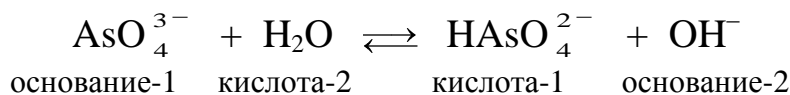




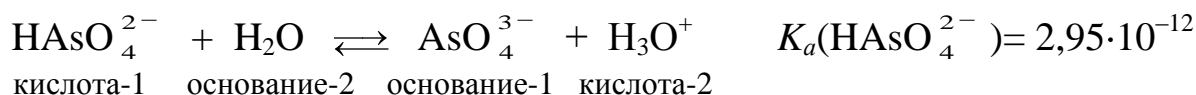
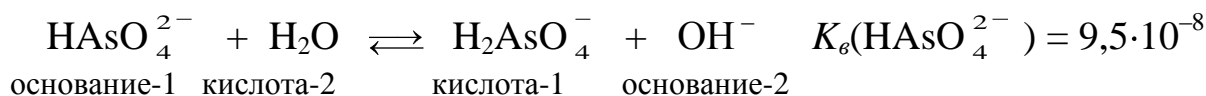
Так как  $K_6(\text{HCO}_3^-) > K_a(\text{HCO}_3^-)$ , то  $\text{HCO}_3^-$  проявляет преимущественно основные свойства в водном растворе, поэтому  $\text{pH} > 7$ .



б) I ступень

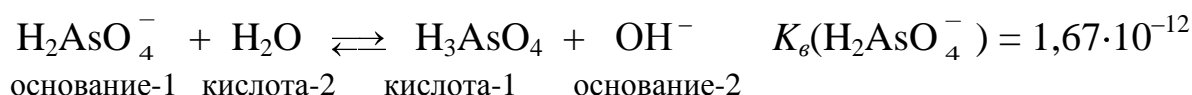
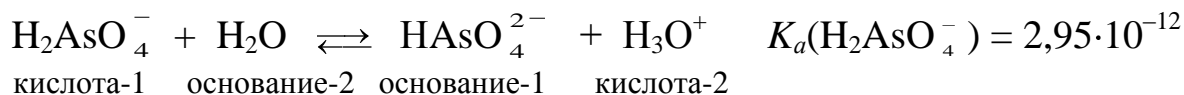


II ступень:  $\text{HAsO}_4^{2-}$  – амфолит, поэтому возможно протекание двух процессов:



Так как  $K_6(\text{HAsO}_4^{2-}) > K_a(\text{HAsO}_4^{2-})$ , то  $\text{HAsO}_4^{2-}$  проявляет преимущественно основные свойства в водном растворе,  $\text{pH} > 7$ .

III ступень:  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  – амфолит, поэтому возможно протекание двух процессов:

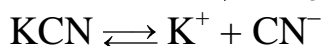
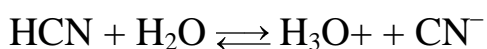


Так как  $K_a(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) \approx K_6(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)$ , то можно считать, что  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  будет проявлять в равной степени кислотные и основные свойства, а  $\text{pH} \approx 7$ .

#### Задача № 4

Определили, что при  $25^\circ\text{C}$  циановодородная кислота имеет  $\text{pH} < 7$ . Если в эту кислоту добавлять небольшими порциями цианид калия, то среда становится сначала менее кислой, затем нейтральной и при избытке соли – щелочной. Поясните полученные результаты.

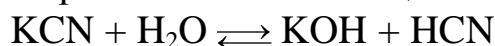
**Решение:**



Добавление сильного электролита KCN ( $\alpha \approx 100\%$ ) приводит к увеличению концентрации в растворе  $\text{CN}^-$  и смещению равновесия процесса диссоциации HCN влево согласно принципу Ле Шателье. В результате этого



содержание в растворе  $\text{H}_3\text{O}^+$  уменьшается, среда становится нейтральной, а при избытке соли – щелочной, т.к. KCN гидролизуеться по аниону



### Задача № 5

Сопоставьте, не производя вычислений, степень гидролиза и pH растворов солей  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  и  $\text{Na}_2\text{Te}$  одинаковой концентрации.

**Решение:**

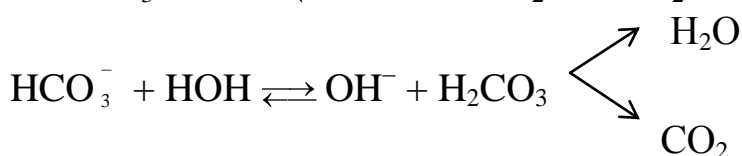
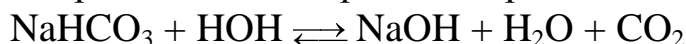
Соли будут гидролизироваться по аниону, т.к. образованы сильным основанием и слабыми кислотами, сила которых в ряду  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$  возрастает вследствие увеличения радиуса атома элемента и уменьшения энергии связи. В связи с этим в указанном ряду солей степень гидролиза и pH растворов уменьшаются.

### Задача № 6

В результате реакции гидролиза гидрокарбоната натрия в его растворе создается слабощелочная среда. Рассчитайте pH раствора, содержащего 10 г гидрокарбоната натрия в 200 мл раствора, если степень гидролиза равна 0,01%. Такой раствор используют для полоскания горла.

**Решение:**

Гидролиз солей – процесс обратимый:



В результате гидролиза образуются  $\text{OH}^-$ -ионы, т.е. среда в растворе – щелочная.

Концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов определяется по формуле:

$$c(\text{OH}^-) = h \cdot c(\text{NaHCO}_3),$$

где  $h$  – степень гидролиза соли, а  $c(\text{NaHCO}_3)$  – молярная концентрация  $\text{NaHCO}_3$  в растворе;

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{р-ра(л)}}} = \frac{10 \text{ г}}{84 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,59 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{OH}^-) = 0,0001 \cdot 0,59 = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{p}(\text{OH}) = -\lg c(\text{OH}^-), \text{ считая, что } c(\text{OH}^-) = a(\text{OH}^-);$$

$$\text{p}(\text{OH}) = -\lg(5,9 \cdot 10^{-5}) = 4,22;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (} t^\circ = 25^\circ\text{C)}; \quad \text{pH} = 14 - 4,22 = 9,78.$$

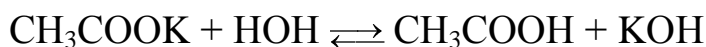
**Ответ:** pH = 9,78.



### Задача № 7

Определите pH раствора, константу и степень гидролиза ацетата калия, если концентрация  $c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,1$  моль/л, а  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение:**



$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_c}},$$

где  $h$  – степень гидролиза;

$K_w$  – константа автопротолиза воды, равная при 25°C  $1 \cdot 10^{-14}$ ;

$K_a$  – константа ионизации кислоты;

$c_c$  – концентрация соли.

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1}}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Константа гидролиза } K_r = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{OH}^-] = h \cdot c_c = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg 7,5 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

Так как  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  (25°C), то  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ ;

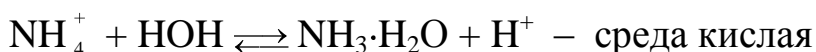
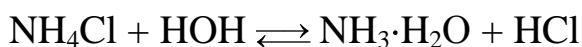
$$\text{pH} = 14 - 5,12 = 8,88.$$

**Ответ:** pH раствора ацетата калия равен 8,88; константа гидролиза равна  $5,6 \cdot 10^{-10}$ ; степень гидролиза соли составила  $7,5 \cdot 10^{-5}$ .

### Задача № 8

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:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg c_c,$$

где  $K_b$  – константа диссоциации основания (справочная величина);

$c_c$  – концентрация соли.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg 1,74 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} \lg 1 \cdot 10^{-2} = 5,62.$$

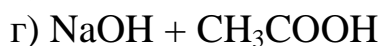
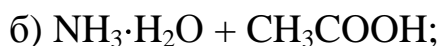
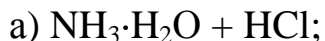
**Ответ:** pH 0,01M раствора хлорида аммония равен 5,62.





## Обучающие тесты

**1.** Растворы кислоты и основания смешивают в эквивалентных соотношениях. Для каких из перечисленных пар (кислота + основание) раствор будет иметь нейтральную реакцию:



1) в      2) а, г      3) б, в      4) а, б, в, г

**Решение:**

Нейтральную реакцию среды могут иметь не подвергающиеся гидролизу соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, а также соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, гидролизующиеся как по катиону, так и по аниону, если значения  $pK_a$  и  $pK_b$  образующихся в результате гидролиза кислот и оснований близки по величине. В данной задаче этому условию удовлетворяют образующиеся в результате реакции соли  $\text{NaCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , т.к.  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$  и  $pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76$ .

**Ответ:** 3.

**2.** Водные растворы карбоната, сульфита и нитрита натрия при  $25^\circ\text{C}$  имеют значения  $\text{pH} = 9$ . В какой последовательности можно расположить эти соли по уменьшению их молярной концентрации в данных растворах.



**Решение:**

Соли образованы слабой кислотой и сильным основанием, поэтому будет протекать гидролиз по аниону.  $\text{pH}$  раствора этих солей рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg c(\text{соли}).$$

Соответственно,

$$\lg c(\text{соли}) = 2\text{pH} - 14 - pK_a(\text{HA})$$

$$\lg c(\text{соли}) = 4 - pK_a(\text{HA}).$$

Согласно справочным данным  $pK_a(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 6,37$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 6,98$ ,  $pK_a(\text{HNO}_2) = 3,29$ .

Подставив данные, получим

$$\lg c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -2,37; \quad c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10^{-2,37} = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\lg c(\text{Na}_2\text{S}) = -2,98; \quad c(\text{Na}_2\text{S}) = 10^{-2,98} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\lg c(\text{NaNO}_2) = 0,71; \quad c(\text{NaNO}_2) = 10^{0,71} = 5,13 \text{ моль/л.}$$

**Ответ:** 4



**3.** Раствор, содержащий одновременно HBrO и KBrO в эквимольных количествах имеет значение:

- 1)  $pH > 7$       2)  $pH < 7$       3)  $pH = 7$       4) не хватает данных

**Решение:**

В растворе HBrO:  $pH_1 = \frac{1}{2} pK_a(\text{HBrO}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{HBrO})$ .

В растворе KBrO:  $pH_2 = 7 + \frac{1}{2} pK_a(\text{KBrO}) + \frac{1}{2} \lg c(\text{KBrO})$ .

Учитывая, что  $c(\text{HBrO}) = c(\text{KBrO})$ , можно утверждать, что значение  $pH > 7$ .

**Ответ:** 1

**4.** В соответствии с теорией ЖМКО наиболее прочным соединением будет:

- 1) AgF      2) AgCl      3) AgBr      4) AgI

**Решение:**

$\text{Ag}^+$  является мягкой кислотой, так как обладает большим радиусом, малой степенью окисления. В ряду галогенид-анионов сверху вниз возрастает радиус анионов и их поляризуемость, поэтому увеличивается «мягкость» оснований. Самым «мягким» основанием будет анион  $\text{I}^-$ , поэтому  $\text{AgI}$  согласно теории ЖМКО Пирсона будет самым прочным соединением.

**Ответ:** 4

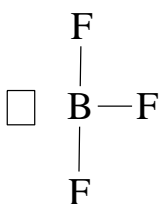
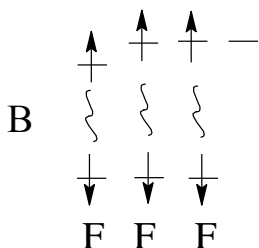
**5.** Только основаниями Льюиса являются: а)  $\text{BF}_3$ ; б)  $\text{CO}$ ; в)  $\text{NH}_3$ ; г)  $\text{Na}^+$ .

- 1) а, б, в      2) в      3) б, в      4) г

**Решение:**

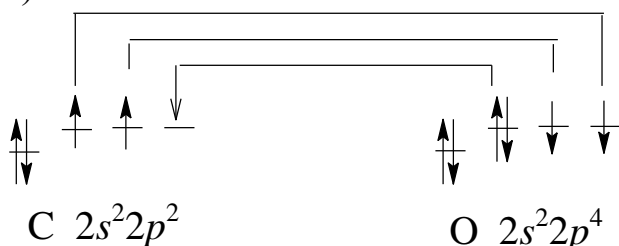
Согласно теории Льюиса основания являются донорами электронов.

а)  $\text{B } 2s^2 2p^1 \rightarrow \text{B}^* 2s^1 2p^2$



Атом В в возбужденном состоянии образует 3 ковалентных полярных связи по обменному механизму с тремя атомами фтора, при этом одна электронная орбиталь у него остается вакантной. В связи с этим молекула  $\text{BF}_3$  будет кислотой Льюиса.

б)  $\text{CO}$

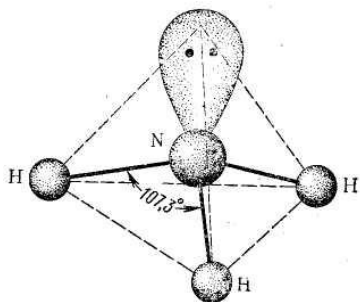


Атом углерода образует с атомом кислорода 2 ковалентных полярных связи по обменному механизму и 1 связь – по донорно-акцепторному механизму, выступая в качестве акцептора. При этом у атома углерода



остается неподеленная электронная пара, поэтому СО может быть донором электронов, т.е. основанием Льюиса.

в)



Тип гибридизации АО атома азота –  $sp^3$ , при этом одна орбиталь занята неподеленной электронной парой, следовательно,  $\text{NH}_3$  – основание Льюиса.

г)  $\text{Na}^+$  может только принимать электроны, поэтому является кислотой Льюиса.

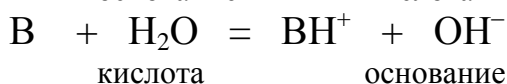
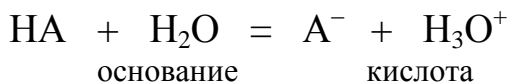
**Ответ:** 3

**6.** С точки зрения протолитической теории в реакции гидролиза вода выступает в качестве:

- 1) основания      2) кислоты      3) как кислоты, так и основания

**Решение:**

Вода является амфолитом, поэтому может выступать как в роли кислоты, взаимодействуя с основанием, так и в роли основания, взаимодействуя с кислотой:



**Ответ:** 3.



### Вариант тестового контроля

- В живых организмах большое увеличение ионной силы приводит к:  
а) уменьшению степени ионизации белков и нуклеиновых кислот;  
б) дегидратации полиэлектролитов; в) уменьшению количества свободной воды; г) изменению конформации полиэлектролитов.  
1) а, б, в      2) б, в, г      3) а, б, г      4) а, б, в, г
- При  $t = 25^\circ\text{C}$  значения  $pK(\text{CH}_3\text{OH}) = 16$ , а  $pK(\text{H}_2\text{O}) = 15,74$ , следовательно, по отношению к воде метанол будет выполнять роль:  
1) кислоты      2) основания      3) амфолита  
(ответ поясните)
- Степень диссоциации электролита зависит от: а) природы связи в растворенном веществе и растворителе; б) концентрации; в) температуры; г) присутствия одноименных ионов.  
1) а, б, в, г      2) б, в, г      3) а, в, г      4) а, б, в  
(ответ поясните, приведите примеры)



4. Коэффициент активности может принимать значения:  
 а)  $\gamma = 1$ ; б)  $\gamma > 1$ ; в)  $\gamma < 1$ .  
 1) а, в                                      2) а, б, в                                      3) в                                      4) а, б
5. Концентрация ионов водорода в растворе (моль/л) при  $pOH = 6$  ( $t = 25^\circ C$ ) равна:  
 1)  $1 \cdot 10^{-6}$                                       2)  $1 \cdot 10^{-10}$                                       3)  $1 \cdot 10^{-8}$                                       4)  $1 \cdot 10^{-12}$
6. Ионная сила 0,01М раствора карбоната калия равна(моль/л):  
 1) 0,02                                      2) 0,04                                      3) 0,01                                      4) 0,03



## Задачи и упражнения для самостоятельного решения

- Покажите стрелкой перенос протона в левой и правой частях уравнений протолитических реакций:  
 а)  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$   
 б)  $CH_3COOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-$   
 в)  $HClO_4 + HF \rightleftharpoons ClO_4^- + H_2F^+$   
 г)  $C_2H_5OH + HF \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + F^-$
- На основании справочных данных:  $pK_a(NH_4^+) = 9,62$ ,  $pK_a(CH_3OH) = 16$ ,  $pK_a(HCOOH) = 3,7$ , определите, чем будут являться по отношению к  $NH_3$  метанол и муравьиная кислота. Напишите соответствующие уравнения реакций.
- Закончите уравнения реакций: а)  $CH_3OH + H^+$ ; б)  $(CH_3)_3N + BCl_3$ . Определите кислоты и основания Льюиса.
- Почему CO в 300раз прочнее связывается с  $Fe^{+2}$  гемоглобина по сравнению с  $O_2$ ? Ответ поясните с использованием теории ЖМКО.
- Напишите в молекулярном и ионном видах уравнения ступенчатого гидролиза соли  $K_2S$ . Определите реакцию среды, учитывая, что анион  $HS^-$  амфолит, для которого  $K_a(HS^-) = 1,23 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_b(HS^-) = 9,5 \cdot 10^{-8}$ . Укажите кислотно-основные сопряжённые пары.
- Рассчитайте pH раствора сульфида калия, содержащего 1,65 г соли в 300 мл раствора. *Ответ:* pH = 12,8.
- Сравните степень гидролиза соли и pH среды в 0,1 М и 0,001 М растворах цианида калия. *Ответ:* степень гидролиза: 0,0143 и 0,143; pH = 11,16 и 10,16.
- Определите pH, константу и степень гидролиза хлорида аммония, если  $c(NH_4Cl) = 0,1$  моль/л,  $K_b(NH_3 \cdot H_2O) = 1,74 \cdot 10^{-5}$ . *Ответ:* pH = 5,12;  $K_f = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,5 \cdot 10^{-5}$ .





## Учебно-исследовательская лабораторная работа

### Тема: Гидролиз солей

**Цель работы:** экспериментально определить влияние различных факторов (природы ионов, температуры, разбавления, реакции среды) на степень гидролиза солей, доказать ступенчатый характер процесса гидролиза крахмала, определить природу конечного продукта гидролиза.

**Оборудование:** штатив с пробирками, горелка, коническая колба, асбестовая сетка, пипетка, штатив для пробирок, универсальная лабораторная бумага, секундомер.

**Реактивы:** ацетат натрия, хлорид сурьмы(III), сульфат алюминия, карбонат натрия, 1%-ный крахмальный клейстер, 10%-ный раствор серной кислоты, разбавленный раствор йода в йодиде калия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, реактив Фелинга, карбонат натрия, хлорид натрия, сульфат алюминия, ацетат аммония.

#### Опыт № 1. Определение характера среды при гидролизе солей с помощью универсальной индикаторной бумаги

##### Порядок выполнения работы

В чисто вымытые пробирки поместите по 1-2 кристаллика солей, указанных в нижеследующей таблице, добавьте 3-4мл дистиллированной воды и, встряхивая, растворите соли. Опустите в полученные растворы полоски универсальной индикаторной бумаги, полученные окраски сравните с цветной шкалой. Результаты внесите в таблицу.

Таблица

№№ п/п	Название соли	Цвет универсальной индикаторной бумаги	pH
1.	Карбонат натрия		
2.	Хлорид натрия		
3.	Сульфат алюминия		
4.	Ацетат аммония		

Составьте уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионной формах. Объясните наблюдаемое изменение окраски индикаторной бумаги.

#### Опыт № 2. Влияние температуры на степень гидролиза

##### Порядок выполнения работы

а) Налейте в пробирку 2-3 мл раствора ацетата натрия, добавьте 1-2 капли фенолфталеина, нагрейте до кипения. Отметьте изменение цвета. Охлади-



те пробирку в холодной воде. Происходит ли при этом изменение цвета? Составьте уравнения гидролиза соли, объясните с позиций принципа Ле Шателье наблюдаемое явление.

б) Смешайте в пробирке 1-2 капли раствора сульфата алюминия с 5-6 каплями раствора ацетата натрия, прибавьте 10-15 капель дистиллированной воды. Нагрейте жидкость до кипения и несколько минут кипятите.

Составьте уравнения реакций между сульфатом алюминия и ацетатом натрия. Объясните, почему при нагревании выпадает осадок основной соли алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ .

### **Опыт № 3. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза**

#### **Порядок выполнения работы**

В пробирку внесите 2-3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавляйте воду до выпадения белого осадка хлорида оксо-сурьмы  $\text{SbOCl}$ . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  вследствие отщепления воды. Напишите уравнения гидролиза хлорида сурьмы(III) по I и II ступеням в молекулярной и ионной формах. Сделайте вывод о влиянии разбавления на степень гидролиза. Раствор с полученным осадком сохраните для следующего опыта.

### **Опыт № 4. Влияние реакции среды на степень гидролиза**

#### **Порядок выполнения работы**

К раствору хлорида сурьмы (III) с осадком основной соли (от предыдущего опыта) приливайте по каплям соляную кислоту до растворения осадка. Затем добавьте воду. Образуется ли при разбавлении осадок? Объясните полученное явление с точки зрения принципа Ле Шателье.

### **Опыт № 5. Влияние реакции среды на степень гидролиза**

#### **Порядок выполнения работы**

В две пробирки внесите по 6-8 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавьте такой же объем раствора сульфида аммония, а в другую – раствора карбоната натрия. Отметьте выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков углекислого газа во второй. Осадок какого вещества выпадает в обоих случаях? Объясните, почему смешиваемые вещества усиливают гидролиз друг друга?

#### **Порядок оформления отчета по каждому опыту**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Уравнения реакций и наблюдаемые явления.
5. Выводы.



## Опыт 6. Гидролиз крахмала

### Порядок выполнения работы

В коническую колбу 50мл наливают 20–25мл 1%-ного крахмального клейстера и 3–5мл 10%-ного раствора серной кислоты. В 7–8 пробирок наливают по 1 мл очень разбавленного раствора йода в йодиде калия (светло-жёлтого цвета), пробирки ставят в штатив. В первую пробирку вносят 1–3 капли подготовленного для опыта раствора крахмала. Отмечают образовавшуюся окраску. Затем колбу нагревают на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки. Через 30 с после начала кипения отбирают пипеткой вторую пробу раствора, которую вносят во вторую пробирку с раствором йода, после встряхивания отмечают цвет раствора. В дальнейшем отбирают пробы раствора через каждые 30 с и вносят их в последующие пробирки с раствором йода. Отмечают постепенное изменение окраски растворов при реакции с йодом. Изменение окраски происходит в следующем порядке:

Номер пробы	Окраска с йодом
1	Синяя
2	Сине-фиолетовая
3	Красно-фиолетовая
4	Красновато-бурая
5	Оранжевая
6	Оранжево-жёлтая
6	Жёлтая (цвет йода)

После того, как реакционная смесь перестанет давать окраску с йодом, смесь кипятят ещё 2–3 мин, после чего её охлаждают. К 2 мл охлаждённой реакционной смеси добавляют 25–30 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия и смешивают с 2 мл реактива Фелинга, который готовят непосредственно перед использованием путём смешивания 1мл раствора  $\text{CuSO}_4$  с 1 мл щелочного раствора сегнетовой соли. Полученную смесь нагревают до начала кипения и отмечают, выпадает ли красный осадок оксида меди (I), который свидетельствует о наличии в растворе глюкозы. Напишите уравнения гидролиза крахмала, укажите промежуточный и конечный продукты. Объясните, почему в процессе гидролиза изменяется окраска гидролизата с йодом?

### План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Выводы о биохимической оценке исследуемых биологических жидкостей.



## Тема: Протолитические процессы и равновесия. Буферные растворы

**Цели изучения:** сформировать знания о механизме действия буферных систем, их роли в поддержании кислотно-основного баланса, сформировать ценностное отношение к полученным знаниям для медицинского образования; научиться производить расчеты рН буферных систем; экспериментально определять буферную емкость, готовить буферные растворы; продолжить формирование умений работать с учебной и справочной литературой.

### Учебно-целевые вопросы

1. Состав и классификация буферных систем.
2. Механизм действия буферных систем по отношению к кислотам и щелочам.
3. Вывод уравнения Гендерсона–Гассельбаха для расчета значений рН буферных растворов. Факторы, влияющие на значение рН буферных систем.
4. Количественная характеристика (буферная емкость) буферных систем. Факторы, влияющие на величину буферной емкости.

### Краткая теоретическая часть

**Буферный раствор** – это раствор, содержащий протолитическую равновесную систему, способную поддерживать практически постоянное значение рН при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

В протолитических буферных растворах компонентами являются донор и акцептор протонов, представляющие собой сопряжённую кислотно-основную пару. В качестве донора протона выступает слабая кислота или сопряжённая кислота слабого основания. Акцептором протона является анион слабой кислоты или слабое основание. По принадлежности слабого электролита к классу кислот или оснований буферные системы подразделяют на кислотные и основные.

**Кислотные буферные системы** – это растворы, содержащие слабую кислоту (донор протонов) и сопряженное основание (акцептор протонов).



Название буферной системы / Состав	Ацетатная	Гидрокарбонатная	Гидрофосфатная
Кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
Сопряженное основание	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$

**Основные буферные системы** – это растворы, содержащие слабое основание (акцептор протонов) и сопряженную кислоту (донор протонов).

Название буферной системы	Основание	Сопряженная кислота
Аммиачная	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+$

**Механизм буферного действия** – это протолитическое взаимодействие кислоты и основания с добавляемыми ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Название буферной системы	Основание + $\text{H}^+$	Кислота + $\text{OH}^-$
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
Гидрокарбонатная	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
Фосфатная	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Аммиачная	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Добавляемые к буферным растворам протоны связываются основаниями в слабые кислоты (сильная кислота замещается эквивалентным количеством слабой кислоты). Диссоциация слабой кислоты подавляется вследствие увеличения ее концентрации (закон разведения Оствальда) и рН практически не меняется.

Добавляемые анионы гидроксила взаимодействуют со слабой кислотой буферной системы, концентрация ее при этом уменьшается, а по закону Оствальда степень диссоциации увеличивается и концентрация ионов водорода восполняется. Образующаяся соль практически не влияет на значение рН.

Защитное действие буферных систем будет сохраняться до тех пор, пока концентрации компонентов буферных систем будут больше концентрации добавляемых ионов. Достаточное буферное действие наблюдается



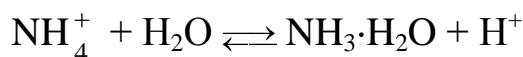
в том случае, если соотношение концентраций компонентов не превышает 10, то есть

$$0,1 < \frac{[\text{акцептор протона}]}{[\text{донор протона}]} < 10, \quad \text{а } \text{pH} = \text{p}K_a \pm 1.$$

Таким образом, буферные растворы поддерживают значение pH в диапазоне от  $\text{pH} = \text{p}K_a - 1$  до  $\text{pH} = \text{p}K_a + 1$

При разбавлении концентрации компонентов буферного раствора изменяются в равной степени, поэтому соотношение их концентраций, а, следовательно, и значение pH остаются **практически** неизменными.

**Уравнение Гендерсона-Гассельбаха** – это уравнение для расчета pH буферных растворов. Приведем вывод этого уравнения на примере аммиачного буферного раствора, состоящего из основания  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и сопряженной кислоты  $\text{NH}_4^+$ .



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}, \quad \text{отсюда}$$

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{NH}_4^+) \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a(\text{NH}_4^+) - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

В общем виде уравнение можно записать следующим образом

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{BH}^+) - \lg \frac{[\text{сопряженная кислота}]}{[\text{основание}]} \quad \text{или}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{сопряженная кислота}]}$$

Кислотные буферные системы	Основные буферные системы
$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сопряженное основание}]}$	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{сопряженная кислота}]}$
$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]}$	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{[\text{сопряженная кислота}]}{[\text{основание}]}$

Для количественной характеристики возможности буферных систем сопротивляться изменению pH при добавлении кислот и оснований используется понятие буферной ёмкости.



**Буферная емкость (В)** – количество вещества эквивалента кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу.

Буферная емкость по кислоте (моль/л)	Буферная емкость по основанию (моль/л)
$B_a = \frac{c(1/zHA) \cdot V(HA)}{ \Delta pH  V_{\text{буф. р-ра}}}$	$B_b = \frac{c(1/zB) \cdot V(B)}{ \Delta pH  V_{\text{буф. р-ра}}}$

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов в буферном растворе и их соотношения. Чем выше концентрация компонентов, тем большее количество приливаемых кислот и оснований может быть ими связано. Буферная ёмкость достигает максимального значения при равенстве концентраций компонентов, причём в этом случае  $B_a = B_b$ , а  $pH = pK_a$ .

$$pH = pK_a + \lg \frac{[сопь]}{[кислота]}, \text{ при } [сопь] = [кислота] \lg 1 = 0, \text{ а } pH = pK_a.$$



## Типовые упражнения и задачи с решениями

### Задача № 1

Рассчитайте рН ацетатного буферного раствора, приготовленного из 80 мл 0,1 н. раствора  $CH_3COOH$  и 20 мл 0,1н. раствора  $CH_3COONa$ .  $K_a(CH_3COOH) = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение:**

Расчет рН буферных растворов производится по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[сопь]}{[кислота]}, \text{ где } pK_a = -\lg K_a$$

$$pH = 4,76 + \lg \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л}}{80 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л}} = 4,16.$$

**Ответ:** рН ацетатного буферного раствора 4,16.

### Задача № 2

Рассчитайте значение рН аммиачного буфера, в 1 л которого содержится 0,1 моль аммиака и 0,2 моль нитрата аммония  $NH_4NO_3$ . Константа основности аммиака  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .



**Решение:**

$$pH = 14 + \lg K_e + \lg \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot V(\text{NH}_4\text{NO}_3)};$$

$$pH = 14 + \lg 1,76 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,1 \cdot 1}{0,2 \cdot 1} = 8,94.$$

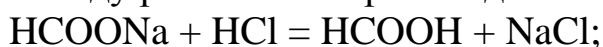
**Ответ:** pH = 8,94.

### Задача № 3

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:



$$n(\text{HCOONa}) = c \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} = 0,001 \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,005 \text{ л} = 0,00025 \text{ моль};$$

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.

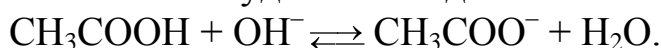
### Задача № 4

Как изменится pH, если к ацетатному буферному раствору, состоящему из 100 мл раствора 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?  $pK_a = 4,76$ .

**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  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  будет сдвинуто вправо, т.к. 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 Гендерссона-Гассельбаха принимает вид:

$$pH = pK(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \frac{c_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}} + c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{c_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} + c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}$$



$$= 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} - 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 4,85;$$

$$\Delta \text{pH} = 4,85 - 4,76 = 0,09.$$

Этот результат демонстрирует возможность буферной системы достаточно стойко сохранять постоянство pH.

**Ответ:** pH изменится на 0,09 ед.

### Задача № 5

Рассчитайте объемы 0,1 М раствора гидрофосфата и 0,05 М раствора дигидрофосфата натрия, которые нужно взять для приготовления 1,5 л буферного раствора с  $\text{pH} = 7,4$ .  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ .

**Решение:**

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}.$$

После арифметических преобразований получаем:

$$\lg \frac{V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = \text{pH} - \text{p}K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - \lg \frac{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)};$$

$$\lg \frac{V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 7,4 - 7,21 - \lg \frac{0,1}{0,05} = -0,111;$$

$$\frac{V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 10^{-0,111} = 0,774;$$

$$\frac{1,5 - V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 0,774, \text{ отсюда}$$

$$V(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,846 \text{ л}; V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1,5 - 0,846 = 0,654 \text{ л}.$$

**Ответ:**  $V(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,846 \text{ л}; V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,654 \text{ л}.$

### Задача № 6

Два буферных раствора имеют следующий состав: а) 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; б) 100 мл 0,01 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл 0,01 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Сопоставьте pH этих растворов. Рассчитайте изменение pH этих растворов при добавлении к ним 20 мл 0,01 н. раствора  $\text{HCl}$ , а также их буферную емкость по кислоте. Ответ поясните.  $\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ .

**Решение:**

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$



$$pH_1 = 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 0,100}{0,1 \cdot 0,100} = 4,76;$$

$$pH_2 = 4,76 + \lg \frac{0,01 \cdot 0,100}{0,01 \cdot 0,100} = 4,76.$$

Таким образом, pH буферных растворов практически не зависит от разбавления.

Рассчитаем изменение pH этих растворов при добавлении к ним раствора HCl.

$$\Delta pH = \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa}) + c(\text{HCl})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{HCl})}$$

$$\Delta pH_1 = \lg \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1 \cdot 0,1} - \lg \frac{0,1 \cdot 0,1 + 0,01 \cdot 0,02}{0,1 \cdot 0,1 + 0,01 \cdot 0,02} = 0,0174;$$

$$\Delta pH_2 = \lg \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,01 \cdot 0,1} - \lg \frac{0,01 \cdot 0,1 + 0,01 \cdot 0,02}{0,01 \cdot 0,1 + 0,01 \cdot 0,02} = 0,176.$$

Рассчитаем буферную емкость растворов по кислоте:

$$B = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{\Delta pH \cdot V_{\text{буф.р.}}};$$

$$B_1 = \frac{0,01 \cdot 0,02}{0,0174 \cdot 0,2} = 5,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad B_2 = \frac{0,01 \cdot 0,02}{0,176 \cdot 0,2} = 5,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Таким образом, чем большее количество вещества содержит буферный раствор, тем меньше изменение pH при добавлении кислоты и выше буферная емкость.

**Ответ:**  $\Delta pH_1 = 0,0174;$   $B_1 = 5,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$   
 $\Delta pH_2 = 0,176;$   $B_2 = 5,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$



### Задачи и упражнения для самостоятельного решения

- В раствор уксусной кислоты добавлено некоторое количество ацетата натрия. Как при этом изменится концентрация ионов водорода и pH этого раствора?
- При введении в раствор ацетата аммония: а) ионов водорода; б) гидроксид-анионов протекают процессы:  
 1)  $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ ; 2)  $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Будет ли раствор ацетата аммония проявлять буферные свойства?



3. Вода океана ведёт себя как буферный раствор при поступлении в него кислых или щелочных вод. Опишите процессы, ответственные за буферное действие воды, учитывая, что над водой в воздухе содержится углекислый газ, а в морских осадках имеется карбонат кальция.
4. При исследовании активности трансфераз динитрофенилгидразиновым методом применяют фосфатный буфер. Для его приготовления смешивают 840 мл 0,1 М раствора гидрофосфата натрия и 160 мл 0,1 М раствора дигидрофосфата натрия. Вычислите рН такого буферного раствора. (*Ответ:* рН = 7,93)
5. 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?  $pK(\text{к-ты}) = 4,76$ . (*Ответ:*  $\Delta pH = 0,09$ )
6. В лабораторной биохимической практике часто используют фосфатный буфер с рН = 7,0. В каком соотношении нужно взять компоненты фосфатного буфера (гидро- и дигидрофосфат калия) для приготовления некоторого объема данного буфера?  
(*Ответ:*  $\text{HPO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 1:1,6$ ).



## Учебно-исследовательская лабораторная работа

### Тема: Буферные системы.

### Буферные системы организма

**Цели работы:** овладеть практическими навыками расчета рН и объемов компонентов буферных растворов, научиться готовить буферные растворы с заданным значением рН, определить способность буферных растворов сохранять рН при добавлении кислот и щелочей, а также при разбавлении. Экспериментально сопоставить буферную емкость сыворотки крови по кислоте и по основанию.

**Оборудование:** бюретки; рН-метр, 2 колбы, пипетки Мора на 10 мл, градуированная пипетка на 10 мл.

**Реактивы:** 0,1М растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; универсальный индикатор, 0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$ , 0,1 н. раствор  $\text{HCl}$ .



## Опыт № 1. Приготовление буферных растворов с заданным значением pH

### Порядок выполнения

Рассчитайте объемы растворов компонентов, необходимых для приготовления 10 мл буферного раствора с заданным преподавателем значением pH, используя табличные данные:

$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ .

Таблица

Буферный раствор	pH			
Ацетатный	3,81	4,39	4,76	5,71
Фосфатный	6,25	7,02	7,21	8,15

### Пример расчета:

**Задание:** Приготовить 10 мл ацетатного буферного раствора с pH = 4,58, используя децимолярные растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха, рассчитаем объемы растворов компонентов.

$$\text{pH} = pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Проведем необходимые математические преобразования:

$$\text{pH} = pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \text{pH} - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,58 - 4,76 = -0,18$$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-0,18} = 0,661$$

Допустим, что  $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = x$  мл, тогда  $V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 10 - x$ . Подставив эти обозначения в полученное соотношение, определим «x».

$$\frac{10 - x}{x} = 0,661; \quad 10 - x = 0,661 \cdot x; \quad 1,661 \cdot x = 10, \text{ отсюда } x = 6.$$

Таким образом,  $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6$  мл,  $V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 10 - 6 = 4$  мл.

Отмерьте рассчитанные объемы с помощью бюретки в пробирки, хорошо перемешайте и измерьте pH полученного раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги или pH-метра. Сравнив полученные результаты с заданным значением pH, оцените правильность выполнения своей работы, рассчитав абсолютную и относительную ошибки.



$$d_{\text{абс.}} = |\text{pH}_{\text{эксп.}} - \text{pH}_{\text{теор.}}| \quad d_{\text{отн.}} = \frac{d_{\text{абс.}}}{\text{pH}_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

**Внимание!** Пробирки, содержащие ацетатный буферный раствор с pH, равным **3,81; 4,76 и 5,71**, оставьте для следующих опытов

### План оформления отчета:

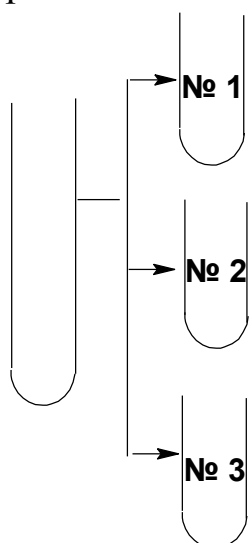
1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Выводы: объясните механизм действия приготовленного Вами буферного раствора.

## Опыт № 2. Проверка свойств буферных растворов

### Опыт 2.1. Определение способности буферных растворов сохранять pH при добавлении щелочей

#### Порядок выполнения

10 мл ацетатного буферного раствора с pH = 3,81, приготовленного в предыдущем опыте, разделите с помощью градуированной пипетки на три равные части по 5 мл.



**№ 1** В пробирку № 1 добавьте 3 капли универсального индикатора, тщательно перемешайте.

**№ 2** В пробирку № 2 добавьте 3 капли универсального индикатора. Затем, тщательно перемешав, добавьте 3 капли 0,1 н. раствора NaOH.

**№ 3** В пробирку № 3 налейте 5 мл воды, добавьте 3 капли универсального индикатора. Затем, тщательно перемешав, добавьте 3 капли 0,1 н. раствора NaOH.

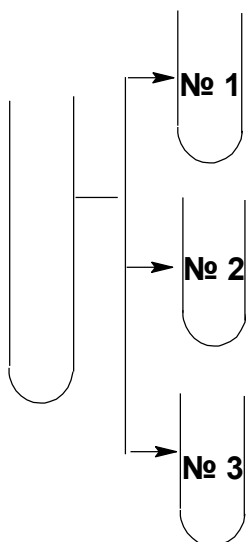
Сравните окраску в трех пробирках, оцените результат. Сделайте вывод о способности буферных растворов сохранять значения pH при добавлении щелочей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

### Опыт 2.2. Определение способности буферных растворов сохранять pH при добавлении кислот

#### Порядок выполнения

10 мл ацетатного буферного раствора с pH = 5,71, приготовленного в предыдущем опыте, разделите с помощью градуированной пипетки на три равные части по 5 мл.





В пробирку № 1 добавьте 3 капли универсального индикатора, тщательно перемешайте.

В пробирку № 2 добавьте 3 капли универсального индикатора. Затем, тщательно перемешав, добавьте 3 капли 0,1 н. раствора HCl.

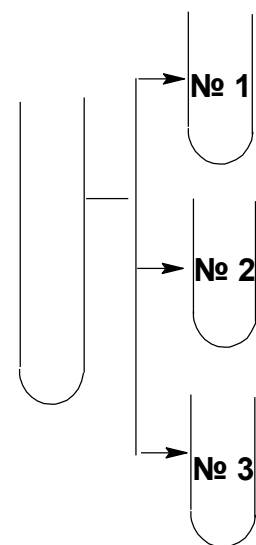
В пробирку № 3 налейте 5 мл воды, добавьте 3 капли универсального индикатора. Затем, тщательно перемешав, добавьте 3 капли 0,1 н. раствора HCl.

Сравните окраску в трех пробирках, оцените результат. Сделайте вывод о способности буферных растворов сохранять значения pH при добавлении кислот. Напишите уравнения соответствующих реакций.

### Опыт 2.3. Определение способности буферных растворов сохранять pH при разбавлении

#### Порядок выполнения

9 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH} = 4,76$ , приготовленного в предыдущем опыте, разделите с помощью градуированной пипетки на три равные части по 3 мл.



В пробирку № 1 добавьте 3 капли универсального индикатора. Оставьте раствор для сравнения.

Разбавьте раствор в пробирке № 2 в 2 раза, добавив 3 мл дистиллированной воды. Тщательно перемешайте. Оставьте 3 мл раствора, вылив с помощью пипетки излишек 3 мл. Добавьте 3 капли универсального индикатора.

Разбавьте раствор в пробирке № 3 в 3 раза, добавив 6 мл дистиллированной воды. Тщательно перемешайте. Оставьте 3 мл раствора, вылив с помощью пипетки излишек 6 мл. Добавьте 3 капли универсального индикатора.

Сравните интенсивность полученной окраски в трех пробирках, оцените результат. Сделайте вывод о влиянии разбавления на pH буферных растворов.

#### План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.



3. Краткое описание проведения опыта.
4. На основании полученных данных поясните, почему буферные растворы практически сохраняют значение pH как при добавлении кислот и щелочей, так и при разбавлении.

## Тема: Протолитические процессы и равновесия. Буферные системы организма

**Цель изучения:** сформировать базовые знания о механизме действия буферных систем организма, их важной роли в поддержании кислотно-основного баланса как компонента гомеостаза, ценностное отношение к полученным знаниям для последующего медицинского образования.

### Учебно-целевые вопросы

1. Буферные системы организма: гидрокарбонатная, гидрофосфатная, гемоглобиновая, белковая. Механизм их действия.
2. Сравнительная величина емкости буферных систем организма.
3. Особенности действия гемоглобиновой буферной системы. Связь с процессом оксигенации.
4. Совместное действие буферных систем организма.
5. Понятие о кислотно-щелочном балансе, ацидозе и алкалозе.

### Краткая теоретическая часть

Для поддержания в крови строгого постоянства  $pH = 7,4 \pm 0,05$  в организме работают буферные системы, представленные ниже в таблице 13.

Таблица 13

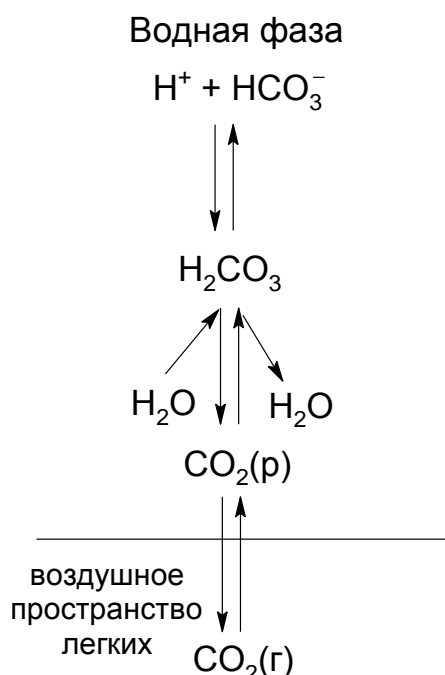
Название буферной системы	Кислота	Сопряженное основание	Относительный вклад в буферное действие (%)	Место действия в организме
Гидрокарбонатная	$H_2CO_3$ ( $CO_2 \cdot H_2O$ )	$HCO_3^-$	55	Эритроциты, межклеточная жидкость, плазма, почки
Гидрофосфатная	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	4	Кровь, клеточная жидкость, почки
Гемоглобиновая	$HnHbO_2$ $HnHb$	$HbO_2^-$ $Hb^-$	35	Эритроциты ( $pH = 7,25$ )



Анионный белковый	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{Prot}-\text{COO}^-$	$\text{Prot} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{cases}$	7	Плазма крови, физиологические среды с $\text{pH} > 6$
Катионный белковый	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{Prot}-\text{COOH}$	$\text{Prot} \begin{cases} \text{NH}_3^+ \\ \text{COO}^- \end{cases}$	—	Физиологические среды с $\text{pH} < 6$

### Гидрокарбонатная буферная система

Между  $\text{CO}_2$  в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается равновесие.



Значение  $\text{pH}$  гидрокарбонатной буферной системы определяется по уравнению Гендерсона-Гассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

которое имеет свои особенности:

а) в стандартных условиях

$$K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}, \text{ а } \text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,36.$$

В физиологических условиях угольную кислоту принято условно рассматривать как весь  $\text{CO}_2$  в организме, так и  $\text{CO}_2$ , гидратированный до угольной кислоты, поэтому

$$K'_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7,95 \cdot 10^{-7}, \text{ pK}'_a = 6,1.$$



б) вследствие малой растворимости  $\text{CO}_2$  в плазме крови общую концентрацию угольной кислоты выражают через произведение парциального давления углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) и коэффициента его растворимости в плазме крови, равном 0,033. При этих условиях уравнение Гендерсона-Гассельбаха принимает вид:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,033 p\text{CO}_2}$$

Подставив в это уравнение значение  $\text{pH} = 7,4$ , определим, что

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{20}{1}.$$

Это соотношение является важной биологической константой и позволяет сделать следующие выводы:

а) при физиологическом значении  $\text{pH}$  буферная емкость гидрокарбонатной системы значительно больше по кислоте, чем по основанию, что обусловлено особенностями метаболизма нашего организма;

б) при физиологическом значении  $\text{pH}$   $\text{CO}_2$  плазмы крови и эритроцитов находится преимущественно в виде  $\text{HCO}_3^-$ .

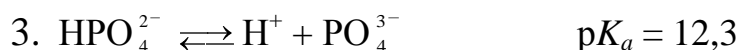
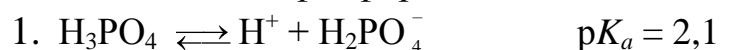
При попадании протонов в кровь равновесие реакций смещается в сторону повышения давления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе легких, поэтому лишний газ выдыхается.

При попадании же в плазму крови анионов гидроксила события происходят в обратной последовательности: увеличивается скорость диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , что вызывает растворение в плазме крови некоторого дополнительного количества содержащегося в легких углекислого газа. Таким образом, высокая интенсивность процесса дыхания может обеспечить достаточно быстрые сдвиги этих равновесий и компенсационного нарушения кислотно-основного равновесия в организме за 10-15 мин. Изменяющееся при этом соотношение  $[\text{HCO}_3^-]/\text{CO}_2$  восстанавливается до нормы в течение 10-18 часов за счет изменения объема легочной вентиляции.

Таким образом, гидрокарбонатный буфер является системой самого быстрого и эффективного реагирования.

### Гидрофосфатная буферная система

Многоосновная фосфорная кислота диссоциирует в 3 ступени.



Так как максимальную буферную емкость система имеет при  $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ , следовательно, в организме работает кислотно-основная сопря-



женная пара  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ . В клетках она представлена  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , а в межклеточной жидкости  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Пользуясь уравнением Гендерсона-Гассельбаха, можно рассчитать соотношение  $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  при  $\text{pH} = 7,4$ , учитывая, что в физиологических условиях  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$ :

$$7,4 = 6,8 + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad \text{отсюда} \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{4}{1}$$

Таким образом, эта буферная система имеет большую буферную ёмкость по кислоте, чем по основанию.

Фосфатная буферная система наиболее активна в почках.

При поступлении в кровь какой-либо нелетучей кислоты протекает реакция:  $\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$

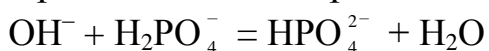
Таким образом, сильная кислота замещается эквивалентным количеством слабой кислоты  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , которая концентрируется в почках и экскретируется с мочой, значение  $\text{pH}$  которой понижается.

В результате этого соотношение  $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  остается без особых изменений. Анионы сильных кислот выводятся в составе аммонийных солей вместе с катионами  $\text{NH}_4^+$ . Основным источником  $\text{NH}_3$  служит гидролиз глутамина в присутствии очень активного в почках фермента глутаминазы:  $\text{Глутамин} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{Глу}$



Этот процесс называется аммонιοгенозом и также направлен на удаление избытка  $\text{H}^+$ . Анионы гидрокарбоната  $\text{HCO}_3^-$  из первичной мочи (ультрафильтрат плазмы крови) почти полностью задерживаются почками и возвращаются обратно в кровь.

При попадании в кровь основания протекает реакция:



Таким образом, сильное основание замещается эквивалентным количеством воды. Образующийся избыточный гидрофосфат выводится почками с мочой значение  $\text{pH}$  которой повышается.

Таким образом, характер принимаемой пищи повышает концентрацию во внутриклеточной жидкости либо протонов (мясная пища), либо анионов гидроксидов (растительная пища). Это приводит к расходованию  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и, как следствие, повышению количества сопряженных кислот и оснований, избыток которых выводится с мочой, что и объясняет широкий интервал ее значений  $\text{pH}$  от 4,8 до 7,5. Соотношение концентраций  $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  происходит только через 2-3 суток, что необходимо учитывать при терапевтической коррекции нарушения кислотно-основного равновесия организма.



## Белковая буферная система

Изоэлектрическая точка ( $pI$ ) – это значение  $pH$ , при котором белок электронейтрален.

При  $pH > pI_{\text{белка}}$  сопряженная кислотно-основная пара представлена молекулой белка, имеющей биполярно-ионное строение, и акцептором протонов – анионом белка, а при  $pH < pI_{\text{белка}}$  – молекулой белка и донором протонов – катионом белка.



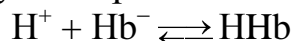
Основную часть белков плазмы составляют альбумины и глобулины, изоэлектрические точки которых лежат в слабокислой среде при значениях  $pH$  4,9–6,3, поэтому в физиологических условиях при  $pH = 7,4$  белки находятся преимущественно в виде аниона – акцептора протонов. В связи с этим буферная емкость по кислоте анионного буфера больше, чем по основанию. Так, например, для альбуминов буферная емкость по кислоте 10 ммоль/л, а для глобулинов – 3 ммоль/л.

Из всех свободных аминокислот плазмы крови только гистидин имеет значение  $pK_a = 6$ , близкое к значению  $pH = 7,4$ , поэтому он обладает значительным буферным действием. Вклад остальных аминокислот очень мал.

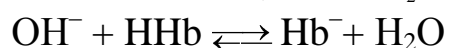
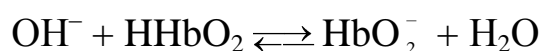
## Гемоглобиновая буферная система

Гемоглобиновая буферная система работает внутри эритроцитов и состоит из сопряженных кислотно-основных пар:  $\text{HHb}/\text{Hb}^-$  и  $\text{HHbO}_2/\text{HbO}_2^-$ .

Оксигемоглобин является более сильной кислотой, чем гемоглобин ( $pK_a(\text{HHb}) = 8,2$ ;  $pK_a(\text{HHbO}_2) = 6,95$ ), поэтому избыток протонов будет в первую очередь связываться анионами гемоглобина:



Напротив, анионы гидроксила будут в первую очередь нейтрализоваться оксигемоглобином:

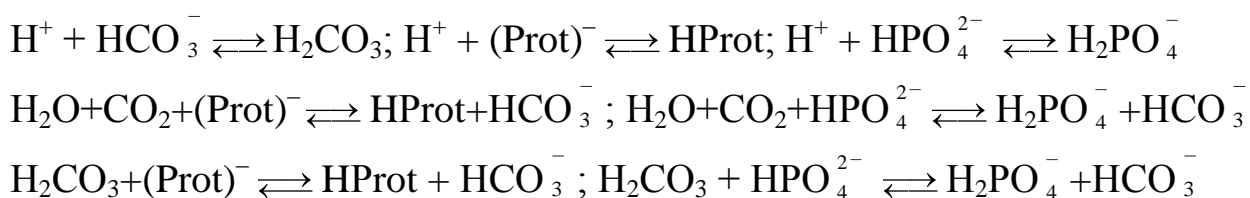


Гемоглобиновая буферная система эффективно функционирует только в сочетании с другими буферными системами крови (рис. 11).



Образующийся при диссоциации более сильной кислоты  $\text{HHbO}_2$  протон связывается в более слабую кислоту  $\text{HHb}$ , поэтому значение pH практически не изменяется.. Взаимодействие  $\text{HHbO}_2$  с  $\text{HCO}_3^-$  и  $(\text{HbCO}_2^-)$  приводит к образованию  $\text{CO}_2$ , выдыхаемого легкими. При поступлении в эритроциты  $\text{HCO}_3^-$  для соблюдения электронейтральности происходит удаление из них хлорид-ионов. Образующаяся в тканях более сильная угольная кислота взаимодействует с сопряженными основаниями гемоглобинового буфера  $\text{Hb}^-$  и  $\text{HbO}_2^-$ . Образующийся при этом  $\text{HHbO}_2$  легко распадается вследствие низкого парциального давления кислорода в тканях. Так как анионы  $\text{HCO}_3^-$  уходят в плазму крови, то для соблюдения электронейтральности в эритроциты поступают протолитически неактивные хлорид-анионы, что обуславливает в них менее щелочной характер среды (pH = 7,25) по сравнению с плазмой крови (pH = 7,4).

Нейтрализация кислотных субстратов  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в плазме крови тканей происходит следующим образом:



Нейтрализация кислых продуктов  $\text{HProt}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  происходит при очищении крови в почках.

**Ацидоз** – уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.

**Алкалоз** – увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.



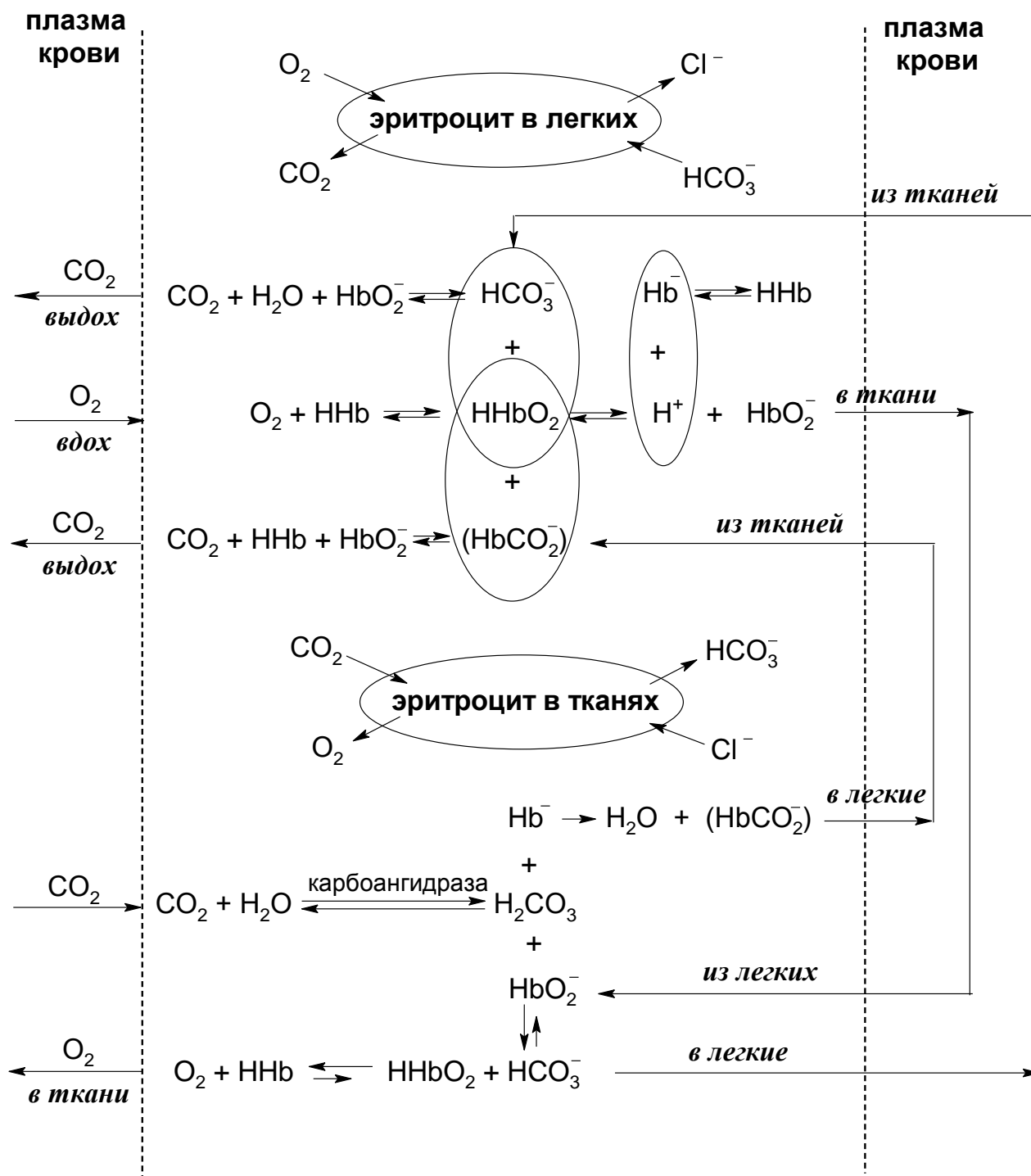


Рис. 11. Схема совместного действия гемоглобиновой и бикарбонатной буферных систем



Диапазон изменения значений рН при различных типах нарушения кислотно-основного баланса в организме представлен в табл. 14, а причины и классификация ацидоза и алкалоза – в табл. 15.

Таблица 14

**Диапазон изменения значений рН при различных типах нарушения кислотно-основного баланса в организме**

Типы нарушений	Ацидоз	Алкалоз
Компенсированный	$7,35 < \text{pH} < 7,45$ щелочной резерв уменьшается	$7,35 < \text{pH} < 7,45$ щелочной резерв увеличивается
Некомпенсированный	$6,8 < \text{pH} < 7,45$	$7,45 < \text{pH} < 7,9$

Таблица 15

**Причины и классификация ацидоза и алкалоза**

Реакция организма	Причина
Газовый ацидоз	Гиповентиляция легких
Газовый алкалоз	Гипервентиляция легких
Метаболический ацидоз	Нарушение протолитического баланса <i>in vivo</i> вследствие изменения соотношения скоростей поступления и образования, а также выведения кислот и оснований
Выделительный ацидоз	Заболевания почек, потеря кишечного сока (диарея)
Выделительный алкалоз	Потеря желудочного сока (при неукротимой рвоте), заболевания почек
Экзогенный ацидоз	Введение в организм большого количества кислот
Экзогенный алкалоз	Введение в организм большого количества щелочных продуктов

Основные показатели крови при нарушении кислотно-щелочного баланса, а также причины возникновения этих нарушений представлены в табл. 16.



**Основные показатели крови при нарушении  
кисотно-основного баланса**

Состояние организма	pH крови	$p\text{CO}_2$ мм рт. ст.	$c(\text{HCO}_3^-)$ ммоль/л	$B_a$ , буферная емкость по кислоте ммоль/л	Причина
1	2	3	4	5	6
Норма (N)	$7,35 < \text{pH} < 7,45$	$40 \pm 5$	$24,4 \pm 3$	$42 \pm 3$	—
Негазовый ацидоз	$\text{pH} \leq N$	меньше нормы	меньше нормы	$B_a < N$	Нарушение кровообращения, диабет, заболевания почек, диарея
Негазовый алкалоз	$\text{pH} \geq N$	больше нормы	больше нормы	$B_a > N$	Рвота, запор, прием щелочной пищи и минеральной воды
Респира-торный (газовый) ацидоз	$\text{pH} \leq N$	больше нормы	больше нормы	$B_a < N$	Заболевания органов дыхания, гиповентиляция легких, угнетение дыхательного центра
Респира-торный (газовый) алкалоз	$\text{pH} \geq N$	меньше нормы	меньше нормы	$B_a > N$	Вдыхание разряженного воздуха, гипервентиляция легких



### Типовые упражнения и задачи с решениями

#### Задача № 1

Как изменяется pH крови и мочи при нарушении функции легких (бронхите, астме, эмфиземе легких)?

**Решение:**



При этих заболеваниях вследствие затруднения дыхания происходит накопление  $\text{CO}_2$  в легких (гиперкапния), поэтому равновесие смещается влево, содержание протонов возрастает, щелочной резерв крови увеличивается, а в тяжелых случаях уменьшается pH крови и мочи.



## Задача № 2

Какой режим дыхания (гипо- или гипервентиляцию) можно рекомендовать спринтерам перед началом бега?

**Решение:**

Во время бега у спринтеров за счет интенсивной кратковременной физической нагрузки развивается метаболический ацидоз, так как накапливающаяся в мышцах молочная кислота не успевает окислиться в пировиноградную кислоту. В связи с этим перед началом бега им можно рекомендовать гипервентиляцию, т.к. развивающийся при этом респираторный алкалоз будет в какой-то степени компенсировать возникающий впоследствии метаболический ацидоз.

## Задача № 3

При некоторых сердечно-сосудистых заболеваниях проводят операции при искусственно пониженной температуре тела (гипотермия) до 24°C. Определите, будет ли физиологичным при этом значение рН (крови) = 7,36?

**Решение:**

Как известно, рН растворов рассчитывается на основании значений ионного произведения воды ( $K_w$ ), величина которого зависит от температуры.

$t^{\circ}\text{C}$	$K_w$	Значение рН в точке нейтральности	$\Delta\text{pH}$
37	$2,4 \cdot 10^{-14}$	6,8	$7,36 - 6,8 = 0,56$
24	$0,93 \cdot 10^{-14}$	7,02	$7,36 - 7,02 = 0,34$

Таким образом, при  $t = 24^{\circ}\text{C}$  смещение рН в щелочную сторону относительно точки нейтральности меньше, следовательно, при гипотермии значение рН = 7,36 будет соответствовать ацидозу.

## Задача № 4

К 100 мл крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

**Решение:**

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

$$B = \frac{n_{\text{экв.к} - \text{ты(щел.)}}}{\Delta\text{pH} \cdot V_{\text{р-ра}}}; f_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 1, \text{ поэтому:}$$

$$n(\text{HCl}) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$



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

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



## Обучающие тесты

**1.** Какие из кислотно-основных пар обладают буферными свойствами?

а)  $\text{Cl}^-/\text{HCl}$ ; б)  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$ ; в)  $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

г)  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ ; д)  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ?

1) все

2) а, б, в

3) г, д

4) в, г, д

**Решение:**

Механизм действия буферных систем заключается в том, что сопряжённое основание слабой кислоты или слабое основание акцептируют протон, образуя при этом слабую кислоту или сопряжённую кислоту слабого основания, степень диссоциации которых очень мала, а сам процесс диссоциации подавляется за счёт увеличения концентрации этих компонентов в буферной системе. Сопряжённое основание сильной кислоты не может связать протон, т.к. степень диссоциации образующейся сильной кислоты приближается к 100% и свободный протон существенно изменяет кислотность раствора. Т.о. сильные кислоты  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не могут входить в состав буферных систем.

**Ответ:** 3

**2.** При одинаковых концентрациях компонентов буферная емкость:

1) максимальна, т.к.  $\text{pH} = \text{pK}_a$

2) максимальна, т.к.  $\text{pH} > \text{pK}_a$

3) минимальна, т.к.  $\text{pH} = \text{pK}_a$

4) буферная емкость не зависит от соотношения концентраций компонентов

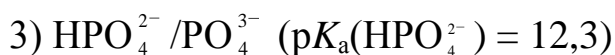
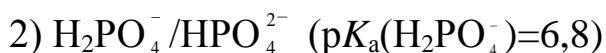
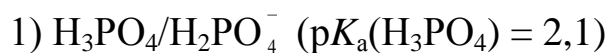
**Решение:**

Максимальную буферную ёмкость системы имеют при равных количествах сопряжённого основания и кислоты, т.к. в этом случае при добавлении небольших количеств кислот и оснований соотношение количеств компонентов буферной системы незначительно отклонится от единицы. Согласно уравнению Гендерсона-Гассельбаха при соотношении количеств компонентов системы, равном единице,  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , следовательно, и максимальную буферную ёмкость система будет иметь при  $\text{pH} = \text{pK}_a$ .

**Ответ:** 1



**3.** Максимальной буферной ёмкостью при физиологическом значении pH обладает кислотно-основная сопряжённая пара:



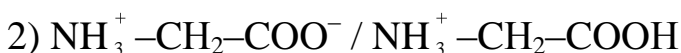
---

**Решение:**

Максимальной буферной ёмкостью система обладает при  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . Т.к. к физиологическому значению pH наиболее приближено значение  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$ , следовательно, максимальной буферной ёмкостью и будет обладать система  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ .

**Ответ:** 2

**4.** При  $\text{pH} > \text{pI}$  глицин образует сопряженную кислотно-основную пару:



**Решение:**

При  $\text{pH} = \text{pI}$  молекула глицина электронейтральна и существует в виде биполярного иона  $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ . В щелочной среде при  $\text{pH} > \text{pI}$  протекает реакция согласно уравнению:

$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + \text{OH}^- = \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ , следовательно, при  $\text{pH} > \text{pI}$  молекула глицина существует в виде аниона.

**Ответ:** 1

**5.** При поступлении в кровь кислотных продуктов метаболизма содержание  $\text{CO}_2$  в плазме крови:

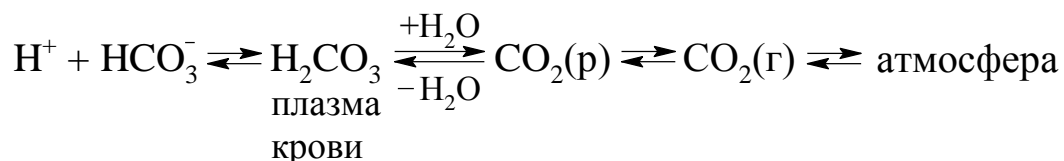
1) уменьшается

2) увеличивается

3) не изменяется

**Решение:**

Между  $\text{CO}_2$  в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается равновесие:



При поступлении в кровь кислот равновесие согласно принципу Ле Шателье смещается вправо, увеличивается концентрация растворенного в плазме крови  $\text{CO}_2$ , избыток которого выводится из организма.

**Ответ:** 2





### Вариант тестового контроля

1. Значения рН буферных растворов при добавлении небольших количеств кислот и оснований:
  - 1) сохраняются постоянными, т.к. добавляемые катионы водорода и анионы гидроксила связываются соответственно акцепторами и донорами протонов буферной системы
  - 2) сохраняются примерно постоянными до тех пор, пока концентрации компонентов буферных систем будут превышать концентрации добавляемых ионов
  - 3) изменяются, т.к. изменяются концентрации кислот и оснований в системе
2. Какие из перечисленных сопряженных кислотно-основных пар обладают буферными свойствами:  
а)  $\text{НСОО}^-/\text{НСООН}$ ; б)  $\text{СН}_3\text{СОО}^-/\text{СН}_3\text{СООН}$ ; в)  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$ ; г)  $\text{НСО}_3^-/\text{CO}_2$ ; д)  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .
  - 1) все
  - 2) а, б, г, д
  - 3) б, г, д
  - 4) б, г
3. Фосфатная буферная система содержит в организме кислотно-основные сопряжённые пары:
  - 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – кислота,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  – сопряжённое основание
  - 2)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  – кислота,  $\text{HPO}_4^{2-}$  – сопряжённое основание
  - 3)  $\text{HPO}_4^{2-}$  – кислота,  $\text{PO}_4^{3-}$  – сопряжённое основание
  - 4)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – кислота,  $\text{PO}_4^{3-}$  – сопряжённое основание
4. При добавлении  $\text{HCl}$  к буферной системе  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
  - 1) активная концентрация ( $\text{NH}_4^+$ ) уменьшается, ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – увеличивается
  - 2) активная концентрация ( $\text{NH}_4^+$ ) увеличивается, ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – уменьшается
  - 3) активные концентрации ( $\text{NH}_4^+$ ) и ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) не изменяются
  - 4) активные концентрации ( $\text{NH}_4^+$ ) и ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) уменьшаются

**(ответ поясните, напишите уравнения реакций)**
5. рН буферной системы, приготовленной смешиванием 100 мл 0,1 М раствора  $\text{СН}_3\text{СООН}$  и 200 мл 0,2 М раствора  $\text{СН}_3\text{COONa}$  ( $\text{pK}_a(\text{СН}_3\text{СООН}) = 4,76$ ), равен:
  - 1) 5,36
  - 2) 4,16
  - 3) 4,76
  - 4) 5,1
6. К 1 л крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 необходимо добавить  $3,6 \cdot 10^{-3}$  моль соляной кислоты. Буферная ёмкость крови по кислоте равна (моль/л):
  - 1)  $10^{-3}$
  - 2)  $10^{-2}$
  - 3)  $10^{-4}$
  - 4) 0,1





## Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Поясните, как изменяются рН крови и мочи при вдыхании разреженного воздуха?
2. У больных сахарным диабетом развивается метаболический ацидоз за счёт накопления кетоновых тел в виде  $\beta$ -гидроксомасляной кислоты и ацетоуксусной кислот. Какой режим дыхания можно рекомендовать таким больным?
3. При неукротимой рвоте в организме возникает метаболический алкалоз за счёт потери кислотных компонентов желудочного сока. Какой режим дыхания следует рекомендовать в этом случае?
4. Метод волевой ликвидации глубокого дыхания Бутейко (МВЛГД) рекомендует режим поверхностного дыхания, Как при этом изменяется рН крови и мочи?
5. Буферное действие плазменного альбумина сильнее выражено по отношению к кислоте или к щелочи при рН = 7,4? Ответ аргументируйте.  $pI(\text{альбумина}) = 4,76$ . *Ответ:* к кислоте.
6. 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 рН крови до 7,0 может наступить угрожающее для жизни состояние. Рассчитайте, при каких соотношениях количеств компонентов буферных систем  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  рН крови становится равным 7,0. *Ответ:*  $\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{CO}_3 = 0,63:1$ ;  $\text{HPO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 4,45:1$ .
7. рН мочи в норме 4,7–6,5, а при нарушениях кислотно-щелочного равновесия может изменяться в пределах 4,5–8,5. При каких соотношениях количеств  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  рН мочи становится равным: а) 4,5; б) 8,5?  
*Ответ:*  $\text{NaH}_2\text{PO}_4:\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 500:1$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1:20$ .



## Учебно-исследовательская лабораторная работа

### Тема: Определение буферной емкости сыворотки крови

**Цель работы:** На основании полученных экспериментальных данных сопоставить буферную емкость сыворотки крови по кислоте и основанию.



**Оборудование и реактивы:** 2 колбы, пипетки Мора на 10 мл, сыворотка крови, фенолфталеин, бромкрезоловый пурпурный, 0,1 н. раствор NaOH, 0,1 н. раствор HCl.

### Порядок выполнения

Отмерьте в 2 колбы по 10 мл сыворотки крови ( $pH = 7,4$ ). В одну из них добавьте 2 капли фенолфталеина и оттитруйте 0,1 н. раствором щелочи до появления розового окрашивания ( $pH = 8,4$ ). В другую добавьте 2 капли бромкрезолового пурпурного и оттитруйте 0,1 н. раствором кислоты до появления зеленоватого окрашивания ( $pH = 6,4$ ).

Результаты занесите в таблицу.

Рассчитайте буферную емкость крови.

Таблица

Титрант	$V_{\text{ср}}$ , мл	$\Delta pH$	$B = \frac{c(\text{HCl или NaOH}) \cdot V(\text{HCl или NaOH}) \cdot 1000}{\Delta pH \cdot V_{\text{сыв}} \text{ мл}},$ моль/л
Кислота			
Щелочь			

### План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта. Расчет буферной емкости сыворотки крови по кислоте и основанию.
4. Выводы: используя соотношение концентраций компонентов, находящихся в сыворотке крови буферных систем,  $\left( \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{18}{1} \text{ и } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{4}{1} \right)$  объясните, почему ее буферная емкость по кислоте больше, чем по основанию. Покажите механизм действия буферных систем.

## Тема: Гетерогенные процессы и равновесия

**Цели изучения:** сформировать знания о сущности гетерогенных процессов и установления гетерогенного равновесия, условиях его смещения,  $K_s$ , научиться рассчитывать  $K_s$ , растворимость малорастворимых веществ, прогнозировать возможность образования и растворения осадков; выработать ценностное отношение к полученным знаниям и умениям, необходимых для дальнейшего медицинского образования.





**Повторить:** растворимость веществ в воде, основные типы равновесий в растворах, константу равновесия, принцип Ле Шателье.

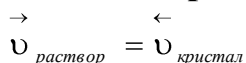
### Учебно-целевые вопросы

1. Растворимость веществ, единицы количественного выражения растворимости.
2. Растворы насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные. Суть гетерогенного равновесия, основное условие его существования. Константа гетерогенного равновесия ( $K_s$ ), ее значение.
3. Изолированные и совмещенные гетерогенные равновесия. Условия смещения гетерогенного равновесия.
4. Гетерогенные равновесия в живом организме, химизм образования костной, зубной ткани. Изоморфизм.
5. Понятие о химизме патологических гетерогенных процессов, их возможной коррекции.

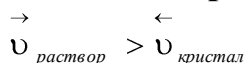
## Краткая теоретическая часть

**Вещество + растворитель  $\rightleftharpoons$  раствор**

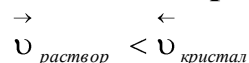
**Насыщенный раствор**



**Ненасыщенный раствор**

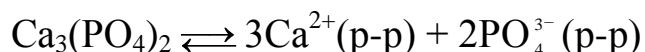


**Пересыщенный раствор**



Растворимость	$S = c(X)$ насыщенный раствор	г/100 г растворителя
<b>хорошо</b>	1 моль/л и больше	10г/100 и больше
<b>мало</b>	0,1 моль/л и меньше	1г/100 и меньше

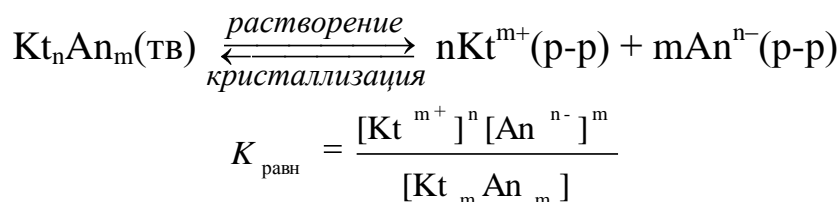
**Константа растворимости,  $K_s$  (ПР)** – стехиометрическое произведение равновесных концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данных условиях.



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$



**Насыщенный раствор** – термодинамически устойчивая равновесная система, характеризующаяся равенством скоростей растворения и кристаллизации  $\left( \overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} = \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристал}} \right)$ .



т.к.  $[\text{Kt}_m\text{An}_m] = \text{const}$ , то  $K_{\text{равн}} \cdot [\text{Kt}_m\text{An}_m] = \text{const} = K_s$ ,  
где  $K_s$  – константа растворимости, зависящая от природы малорастворимого электролита, растворителя и температуры.

$$K_s = [\text{Kt}^{m+}]^n [\text{An}^{n-}]^m$$

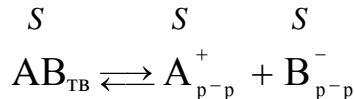
### Взаимосвязь $K_s$ и растворимости $S$ :

$$S = \sqrt[n+m]{K_s (\text{Kt}_n\text{An}_m) / (n^n + m^m)}$$

где  $S$  – молярная концентрация электролита в его насыщенном растворе.

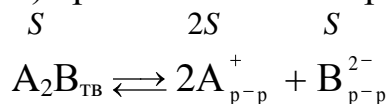
*Пример:*

а) бинарный электролит АВ (AgCl)



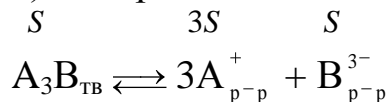
$$K_s = [\text{A}^{+}][\text{B}^{-}] = S^2; \quad S = \sqrt{K_s}$$

б) трехионный электролит АВ<sub>2</sub> или А<sub>2</sub>В (Mg(OH)<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



$$K_s = [\text{A}^{+}]^2[\text{B}^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3; \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

в) четырехионный электролит А<sub>3</sub>В или АВ<sub>3</sub> (Al(OH)<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)



$$K_s = [\text{A}^{+}]^3[\text{B}^{3-}] = (3S)^3 \cdot S = 27S^4; \quad S = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$$

**Ненасыщенный раствор** – термодинамически устойчивая неравновесная система, стехиометрическое произведение концентраций ионов ( $\Pi_c$ ) малорастворимого электролита в которой меньше, чем в насыщенном растворе:



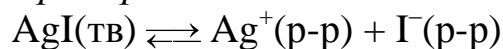
$$\overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} > \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристалл}}, \quad \Pi_c = c^n(\text{Kt}^{m+})c^m(\text{An}^{n-}) < K_s$$

**Пересыщенный раствор** – термодинамически неустойчивая псевдоравновесная система, стехиометрическое произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в которой больше, чем в насыщенном растворе:

$$\overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} < \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристалл}}, \quad \text{а } \Pi_c > K_s.$$

**Образование осадка малорастворимого сильного электролита** происходит в том случае, если стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе станет больше константы растворимости ( $\Pi_c > K_s$ ), т.е. осадок выпадает из пересыщенного раствора.

*Пример:*

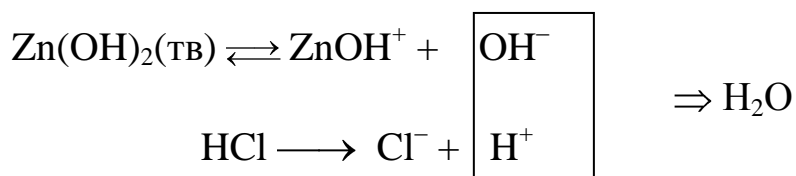


а) При добавлении  $\text{AgNO}_3$  согласно принципу Ле Шателье равновесие смещается влево,  $\overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} < \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристалл}}$ . Но так как величина  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$  неизменна, поэтому при вновь установившемся равновесии величина  $[\text{Ag}^+]$  возрастает, а  $[\text{I}^-]$  – уменьшается, т.е. достигается полнота осаждения ионов иода.

б) При добавлении  $\text{KI}$ , напротив, возрастает величина  $[\text{I}^-]$ , а  $[\text{Ag}^+]$  уменьшается, т.е. достигается полнота осаждения ионов серебра.

**Растворение осадка малорастворимого электролита** происходит в том случае, если стехиометричное произведение концентраций его ионов в растворе станет меньше константы растворимости ( $\Pi_c < K_s$ ).

*Примеры:*



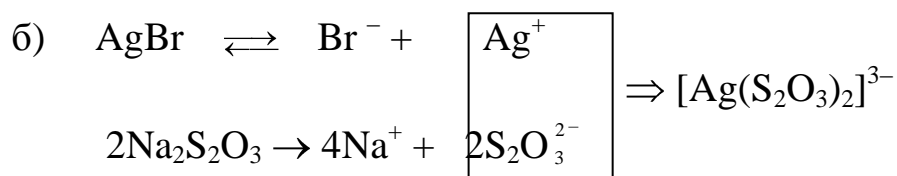
Наблюдается конкуренция гетерогенного и протолитического равновесий. Концентрации анионов гидроксила, необходимых для образования  $\text{Zn(OH)}_2$  ( $c_1$ ) и воды ( $c_2$ ), соответственно равны

$$c_1 = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Zn(OH)}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-13}}{4}} = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

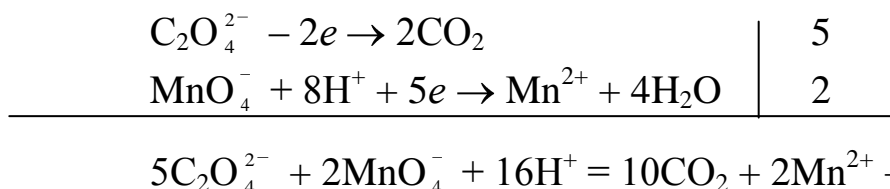
$$c_2 = \sqrt{K(\text{H}_2\text{O})} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Таким образом,  $\text{H}_2\text{O}$  образуется при меньшей концентрации анионов гидроксила, поэтому  $\text{Zn(OH)}_2$  растворяется в  $\text{HCl}$  с образованием слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$ .

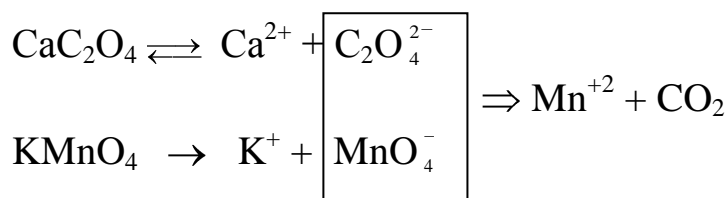




Ионы серебра связываются в более прочное комплексное соединение, осадок растворяется.



Наблюдается конкуренция между гетерогенным и окислительно-восстановительным процессами



За счет окисления оксалат-аниона перманганатом калия происходит растворение оксалата кальция.

г) При добавлении к насыщенному раствору малорастворимого электролита раствора сильного электролита, не имеющего с ним общих ионов, повышается ионная сила раствора, понижается коэффициент активности, следовательно, стехиометрическое произведение активностей ионов становится меньше  $K_s$ , т.е. раствор становится ненасыщенным, происходит растворение осадка. Это явление называется *солевым эффектом*.

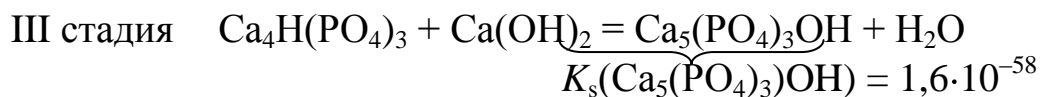
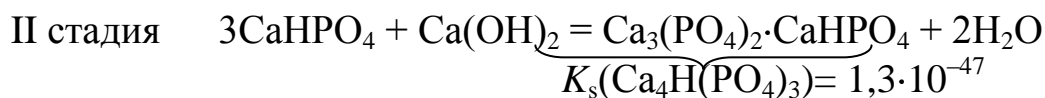
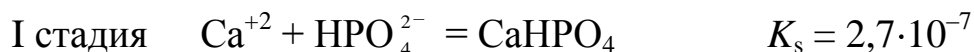
### Конкурирующие гетерогенные процессы:

#### конкуренция за катион или анион

Осаждение малорастворимых соединений идет дробно. Вначале осаждается наиболее трудно растворимое соединение, константа растворимости которого достигается при наименьшей концентрации осаждающего реагента, а затем осаждаются другие соединения в порядке возрастания их констант растворимости.



### Формирование костной ткани

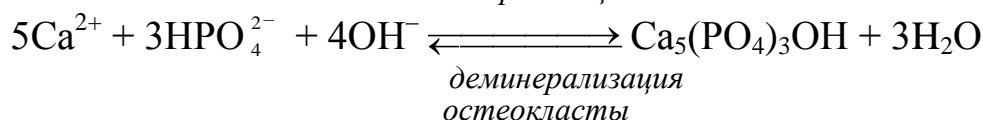


уменьшение  $K_s$

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – минеральная основа костной и зубной ткани (гидроксофосфат или гидроксиапатит)

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – минеральная основа зубной эмали

*остеобласты (pH=8,3)  
минерализация*



Образование костной ткани согласно принципу Ле Шателье происходит при смещении равновесия вправо. Способствующие этому факторы: щелочность среды (в остеобластах pH = 8,3), повышенная концентрация фосфат-анионов, образующихся при гидролизе сложных эфиров фосфорной кислоты, углеводов, аморфного  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , более растворимого, чем гидроксиапатит.

Разрушение костной ткани происходит в остеокластах при смещении равновесия влево. Способствующие этому факторы: уменьшение pH, увеличение концентрации лактатов, цитратов и белков, комплексно связывающих ионы  $\text{Ca}^{+2}$ .

Краткая характеристика патологических гетерогенных процессов в организме представлена в табл. 17.

Таблица 17

### Патологические гетерогенные процессы в организме

Мочекаменная болезнь	Образование при $\text{pH}_{\text{мочи}} < 7$ уратов кальция. Рекомендации: молочно-растительная диета, ЭДТА, трилон Б, цитраты.
	Образование при $\text{pH} > 7$ фосфатов кальция. Рекомендации: ЭДТА, кислые минеральные воды.
	Образование при различных значениях pH оксалата кальция. Рекомендации: щелочные минеральные воды, трилон Б.
Подагра	Отложение малорастворимого урата натрия в мелких суставах, хрящах. Рекомендации: соли лития, виннокаменная кислота.



Желчнокаменная болезнь	Образование холестериновых камней, билирубината кальция, карбоната кальция.
Кальциноз сосудов	Отложение карбоната кальция на стенках сосудов.

**Изоморфизм** – замещение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Sr}^{+2}$  (стронциевый рахит – ломкость костей) и ионы  $\text{Be}^{+2}$  (бериллиевый рахит – размягчение костей), сопровождаемое образованием менее растворимых соединений..



## Типовые упражнения и задачи с решениями

### Задача № 1

Вычислите растворимость ( $s$ ) 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 электролита в его насыщенном растворе;

$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_s(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

**Ответ:** растворимость сульфата бария составляет  $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

### Задача № 2

Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемом 500 мл.

**Решение:**

Гетерогенное равновесие:  $\text{AgCN}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{р-р}}^{+} + \text{CN}_{\text{р-р}}^{-}$ .

$K_s(\text{AgCN}) = 1,4 \cdot 10^{-16}$  (справочная величина).

Так как  $\text{AgCN}$  – бинарный электролит, то

$K_s = s^2$ ; где  $s$  – молярная концентрация  $\text{AgCN}$  в его насыщенном растворе;

$$s(\text{AgCN}) = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-16}} = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;}$$

$$s(\text{AgCN}) = [\text{Ag}^{+}], \text{ а } [\text{Ag}^{+}] = \frac{m(\text{Ag}^{+})}{M(\text{Ag}^{+}) \cdot V_{\text{р-ра}}} \text{ отсюда}$$

$$m(\text{Ag}^{+}) = [\text{Ag}^{+}] \cdot M(\text{Ag}^{+}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \cdot 108 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} \\ = 6,37 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

**Ответ:** масса ионов серебра равна  $6,37 \cdot 10^{-7}$  г.

### Задача № 3

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:



$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Mg}_{\text{p-p}}^{2+} + 2\text{OH}_{\text{p-p}}^{-}$ , 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:**  $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,33 \cdot 10^{-11}$ .



#### Задача № 4

Какой осадок будет образовываться в первую очередь при приливании 0,1 н. раствора ацетата свинца к раствору смеси сульфата и хромата натрия?

**Решение:**

Возможно протекание следующих реакций:



Используя справочные данные, рассчитаем концентрации ионов свинца, необходимые для образования сульфата (1) и хромата (2) свинца:

$$c_1(\text{Pb}^{+2}) = \sqrt{K_s(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \quad (1)$$

$$c_2(\text{Pb}^{+2}) = \sqrt{K_s(\text{PbCrO}_4)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-14}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad (2)$$

Так как величина  $K_s(\text{PbCrO}_4)$  достигается при меньшей концентрации ионов свинца в растворе, то хромат свинца будет образовываться в первую очередь.

#### Задача № 5

Какие процессы будут происходить в растворе, содержащем равное количество ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , при добавлении к нему катиона  $\text{Ag}^+$ ?

**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  $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$

и последним  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ .

**Ответ:** конкуренцию за общий ион выигрывает анион  $\text{I}^-$ , который связывает  $\text{Ag}^+$  в менее растворимый осадок с меньшим значением  $K_s$ .

#### Задача № 6

В растворе содержатся ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Что произойдет, если к раствору добавить сульфат-ионы? Как называется это явление и какова его биологическая роль?

**Решение:**



Так как  $K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ , то в конкуренции выигрывает процесс (2). Данное явление – конкурирующие гетерогенные про-



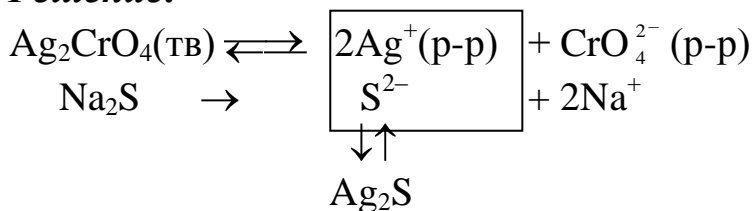
цессы. Попадающий в организм человека стронций вытесняет кальций из его соединений в костях, развивается «стронциевый» рахит.

**Ответ:** в первую очередь образуется сульфат стронция.

### Задача № 7

К равновесной системе, состоящей из осадка хромата серебра и его насыщенного раствора, прилили избыток раствора сульфида натрия. Опишите происходящие при этом явления.

**Решение:**

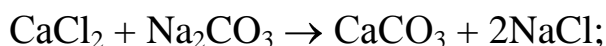


На основании справочных данных  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot 10^{-12}$  и  $K_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 6 \cdot 10^{-50}$  можно утверждать, что осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$  образуется при меньшей концентрации ионов серебра в растворе, поэтому добавляемые анионы  $\text{S}^{2-}$  будут связывать ионы  $\text{Ag}^+$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Удаление ионов серебра делает раствор ненасыщенным в отношении  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , вследствие чего кирпично-красный осадок хромата серебра превратится в черный осадок сульфида серебра, т.е. произойдет переосаждение осадка

### Задача № 8

Смешали два равных объема 0,001 М растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Образуется ли осадок при сливании данных растворов?

**Решение:**



$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Ca}_{\text{p-p}}^{2+} + \text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-}$  – гетерогенное равновесие.

Условием образования осадка является соотношение  $\Pi_c > K_s$ , где  $\Pi_c$  – произведение концентраций ионов малорастворимого электролита, а  $K_s$  – константа растворимости (справочная величина).

$K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$ . В начальный момент времени концентрация каждого из ионов уменьшается в два раза вследствие равенства смешиваемых объемов растворов.

$$\Pi_c = \frac{0,001}{2} \cdot \frac{0,001}{2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

**Ответ:** так как  $\Pi_c > K_s$ , то осадок  $\text{CaCO}_3$  образуется.

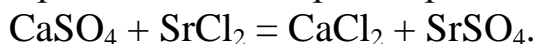
### Задача № 9

Образуется ли осадок при смешивании насыщенного раствора сульфата кальция с равным объемом 0,001 М раствора хлорида стронция?



**Решение:**

При смешивании растворов может происходить реакция:



Термодинамическим условием образования осадка сульфата стронция является соотношение  $c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s(\text{SrSO}_4)$ .

Так как раствор сульфата кальция насыщенный, то

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]. \quad [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s,$$

следовательно,  $K_s(\text{CaSO}_4) = s^2$ .

Значение  $K_s(\text{CaSO}_4)$  находим по справочнику,  $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ , соответственно:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для прогнозирования возможности образования осадка необходимо рассчитать произведение концентраций ( $\Pi_c$ ) ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , учитывая, что при смешивании равных объемов растворов, концентрация ионов уменьшается в два раза.

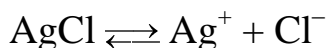
$$\Pi_c = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot \frac{10^{-3}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-6};$$

$K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$  (справочная величина). Сравнивая  $\Pi_c$  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.

**Задача № 10**

Вычислите растворимость  $\text{AgCl}$ : а) в дистиллированной воде; б) в 0,01М растворе  $\text{KCl}$ .

**Решение:**

$$\text{а) } s = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

б) Если к насыщенному раствору малорастворимого электролита добавить раствор другого электролита, содержащий одноименный ион, то согласно принципу Ле-Шателье,  $\nu_{\text{крист.}} > \nu_{\text{раствор.}}$ , поэтому растворимость уменьшается. При добавлении к раствору  $\text{AgCl}$  раствора  $\text{KCl}$  равновесие процесса диссоциации  $\text{AgCl}$  смещается влево, растворимость  $\text{AgCl}$  уменьшается. Так как  $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$  – величина постоянная при данной температуре, то при увеличении концентрации аниона  $\text{Cl}^-$  концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  уменьшается, т.е. достигается полнота его осаждения.

В 0,01 М растворе  $\text{KCl}$ :  $[\text{Ag}^+] = s$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,01 + s$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s(0,01 + s) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку концентрация  $\text{Cl}^-$  в растворе  $\text{KCl}$  намного больше концентрации  $\text{Cl}^-$  в растворе  $\text{AgCl}$ , 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  $\text{AgCl}$  в 0,01 М растворе  $\text{KCl}$  уменьшается.

### Задача № 11

Вычислите растворимость сульфата кальция в воде и в сентимольном (0,01М) растворе нитрата калия.

**Решение:**

Растворимость  $\text{CaSO}_4$  в воде равна:

$$S(\text{CaSO}_4) = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-5}} = 4,868 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Определим ионную силу раствора при добавлении  $\text{KNO}_3$ :

$$I = \frac{1}{2} (c(\text{K}^+) \cdot 1^2 + c(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2 + c(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2);$$

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 4,868 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 4,868 \cdot 10^{-3} \cdot 4) = 0,0295 \text{ моль/л};$$

$$\lg \gamma(\text{Ca}^{+2}) = \lg \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = -0,509 \cdot 2^2 \sqrt{0,0295} = -0,35;$$

$$\gamma(\text{Ca}^{+2}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-0,35} = 0,45;$$

$$K_s = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \gamma(\text{Ca}^{+2}) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 2,37 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Отсюда } [\text{Ca}^{+2}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,45^2}} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость  $\text{CaSO}_4$  в 0,01М растворе  $\text{KNO}_3$  примерно в 2,22 раза выше, чем в воде.

### Задача № 12

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  $\text{KBr}$ ; б)  $1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{KI}$ ?

**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.

$$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}; K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}; K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}]^+ [\text{NH}_3]^2}{[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+]}$$

Условно можно принять, что  $[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3) = 1$  моль/л,

$[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+] \approx c[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)]\text{NO}_3 = 0,1$  моль/л. Концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  равна:



$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_n \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{5,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{1^2} = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

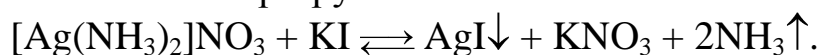
$$[\text{Br}^-] = \frac{K_s \cdot (\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,9 \cdot 10^{-9}} = 8,98 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Так как необходимая для осаждения AgBr концентрация ионов Br<sup>-</sup> больше добавляемой в составе KBr, то реакция в данном случае протекать не будет.

б) Концентрация ионов I<sup>-</sup>, достаточная для осаждения AgI, равна:

$$[\text{I}^-] = \frac{K_s (\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,9 \cdot 10^{-9}} = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Так как необходимая для осаждения AgI концентрация I<sup>-</sup> меньше добавляемой в составе KI, то реакция в данном случае будет протекать и комплексный ион разрушается:

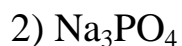


**Ответ:** а) осадок не выпадает; б) осадок выпадает.

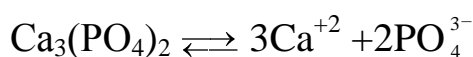


## Обучающие тесты

**1.** Растворимость Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> понизится в наибольшей степени при введении в раствор в равных количествах:



**Решение:**



При введении в раствор одноимённых ионов согласно принципу Ле Шателье равновесие будет смещаться влево, скорость кристаллизации превысит скорость растворения, что приведёт к дополнительному образованию осадка. При этом большее влияние окажут ионы кальция, величина концентрации которого возводится в третью степень согласно стоящему перед ним стехиометрическому коэффициенту.

**Ответ:** 1

**2.** Растворимость в солёной морской воде многих веществ, малорастворимых в речной воде, заметно возрастает, т.к. ионная сила \_\_\_\_\_, активность ионов \_\_\_\_\_ и раствор становится \_\_\_\_\_

**Решение:**

В солёной морской воде больше концентрация солей по сравнению с речной водой, поэтому больше величина ионной силы, меньше коэффициент активности и, соответственно, меньше величина активностей ионов малорастворимого электролита, меньше величина их произведения. Таким об-



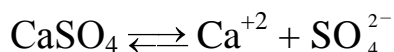
разом, раствор этого малорастворимого электролита становится ненасыщенным и растворимость его возрастает в солёной морской воде по сравнению с речной.

*Ответ:* увеличивается, уменьшается, ненасыщенным.

**3.** Для полноты осаждения ионов  $\text{Ca}^{+2}$  из насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  необходимо добавить:

- 1)  $\text{CaCl}_2$                       2)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$                       3)  $\text{NaCl}$                       4)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

*Решение:*



Величина  $K_s(\text{CaSO}_4)$  рассчитывается по уравнению

$$K_s(\text{CaSO}_4) = a(\text{Ca}^{+2}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}),$$

поэтому при добавлении в насыщенный раствор  $\text{CaSO}_4$  раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  увеличивается активность сульфат-анионов, т.е. возрастает величина одного из сомножителей. Т.к. константа растворимости малорастворимого электролита не зависит от активности его ионов, то для сохранения постоянства этой константы увеличение активности сульфат-анионов должно привести к уменьшению активности ионов кальция, т.е. к увеличению полноты его осаждения.

*Ответ:* 4

**4.** Какие из приведенных реакций возможны:

- |  |  |
|--|--|
| а) $\text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  | б) $\text{AgCl} + \text{KI}?$              |
| $(K_s(\text{BaCO}_3) = 4 \cdot 10^{-10};$  | $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10};$ |
| $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10};$  | $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$    |
| 1) а                      2) б                      3) а, б                      4) не протекают обе |  |

*Решение:*

В данном случае происходит конкуренция за катион  $\text{Ba}^{+2}$  между анионами  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в первой реакции и за катион  $\text{Ag}^+$  между анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  во второй реакции. В первой реакции конкуренцию выигрывает  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.к.  $K_s(\text{BaSO}_4) < K_s(\text{BaCO}_3)$ , во второй реакции конкуренцию выигрывает  $\text{I}^-$ , т.к.  $K_s(\text{AgI}) < K_s(\text{AgCl})$ . Т.о. возможны обе реакции.

*Ответ:* 3

**5.** Разрушение зубной ткани в полости рта будет происходить при:

- а)  $\text{pH}(\text{слюны}) > 7$ ; б)  $\text{pH}(\text{слюны}) < 7$ ; в) увеличении содержания  $\text{Ca}^{+2}$  в слюне; г) уменьшении содержания  $\text{Ca}^{+2}$  в слюне.
- 1) а, в                      2) а, г                      3) б, в                      4) б, г

*Решение:*

Зубная ткань состоит из гидроксиапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , диссоциацию которого можно выразить следующим уравнением:





Разрушение зубной ткани будет происходить при смещении равновесия вправо, то есть согласно принципу Ле Шателье при уменьшении рН слюны и уменьшении содержания в ней ионов  $\text{Ca}^{+2}$ . Использование жевательной резинки, содержащей мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , и направлено на связывание протонов  $\text{H}^+$  по неподеленной электронной паре атома азота.

Ответ: 4



### Вариант тестового контроля

- Если в растворе произведение концентраций ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, больше константы растворимости, то:
  - 1) раствор пересыщен, осадок образуется
  - 2) раствор ненасыщен, осадок растворяется
  - 3) раствор насыщен, осадок образуется
  - 4) раствор пересыщен, осадок не образуется
- При рентгеноскопии желудка используют суспензию сульфата бария, а не его карбоната, т.к.:
  - 1)  $\text{BaSO}_4$  не растворяется в соляной кислоте, входящей в состав желудочного сока, а  $\text{BaCO}_3$  растворяется
  - 2)  $\text{BaSO}_4$  не растворяется в соляной кислоте и сильно поглощает рентгеновские лучи
  - 3)  $\text{BaSO}_4$  поглощает рентгеновские лучи
  - 4) использование  $\text{BaSO}_4$  экономически более целесообразно
- Имеется насыщенный водный раствор гидроксофосфата кальция ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). Какие вещества следует добавить к этому раствору, чтобы часть ионов перешла в состав твердой фазы?
 

а)  $\text{CaCl}_2$ ; б)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; в)  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{HCl}$ . (ответ поясните)

1) а, б, в                                      2) б, в, г                                      3) а, б, г                                      4) а, в, г
- К раствору, содержащему ионы кальция, стронция и бария в равных концентрациях, прибавляют по каплям раствор сульфата натрия. Какой из осадков образуется в первую очередь?
 

1)  $\text{BaSO}_4$       2)  $\text{SrSO}_4$       3)  $\text{CaSO}_4$       4) все в равной степени

(ответ поясните)
- Растворимость  $\text{CaF}_2$  составляет  $2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Величина  $K_s(\text{CaF}_2)$  равна:
 

1)  $3,7 \cdot 10^{-11}$                       2)  $4,4 \cdot 10^{-8}$                       3)  $5,93 \cdot 10^{-10}$                       4)  $6,8 \cdot 10^{-8}$
- Масса ионов бария в 200 мл насыщенного раствора сульфата бария ( $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) равна (г):
 

1)  $2,87 \cdot 10^{-4}$                       2)  $4,89 \cdot 10^{-4}$                       3)  $2,87 \cdot 10^{-2}$                       4)  $3,01 \cdot 10^{-6}$





## Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Что произойдет с осадком  $\text{BaCO}_3$ , если к равновесной системе, состоящей из осадка  $\text{BaCO}_3$  и его насыщенного раствора, добавить растворы: а)  $\text{BaCl}_2$  б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  г)  $\text{NaNO}_3$ ? Ответ поясните.
2. Рассчитайте растворимость  $\text{CaF}_2$  в воде (в г/л), если  $K_s(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$ .  
*Ответ:*  $s = 0,0166$  г/л.
3. Рассчитайте массу карбоната кальция, находящуюся в его насыщенном растворе объемом 2,5 л. *Ответ:*  $m(\text{CaCO}_3) = 0,015$  г.
4. 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.  
*Ответ:*  $m(\text{CaCO}_3) = 8,25 \cdot 10^{-6}$  г; введение электролита, содержащего одноименный ион, понижает растворимость  $\text{CaCO}_3$  приблизительно в 2000 раз.
5. Смешали 100 мл 2%-ного раствора сульфида калия ( $\rho = 1,02$  г/мл) и 150 мл 5%-ного раствора нитрата свинца(II) ( $\rho = 1,02$  г/мл). Выпадет ли осадок? *Ответ:*  $P_c(6,86 \cdot 10^{-3}) > K_s(2,5 \cdot 10^{-27})$ , осадок образуется.
6. Напишите выражение константы растворимости и выведите формулу для расчета растворимости малорастворимого электролита  $\text{CaSO}_4$ . В насыщенном растворе объемом 1 мл содержится 0,408 мг  $\text{CaSO}_4$ . Рассчитайте  $K_s(\text{CaSO}_4)$ . *Ответ:*  $K_s(\text{CaSO}_4) = 8,97 \cdot 10^{-6}$ .



## Учебно-исследовательская лабораторная работа Тема: Гетерогенные равновесия

### Цель работы:

экспериментально:

- установить соотношение между стехиометрическим произведением концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе и величиной его константы растворимости, при котором происходит образование осадка;
- определить влияние одноименных ионов на образование осадка; доказать преимущественное образование малорастворимого электролита, имеющего меньшее значение константы растворимости;



- доказать возможность растворения осадков при условии связывания ионов малорастворимого электролита в устойчивые комплексные ионы или слабые электролиты.

### Опыт № 1. Условия образования осадка

*Оборудование и реактивы:* 2 пробирки, 2 бюретки, 0,01М растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### Порядок выполнения

В 2 пробирки налейте по 2 мл 0,01М раствора хлорида кальция. В одну пробирку добавьте 2 мл 0,01М раствора оксалата натрия, а в другую – 2 мл 0,01М раствора сульфата натрия. Рассчитайте величину  $P_c$ . Результаты расчетов и наблюдений занесите в таблицу.

Катионы	Анионы	Концентрация ионов до смешивания, моль/л	Концентрация ионов после смешивания, моль/л	$P_c$	$K_s$	Наблюдения
$\text{Ca}^{+2}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,01				
$\text{Ca}^{+2}$	$\text{SO}_4^{2-}$	0,01				

#### План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта, соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.
4. Заполните таблицу.
5. Выводы: объясните, при каком соотношении между величинами  $K_s$  и  $P_c$  происходит образование осадка.

### Опыт № 2. Влияние одноименного иона на образование осадка

*Оборудование и реактивы:* 3 пробирки, стеклянная палочка, воронка, фильтровальная бумага; 1М растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенный раствор  $\text{CaCl}_2$ , раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

#### Порядок выполнения

В пробирку налейте по 5 мл 1М растворов хлорида кальция и серной кислоты. Для ускорения образования осадка потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Отфильтруйте выпавший осадок, фильтрат распределите на 2 пробирки. В одну добавьте 2-3 капли насыщенного раствора хлорида кальция, в другую – 2 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Объясните наблюдающиеся при этом явления.



### План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание работы, уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.
4. Выводы: объясните с точки зрения принципа Ле Шателье образование осадка малорастворимого электролита при добавлении одноименного иона.

### Опыт № 3. Влияние константы растворимости электролитов на их способность к переосаждению

*Оборудование и реактивы:* 3 пробирки, растворы солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

#### Порядок выполнения

- 1.1. Внесите в пробирку 2-3 капли солей нитрата серебра и хлорида натрия. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Добавьте в пробирку раствор иодида натрия. Отметьте изменение цвета осадка.
- 1.2. Внесите в 2 пробирки по 1 мл раствора нитрата свинца. В одну пробирку добавьте 1 мл раствора сульфата натрия, а в другую – 1 мл раствора сульфида натрия. Отметьте цвет получившихся осадков. В обе пробирки добавьте по 1 мл раствора хромата калия. Отметьте изменение цвета осадка в одной из пробирок.

### План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта, уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.
4. Выводы: на основании сопоставления величин  $K_s$  образующихся осадков сделайте вывод о возможности их переосаждения.

$$\begin{aligned} K_s(\text{AgCl}) &= 1,8 \cdot 10^{-10}; & K_s(\text{AgI}) &= 1,1 \cdot 10^{-16}; \\ K_s(\text{PbSO}_4) &= 1,6 \cdot 10^{-8}; & K_s(\text{PbS}) &= 1 \cdot 10^{-27}; & K_s(\text{PbCrO}_4) &= 1,8 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

### Опыт № 4. Условия растворения осадка

*Оборудование и реактивы:* 4 пробирки, растворы солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , концентрированный раствор аммиака.

#### Порядок выполнения

- 1.1. Получите осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgI}$  смешиванием 2-3 капель солей нитрата серебра, хлорида натрия и иодида калия. Добавьте в каждую пробирку по



несколько капель концентрированного раствора аммиака. Отметьте наблюдаемые явления

2.2. В двух пробирках получите осадки карбоната и сульфата кальция, приливая к 1 мл 0,1М раствора хлорида кальция по 1 мл раствора сульфата и карбоната натрия соответственно. Добавьте в обе пробирки 0,1М раствор HCl. Отметьте наблюдаемые явления.

### **План оформления отчета**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта, уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.
4. Выводы:
  - 1.1. На основании сопоставления справочных данных ( $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ;  $K_n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,89 \cdot 10^{-8}$ ) объясните, почему AgCl растворяется в концентрированном растворе аммиака, а AgI – не растворяется.
  - 1.2. Сопоставляя возможность связывания образующихся ионов протонами в слабые электролиты, объясните, почему  $\text{CaCO}_3$  растворяется в растворе HCl, а  $\text{CaSO}_4$  – не растворяется.

## **Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю**

**для студентов лечебного и педиатрического факультетов**

1. Какие свойства растворов называют коллигативными? Перечислите их. Чем отличаются коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов?
2. Приведите формулировку и математическое выражение I закона Рауля. Поясните, почему изменяется давление пара при введении в растворитель нелетучего вещества.
3. Приведите формулировку и математическое выражение II закона Рауля. Поясните, почему изменяются температуры кипения и замерзания растворов по сравнению с растворителем. Медико-биологическое применение этого закона.
4. Какие явления называются диффузией, осмосом? Понятие о полупроницаемых мембранах. Осмотическое давление, закон Вант-Гоффа.
5. С чем связано для клетки состояние тургора, гемолиза, плазмолиза? Понятие о растворах изотонических, гипертонических, гипотонических. Осмотическое давление крови. Использование гипертонических растворов.



6. Значение осмоса для живых организмов и растений. Понятие об «осмотическом шоке» и «осмотическом конфликте».
7. Понятие о электролитах, степени диссоциации. От каких факторов и как зависит степень диссоциации? Классификация электролитов по величине степени диссоциации
8. Что называют константой электролитической диссоциации? От каких факторов и как зависит эта величина? Математическая связь между константой и степенью диссоциации (вывод и формулировка закона разведения Оствальда). Классификация электролитов по величине константы диссоциации.
9. Особенности растворов сильных электролитов (суть теории Дебая и Хюккеля). Понятие о активной концентрации и коэффициенте активности. Математическая связь между активной и аналитической (общей) концентрациями.
10. Ионная сила растворов электролитов (определение и математическое выражение). Значение электролитов для живых организмов.
11. Протолитическая теория кислот и оснований (дайте определения, приведите примеры, напишите уравнения соответствующих реакций). Типы протолитических реакций.
12. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель, шкала кислотности. Значение постоянства рН в организме человека.
13. Гидролиз как протолитическая реакция. Биологическая роль гидролиза. Степень и константа гидролиза (определение, математическое выражение). Какие факторы и как влияют на степень и константу гидролиза?
14. Теория кислот и оснований Льюиса (дать определения, привести примеры с соответствующими уравнениями реакций). Суть теории Пирсона (принцип ЖМКО).
15. Буферные системы (определение, классификация, примеры). Вывод уравнений для расчета рН кислых буферных систем на примере ацетатного.
16. Состав, механизм действия и биологическая роль фосфатной буферной системы. Уравнение для расчета рН.
17. Состав, механизм действия и биологическая роль гидрокарбонатной буферной системы. Уравнение для расчета рН.
18. Гемоглобиновая буферная система, особенность ее действия, связь с процессом оксигенации.
19. Анионные и катионные буферные системы. Составьте буферные системы на примере глицина. Объясните механизм их действия.



20. Буферная емкость (определение, математическое выражение). От каких факторов и как зависит буферная емкость (поясните на примере)? Какова особенность буферной емкости крови?
21. Кислотно-щелочное равновесие. Ацидоз, алкалоз (понятия). У спринтеров во время бега возникает метаболический ацидоз за счет накопления в мышцах молочной кислоты. Какой режим дыхания (гипо- или гипервентиляцию) можно им рекомендовать и почему?
22. Гетерогенные процессы и равновесия. Условия существования гетерогенных равновесий. Константа гетерогенного равновесия. Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости для различных типов электролитов.
23. Изолированные и конкурирующие гетерогенные процессы. Поясните на примере конкуренции за общий катион и общий анион.
24. Условия образования и растворения осадка. Приведите уравнения соответствующих реакций.
25. Условия достижения полноты осаждения. Поясните на конкретных примерах.
26. Примеры гетерогенных равновесий в организме человека (химизм формирования костной, зубной ткани). Явление изоморфизма.

**для студентов стоматологического и  
медико-профилактического факультетов**

1. Какие свойства растворов называют коллигативными? Перечислите их. Чем отличаются свойства растворов электролитов и неэлектролитов?
2. Какие явления называются диффузией, осмосом. Поясните на примере. Понятие о полупроницаемых мембранах. Осмотическое давление, закон Вант-Гоффа.
3. Понятие о растворах изотонических, гипертонических, гипотонических. Каково их значение, применение в медицине. Что такое тургор, гемолиз, плазмолиз. Понятие об осмолярности.
4. Значение осмоса для живых организмов. Понятие об «осмотическом шоке» и «осмотическом конфликте».
5. Понятие о электролитах, степени диссоциации. От каких факторов и как зависит степень диссоциации. Примеры.
6. Что называют константой электролитической диссоциации. От каких факторов и как зависит эта величина? Математическая связь между константой и степенью электролитической диссоциации (формулировка закона Оствальда).
7. Особенности растворов сильных электролитов (суть теории Дебая и Хюккеля). Понятие о активной концентрации и коэффициенте активности. Математическая зависимость между активной и аналитической (общей) концентрациями.



8. Ионная сила растворов электролитов (определение и математическое выражение). Значение электролитов для живых организмов.
9. Протолитическая теория кислот и оснований (дать определения, привести примеры, написать уравнения соответствующих реакций).
10. Теория кислот и оснований Льюиса (дать определения, привести примеры с соответствующими уравнениями реакций). Суть теории Пирсона (принцип ЖМКО).
11. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель, шкала кислотности. Значение постоянства рН в организме человека.
12. Гидролиз как протолитическая реакция. Биологическая роль гидролиза.
13. Буферные системы (определение, классификация, примеры). Понятие о кислотно-щелочном равновесии. Ацидоз. Алкалоз. Понятие.
14. Состав, механизм действия, расчет рН ацетатной буферной системы.
15. Состав, механизм действия аммиачного буфера. От каких факторов зависит рН буферных систем?
16. Состав, механизм действия и биологическая роль фосфатной буферной системы.
17. Объясните механизм действия гидрокарбонатной буферной системы. Уравнение для расчета рН. Биологическая роль гидрокарбонатного буфера.
18. Каков состав белковых буферных систем? Механизм их действия. Почему аминокислоты и белки обладают буферным действием?
19. Особенности гемоглобиновой буферной системы в организме.
20. В водных растворах  $\alpha$ -аминокислоты, в зависимости от рН среды, существуют в следующих формах: катион, нейтральная молекула и анион. На примере глицина составьте кислотную и основную буферные системы. Запишите механизм действия для этих систем.
21. Буферная емкость (определение, математическое выражение). От каких факторов и как зависит буферная емкость (поясните на примере). Какова особенность буферной емкости крови?
22. Гетерогенные равновесия (изолированные). Условия существования гетерогенных равновесий. Константа гетерогенного равновесия. Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости.
23. Конкурирующие гетерогенные процессы. Поясните на примере конкуренции за общий катион и общий анион. Как еще называется данный процесс?
24. Условия растворения осадка. Приведите уравнения соответствующих реакций.
25. Условия достижения полноты осаждения. Поясните на конкретных примерах.



26. Примеры гетерогенных равновесий в организме человека (формирование костной, зубной ткани). Явление изоморфизма.

## **Экзаменационные теоретические вопросы**

### **для студентов лечебного и педиатрического факультетов**

1. Особенности строения воды, ее уникальные физико-химические свойства, роль в жизнедеятельности. Вода как универсальный растворитель.
2. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.
3. Особенности растворов сильных электролитов. Активность, коэффициент активности ионов, ионная сила растворов. Ионная сила плазмы крови.
4. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего солевого раствора, имеющего следующую пропись «Трисоль»: натрия хлорид–0,5 г; калия хлорид–0,1 г; натрия гидрокарбонат – 0,4 г; вода для инъекций до 100 мл
5. 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.
6. Вычислите степень ионизации слабого электролита в растворе уксусной кислоты,  $\omega = 40\%$  ( $\rho = 1,05$  г/мл).
7. Основные положения протолитической теории кислот и оснований. Типы протолитических реакций. Какую роль в протолитических реакциях в водных растворах выполняют следующие молекулы и ионы:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $^+\text{N H}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ . Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
8. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.  $K_w$  при  $37^\circ\text{C}$  равна  $10^{-13,62}$ . Чему равен pH дистиллированной воды при этой температуре?
9. Водородный показатель (pH) как характеристика кислотности биологических сред и водных растворов. pH основных биологических жидкостей (плазмы, желудочного, кишечного соков, слюны). Шкала кислотности. Каков диапазон изменений концентраций  $\text{H}^+$  в крови совместим с жизнью, если допустимые значения  $\text{pH}=7-7,8$ ?
10. Вычислите pH растворов уксусной кислоты ( $c=0,04$  моль/л) и соляной кислоты ( $c = 0,0004$  моль/л).
11. Гидролиз как протолитическая реакция, его роль в биохимических процессах. Рассчитайте степень гидролиза  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 0,1М растворе и pH этого раствора.



12. Пользуясь теорией ЖМКО объясните, почему ионы  $\text{Ca}^{2+}$  находятся в организме в виде аква- и гидроксокомплексов; СО более прочно связывается с гемоглобином, чем кислород; ионы тяжелых металлов являются тиоловыми ядами?
13. Объясните с точки зрения теории Льюиса следующие кислотно-основные взаимодействия:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow [\text{NH}_4]^+$ ;  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow [\text{BF}_4]^-$ . Что называется кислотой и основанием согласно теории Льюиса?
14. Коллигативные свойства растворов. Законы Рауля. Понятие о крио- и эбулиометрии, их применение в медико-биологических исследованиях.
15. Клетка как осмотическая ячейка. Роль осмоса в жизнедеятельности человека (эндоосмос, экзоосмос, осмотическое давление, осмомолярная концентрация, «осмотический конфликт», «осмотический шок»). Применение гипо-, гипер- и изотонических растворов.
16. Рассчитайте температуру кипения и температуру замерзания физиологического раствора ( $\omega(\text{NaCl})=0,86\%$ ,  $i = 1,95$ ).  $E(\text{H}_2\text{O})=0,52$ ;  $K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O})=1,86$ . В чем заключается физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант?
17. Установите, каким будет раствор по отношению к плазме крови (изо-, гипо- или гипертоническим) при  $37^\circ\text{C}$  хлорида калия  $c(\text{KCl}) = 0,01$  моль/л,  $i=1,96$ .
18. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 20%-го раствора глюкозы (пл.  $1,08 \text{ г/см}^3$ ), используемого для внутривенных вливаний и сравните с осмотическим давлением крови.
19. Каким будет поведение эритроцитов в 2%-ном растворе глюкозы (плотность  $1,006 \text{ г/см}^3$ ) при 310 К? Объясните данное явление.
20. Вычислите изотонический коэффициент и степень диссоциации KCl в растворе, если его моляльная концентрация в растворе равна 1 моль/кг, а температура кипения составила  $100,94^\circ\text{C}$ .
21. Осмотическое давление крови равно в норме 740-780 кПа. Вычислите осмолярность крови.
22. У человека осмолярность интерстициальной жидкости повышается с 0,3 осмоль/л в корковом веществе до 1,2 осмоль/л в сосочке нефрона. Вычислите, как изменяется при этом осмотическое давление ( $T=310 \text{ K}$ ).
23. Буферные растворы, механизм буферного действия, рН буферных растворов.
24. Буферные системы организма. Бикарбонатный буфер, механизм действия, биологическая роль.
25. Буферные системы организма. Фосфатная буферная система, механизм действия, биологическая роль.
26. Белковые буферные системы крови, тканей, механизм действия, биологическая роль.



27. Гемоглобиновый и оксигемоглобиновый буферные системы крови, особенности механизма действия, связь с процессом оксигенации, биологическая роль.
28. Буферная емкость, факторы, влияющие на ее величину. Буферная емкость крови.
29. Связь буферных систем организма между собой. Понятие о кислотно-щелочном балансе и его нарушениях.
30. К 10 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия прибавили 10 мл 0,1М раствора муравьиной кислоты. Обладает ли полученный раствор буферным действием? Ответ подтвердите расчетом.
31. К 1 л крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 необходимо добавить  $3,6 \cdot 10^{-3}$  моль соляной кислоты. Какова буферная емкость крови по кислоте? Что такое буферная емкость, от каких факторов зависит ее величина?
32. Гетерогенные процессы и равновесия в организме. Формирование костной и зубной ткани. Реакции, лежащие в основе образования костной ткани, а также конкрементов: оксалатов, карбонатов, фосфатов. Применение гипса,  $\text{BaSO}_4$  и других малорастворимых веществ в медицине.
33. Изолированные и конкурирующие гетерогенные процессы. Примеры конкуренции за общий анион и общий катион. Биологическое значение.
34. Понятие о растворимости ( $S$ ) и константе растворимости ( $K_s$ ) малорастворимых веществ. Условия образования и растворения осадков, достижение полноты осаждения ионов из насыщенных растворов трудно-растворимого электролита.
35. Рассчитайте, достигается ли бактерицидное действие иона серебра  $\text{Ag}^+$  ( $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-9}$  г/л в насыщенном растворе).  $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ .
36. Образуется ли осадок при смешивании насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  с равным объемом раствора  $\text{SrCl}_2$  с концентрацией 0,001 моль/л?
37. В какой последовательности должны выпадать осадки, если к раствору, содержащему ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в равных концентрациях постепенно приливать раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ? ( $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ). Ответ поясните. Как называется данный процесс?

#### для студентов стоматологического факультета

1. Особенности строения воды, ее уникальные физико-химические свойства, роль в жизнедеятельности.
2. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации слабых электролитов. Закон разведения Оствальда.



3. Особенности растворов сильных электролитов. Активность, коэффициент активности ионов, ионная сила растворов, биологическая роль. Ионная сила плазмы крови.
4. Вычислите коэффициент активности иона  $\text{Ca}^{2+}$  в воде, в 1 кг которой содержится 0,002 моль  $\text{CaCl}_2$ . Заменить на более простую.
5. Основные положения протолитической теории кислот и оснований. Типы протолитических реакций. Охарактеризуйте с точки зрения протолитической теории следующие молекулы и ионы в водных растворах:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $^+\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ . Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
6. Диссоциация  $\text{H}_2\text{O}$ . Ионное произведение воды. Водородный показатель как характеристика кислотности биологических сред и водных растворов. Основные методы определения pH растворов. Рассчитайте pH соляной кислоты  $c = 0,0004$  моль/л, принимая, что  $\gamma = 1$ .
7. Вычислите pH раствора уксусной кислоты  $c = 0,04$  моль/л.
8. Вычислите концентрацию ионов водорода для следующих растворов: а) моча, pH=6,0; б) слюна, pH=6,7; в) кровь, pH=7,4.
9. Рассчитайте ионную силу (I) 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. Оцените результат.
10. Клетка как осмотическая ячейка. Осмос и его роль в жизнедеятельности человека (эндоосмос, экзоосмос, осмотическое давление, осмолярная концентрация, «осмотический конфликт», «осмотический шок»). Применение в медицине гипо-, гипер- и изотонических растворов.
11. Установите, каким будет раствор по отношению к плазме крови (изо-, гипо- или гипертоническим) при 37°C хлорида калия  $c(\text{KCl}) = 0,01$  моль/л,  $i = 1,96$ .
12. Буферные растворы, механизм буферного действия, pH буферных растворов (на примере ацетатного буфера).
13. Буферные системы организма. Бикарбонатный буфер, механизм действия, биологическая роль.
14. Фосфатный и белковый буферные системы. Особенность буферной емкости крови.
15. Гемоглобиновый и оксигемоглобиновый буферные системы крови, механизм действия, биологическая роль.
16. Рассчитайте pH ацетатного буферного раствора, содержащего в 1 л 0,2 моль уксусной кислоты и 0,05 моль ацетата натрия.
17. К 1 л крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 необходимо добавить  $3,6 \cdot 10^{-3}$  моль соляной кислоты. Какова буферная емкость крови по ки-



слоте? Что такое буферная емкость, от каких факторов зависит ее величина?

18. Гетерогенные процессы и равновесия в организме. Химизм формирования костной и зубной ткани. Изоморфизм. Реакции, лежащие в основе образования конкрементов: уратов, оксалатов, карбонатов, фосфатов.
19. Изолированные и конкурирующие гетерогенные процессы. Примеры конкуренции за общий анион и общий катион. Объясните, почему  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяется при добавлении соляной кислоты? Биологическое значение совмещенных процессов.
20. Условия образования и растворения осадков, полноты осаждения ионов из насыщенных растворов труднорастворимого электролита. Привести примеры соответствующих реакций.
21. Какой процесс будет доминировать, если в растворе присутствуют ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ? Ответ поясните. Чем опасен  $\text{Sr}^{90}$ ? Как называется такой процесс?
22. Вычислите массу  $\text{CaCO}_3$  в 100 мл его насыщенного раствора. Какой раствор называется насыщенным, ненасыщенным, пересыщенным?
23. Смешали равные объемы 0,001М растворов хлорида кальция и карбоната натрия. Образуется ли осадок? Почему? Что называется константой растворимости и от чего зависит ее величина? Значение  $K_s$ .
24. Пользуясь справочными данными, объясните, в какой последовательности должны выпадать осадки, если к раствору, содержащему ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  постепенно приливать раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ? Ответ поясните. Как называется данный процесс?
25. Объясните с точки зрения теории Льюиса следующие кислотно-основные взаимодействия:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow [\text{NH}_4]^+$ ;  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow [\text{BF}_4]^-$ . Что называется кислотой и основанием согласно теории Льюиса?
26. Понятие о теории ЖМКО Пирсона. Объясните с точки зрения этой теории разную прочность соединений  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ .

#### **для студентов медико-профилактического факультета**

1. Особенности строения воды, ее уникальные физико-химические свойства, роль в жизнедеятельности. Вода как универсальный растворитель.
2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.  $K_w$  при 37°C равна  $10^{-13,62}$ . Чему равен pH дистиллированной воды при этой температуре?
3. Водородный показатель (pH) как характеристика кислотности биологических сред и водных растворов. pH основных биологических жидкостей (плазмы, желудочного, кишечного соков, слюны). Шкала кислотности. Каков диапазон изменений концентраций  $\text{H}^+$  в крови совместим с жизнью, если допустимые значения  $\text{pH}=7-7,8$ ?



4. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Примеры электролитов в организме.
5. Основные положения протолитической теории кислот и оснований. Типы протолитических реакций. Чем являются следующие молекулы и ионы в водных растворах:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $^+\text{N H}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ . Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
6. Гидролиз как протолитическая реакция. Константа гидролиза ( $K_{\text{г}}$ ). Степень гидролиза ( $h$ ). Факторы, влияющие на  $K_{\text{г}}$  и  $h$ . Роль гидролиза в санитарно-гигиенической практике.
7. Теория кислот и оснований Льюиса. Суть теории Пирсона (ЖМКО). Пользуясь теорией ЖМКО объясните, почему ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  находятся в организме в виде аква- и гидроксокомплексов; СО более прочно связывается с гемоглобином, чем кислород; ионы тяжелых металлов являются тиоловыми ядами?
8. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Диффузия, осмос.
9. Клетка как осмотическая ячейка. Роль осмоса в жизнедеятельности человека (эндоосмос, экзоосмос, осмотическое давление, осмолярная концентрация, «осмотический конфликт», «осмотический шок»). Применение гипо-, гипер- и изотонических растворов.
10. Буферные растворы, механизм буферного действия, рН буферных растворов.
11. Буферные системы организма. Бикарбонатный буфер, механизм действия, биологическая роль.
12. Буферные системы организма. Фосфатная буферная система, механизм действия, биологическая роль.
13. Белковые буферные системы крови, тканей, механизм действия, биологическая роль.
14. Гемоглобиновые буферные системы крови, особенности механизма действия, связь с процессом оксигенации, биологическая роль.
15. Буферная емкость, факторы, влияющие на ее величину. Буферная емкость крови.
16. Гетерогенные равновесия (изолированные). Условия существования гетерогенных равновесий. Константа гетерогенного равновесия. Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости.
17. Изолированные и конкурирующие гетерогенные процессы. Примеры конкуренции за общий анион и общий катион. Биологическое значение.
18. Гетерогенные процессы и равновесия в организме. Формирование костной и зубной ткани. Изоморфизм. Реакции, лежащие в основе образования конкрементов: оксалатов, карбонатов, фосфатов.



19. Рассчитайте ионную силу и активность ионов магния в 0,01М растворе  $K_2SO_4$ .
20. Установите, каким будет раствор по отношению к плазме крови (изо-, гипо- или гипертоническим) при  $37^\circ C$  хлорида калия  $c(KCl)=0,01$  моль/л,  $i=1,96$ .
21. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 20%-го раствора глюкозы (пл.  $1,08$  г/см<sup>3</sup>), используемого для внутривенных вливаний и сравните с осмотическим давлением крови.
22. Осмотическое давление крови равно в норме 740-780 кПа. Вычислите осмолярность крови.
23. Вычислите изотонический коэффициент 0,2М раствора нитрата калия, имеющего при  $t = 37^\circ C$  осмотическое давление равное 917 кПа.
24. При исследовании активности трансфераз динитрофенилгидразиновым методом применяют фосфатный буфер. Для его приготовления смешивают 840 мл гидрофосфата натрия ( $c = 0,1$  М) и 160 мл раствора дигидрофосфата натрия ( $c = 0,1$  М). Вычислите рН такого буферного раствора ( $pK(H_2PO_4^-) = 7,2$ )
25. К 1 л крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 необходимо добавить  $3,6 \cdot 10^{-3}$  моль соляной кислоты. Какова буферная емкость крови по кислоте? Что такое буферная емкость, от каких факторов зависит ее величина?
26. Смешали равные объемы 0,001М растворов хлорида кальция и карбоната натрия. Образуется ли осадок? Почему?  $K_s(CaCO_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$ . Что называется константой растворимости?
27. В какой последовательности должны выпадать осадки, если к раствору, содержащему ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  постепенно приливать раствор  $Na_2SO_4$ ? ( $K_s(CaSO_4)=2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_s(BaSO_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ). Ответ поясните. Как называется данный процесс?
28. Рассчитайте рН ацетатного буферного раствора, содержащего в 1 л 0,2 моль уксусной кислоты и 0,05 моль ацетата натрия.
29. Определите рН, константу и степень гидролиза хлорида аммония, если  $c(NH_4Cl) = 0,1$  моль/л,  $K_b(NH_4OH) = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

#### **УИРС: Тематика рефератов:**

1. Биологическая роль растворов, применение растворов в медицине.
2. Роль электролитов в жизнедеятельности организма.
3. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы, их применение в медицине.
4. Исследование рН биологических жидкостей в целях диагностики, лечения и профилактики различных заболеваний.
5. Биохимическая роль гидролиза.



6. Буферные системы крови. Кислотно-основное равновесие организма.
7. Кислотно-щелочное равновесие крови, основные причины его нарушения.
8. Гетерогенные равновесия и их роль для живого организма.



## Приложение

### 1. Константы некоторых жидкостей, применяемых в качестве растворителей

Вещество	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	Криометрическая постоянная, $K \cdot \text{кг/моль}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Эбулиометрическая постоянная, $K \cdot \text{кг/моль}$
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

### 2. Коэффициенты активности $f$ ионов в водных растворах

Ионы	Ионная сила $\mu$ раствора								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
$\text{H}^+$	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85
$\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+,$ $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-,$ $\text{NO}_3^-$	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{ClO}_4^-$	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46
$\text{Na}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63
$\text{Pb}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-},$ $\text{CrO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-},$ $\text{HPO}_4^{2-}$	0,90	0,87	0,66	0,62	0,36	0,29	0,25	0,22	0,18
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	0,90	0,87	0,67	0,63	0,38	0,30	0,26	0,24	0,20
Ионы	Ионная сила $\mu$ раствора								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23
$\text{PO}_4^{3-}$	0,80	0,73	0,40		0,10				
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	0,80	0,74	0,45		0,18				



### 3. Средние значения водородного показателя (pH) биологических жидкостей

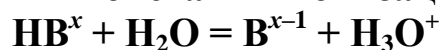
Объект	pH
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6
Морская вода	8,0
Сыворотка крови	7,35–7,45
Артериальная кровь	7,36–7,42
Венозная кровь	7,26–7,36
Спинномозговая жидкость	7,35–7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слезная жидкость	7,4
Слюна	6,35–6,85
Чистый желудочный сок	0,9
Желудочное содержимое через 45 мин после пробного завтрака	1,5–2,0
Сок поджелудочной железы	7,5–8,0
Молоко	6,6–6,9
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6–6,9
Печень (внутриклеточная жидкость):	
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

### 4. Ионное произведение воды $K_W$ 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				



## 5. Силловые показатели и константы ионизации кислот по реакции



Кислота	pKa	Ka
$\text{Ag}^+ \cdot \text{aq}$	11,99	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{aq}$	5,02	$9,55 \cdot 10^{-6}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	9,14	$7,24 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba}^{2+} \cdot \text{aq}$	13,36	$4,36 \cdot 10^{-14}$
HBr	−9	$10^9$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^-$	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
НСООН	3,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	4,21	$6,16 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	>15	$<10^{-15}$
$\text{CH}_2\text{OHCHONCOOH}$ (глицериновая)	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ (молочная)	3,83	$1,48 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$ (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	$6,31 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол)	10,0	$10^{-10}$
ННб (гемоглобин)	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$
ННб–O <sub>2</sub> (оксигемоглобин)	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}^{2+} \cdot \text{aq}$	12,77	$1,70 \cdot 10^{-13}$
HCl	−7	$10^7$
HClO	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
HClO <sub>3</sub>	0	1
HClO <sub>4</sub>	−10	$10^{10}$
$\text{Co}^{2+} \cdot \text{aq}$	8,90	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+} \cdot \text{aq}$	3,95	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,64	$2,29 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{aq}$	7,34	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{aq}$	2,17	$6,76 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+} \cdot \text{aq}$	6,74	$1,82 \cdot 10^{-7}$
HF	3,18	$6,61 \cdot 10^{-4}$
HI	−10	$10^{10}$
$\text{K}^+ \cdot \text{aq}$	14,46	$3,47 \cdot 10^{-15}$
$\text{Li}^+ \cdot \text{aq}$	13,64	$2,29 \cdot 10^{-14}$
$\text{Mg}^{2+} \cdot \text{aq}$	11,42	$3,80 \cdot 10^{-12}$



<i>Кислота</i>	<i>pKa</i>	<i>Ka</i>
$Mn^{2+} \cdot aq$	10,59	$2,57 \cdot 10^{-11}$
$HMnO_4$	-3	$10^3$
$NH_4^+$	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	$2,04 \cdot 10^{-8}$

## 6. Константы растворимости некоторых малорастворимых солей и гидроксидов (25°C)

Вещество	$K_s$	Вещество	$K_s$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-15}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	FePO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3,5 \cdot 10^{-11}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6,8 \cdot 10^{-7}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$3,98 \cdot 10^{-3}$
AgNO <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-4}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-9}$



Вещество	$K_s$	Вещество	$K_s$
Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-14}$	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-13}$
AlPO <sub>4</sub>	$5,7 \cdot 10^{-19}$	MnCO <sub>3</sub>	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-13}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaF <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-6}$	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Ba(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-20}$
BaSO <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Sr(OH) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$7,7 \cdot 10^{-7}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-31}$
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-3}$	SrSO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-8}$
CaHPO <sub>4</sub>	$2,7 \cdot 10^{-7}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
CaSO <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
CdCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Tl <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-4}$
CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$	Tl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$6,7 \cdot 10^{-8}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Tl <sub>2</sub> S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-20}$	Tl <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-4}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-18}$
		ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$



## 7. Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах (25°C)

$M^{n+}$	Лиганд	Константа	$M^{n+}$	Лиганд	Константа
$Al^{3+}$	$OH^-$	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-33}$	$Cu^{2+}$	Гистидин	$K_{1-2} = 4,68 \cdot 10^{-19}$
$Zn^{2+}$	$OH^-$	$K_{1-4} = 1,99 \cdot 10^{-18}$	$Zn^{2+}$	Гистидин	$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^{-13}$
$Cu^{2+}$	$OH^-$	$K_{1-4} = 2,75 \cdot 10^{-15}$	$Al^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
$Cr^{3+}$	$OH^-$	$K_{1-4} = 1,26 \cdot 10^{-30}$	$Ba^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
$Cd^{2+}$	$OH^-$	$K_{1-4} = 2 \cdot 10^{-9}$	$Bi^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
$Zn$	$(H_2O)$	$K_{1-4} = 2,1 \cdot 10^{-10}$	$Ca^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
$Ag^+$	$NH_3$	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-8}$	$Cd^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-17}$
$Cd^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$	$Co^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 4,9 \cdot 10^{-17}$
$Co^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 8,5 \cdot 10^{-6}$	$Co^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
$Co^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$	$Cr^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-21}$
$Co^{3+}$	$NH_3$	$K_{1-6} = 6,2 \cdot 10^{-36}$	$Cu^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
$Cu^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$	$Fe^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-15}$
$Hg^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$	$Fe^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-25}$
$Ni^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	$Hg^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$
$Zn^{2+}$	$NH_3$	$K_{1-4} = 2,0 \cdot 10^{-9}$	$Mg^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-10}$
$Al^{3+}$	$F^-$	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$	$Mn^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
$Fe^{3+}$	$F^-$	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$	$Pb^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
$Bi^{3+}$	$Br^-$	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$	$Tl^+$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
$Hg^{2+}$	$Br^-$	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	$Tl^{3+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$
$Pt^{2+}$	$Br^-$	$K_{1-4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$	$Zn^{2+}$	ЭДТА <sup>4-</sup> -ион	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$
$Bi^{3+}$	$Cl^-$	$K_{1-6} = 3,8 \cdot 10^{-7}$	$Ca^{2+}$	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
$Pt^{2+}$	$Cl^-$	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-16}$	$Fe^{3+}$	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
$Bi^{3+}$	$I^-$	$K_{1-6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$	$Ca^{2+}$	Цитрат-ион	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
$Hg^{2+}$	$I^-$	$K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	$Mg^{2+}$	Цитрат-ион	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
$Pb^{2+}$	$I^-$	$K_{1-4} = 1,2 \cdot 10^{-4}$	$Cu^{2+}$	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$
$Cd^{2+}$	$I^-$	$K_{1-5} = 7,1 \cdot 10^{-6}$	$Hg^{2+}$	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
$Hg^{2+}$	$I^-$	$K_{1-4} = 1,48 \cdot 10^{-30}$	$Mg^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
$Ag^+$	$CN^-$	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	$Ca^{2+}$	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$
$Au^+$	$CN^-$	$K_{1-2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$	$Mn^{2+}$	Глицинат-ион	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$
$Cd^{2+}$	$CN^-$	$K_{1-4} = 7,8 \cdot 10^{-18}$	$Fe^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
$Co^{2+}$	$CN^-$	$K_{1-6} = 8,1 \cdot 10^{-20}$	$Co^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
$Co^{3+}$	$CN^-$	$K_{1-6} = 1 \cdot 10^{-64}$	$Ni^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
$Cu^+$	$CN^-$	$K_{1-4} = 2,0 \cdot 10^{-30}$	$Cu^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,6 \cdot 10^{-16}$
$Fe^{2+}$	$CN^-$	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$	$Zn^{2+}$	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
$Fe^{3+}$	$CN^-$	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$	$Mn^{2+}$	Цистеинат-ион	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$
$Ni^{2+}$	$CN^-$	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$	$Fe^{2+}$	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 1,7 \cdot 10^{-12}$
$Zn^{2+}$	$CN^-$	$K_{1-4} = 5,75 \cdot 10^{-16}$	$Co^{2+}$	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-17}$
$Ag^+$	$SCN^-$	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$	$Ni^{2+}$	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-20}$



$M^{n+}$	Лиганд	Константа	$M^{n+}$	Лиганд	Константа
$Bi^{3+}$	$SCN^-$	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$		Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$
$Co^{2+}$	$SCN^-$	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$	$Zn^{2+}$	Аспаргиновая к-та	$K_1 = 3,72 \cdot 10^{-5}$
$Cu^{2+}$	$SCN^-$	$K_{1-3} = 3,0 \cdot 10^{-7}$	$Mg^{2+}$	Аспаргиновая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-2}$
$Fe^{3+}$	$SCN^-$	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-4}$	$Ca^{2+}$	Аспаргиновая к-та	$K_1 = 1,82 \cdot 10^{-4}$
$Hg^{2+}$	$SCN^-$	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-22}$	$Mn^{2+}$	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 6,61 \cdot 10^{-11}$
$Ag^+$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	$Co^{2+}$	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 4,47 \cdot 10^{-16}$
$Cd^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$	$Cu^{2+}$	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 7,08 \cdot 10^{-11}$
$Cu^+$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	$Zn^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$
$Pb^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	$Mg^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_1 = 8,91 \cdot 10^{-3}$
$Hg^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	$Ca^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_1 = 5,01 \cdot 10^{-4}$
$Ag^+$	$SO_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1 \cdot 10^{-9}$	$Mn^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-5}$
$Cu^+$	$SO_3^{2-}$	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$	$Fe^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,47 \cdot 10^{-9}$
$Hg^{2+}$	$SO_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,1 \cdot 10^{-25}$	$Co^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 4,57 \cdot 10^{-11}$
$Ag^+$	$NO_2^-$	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$	$Ni^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,98 \cdot 10^{-15}$
$Cd^{2+}$	$NO_2^-$	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$	$Cu^{2+}$	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,47 \cdot 10^{-10}$
$Al^{3+}$	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$	$Zn^{2+}$	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
$Cr^{3+}$	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$	$Ni^{2+}$	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
$Fe^{3+}$	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$	$Cu^{2+}$	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
$Mn^{3+}$	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-20}$	$Co^{3+}$	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
$Ca^{2+}$	Серин	$K_1 \sim 0,32$	$Fe^{3+}$	Глицил-глицин	$K_1 = 8,7 \cdot 10^{-2}$
$Fe^{2+}$	Серин	$K_1 = 10^{-7}$	$Mg^{2+}$	Глицил-глицин	$K_1 = 5,75 \cdot 10^{-2}$
$Co^{2+}$	Серин	$K_1 = 10^{-8}$	$Ca^{2+}$	Глицил-глицин	$K_1 = 7,08 \cdot 10^{-3}$
$Cu^{2+}$	Серин	$K_{1-2} = 2,83 \cdot 10^{-15}$	$Mn^{2+}$	Глицил-глицин	$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^{-6}$
$Mg^{2+}$	Пролин	$K > 10^{-4}$	$Co^{2+}$	Глицил-глицин	$K_{1-2} = 2,19 \cdot 10^{-12}$
$Mn^{2+}$	Пролин	$K_{1-2} = 3,16 \cdot 10^{-6}$	$Cu^{2+}$	Глицил-глицин	$K_{1-2} = 2,69 \cdot 10^{-7}$
$Fe^{2+}$	Пролин	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-9}$	$Zn^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} = 10^{-4}$
$Co^{2+}$	Пролин	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$	$Mg^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} \sim 3,2 \cdot 10^{-5}$
$Cu^{2+}$	Пролин	$K_{1-2} = 1,58 \cdot 10^{-17}$	$Mn^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} = 3,16 \cdot 10^{-19}$
$Zn^{2+}$	Пролин	$K_{1-2} = 6,31 \cdot 10^{-11}$	$Fe^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} = 7,41 \cdot 10^{-9}$
$Mn^{2+}$	Лизин	$K_1 = 10^{-2}$	$Co^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} = 2,51 \cdot 10^{-11}$
$Fe^{2+}$	Лизин	$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-5}$	$Ni^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-15}$
$Co^{2+}$	Лизин	$K_{1-2} = 1,68 \cdot 10^{-7}$	$Cu^{2+}$	Аспаргин	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-9}$
$Ni^{2+}$	Лизин	$K_{1-2} = 1,58 \cdot 10^{-9}$	$Zn^{2+}$	Гли-Гли-Гли	$K_1 = 3,89 \cdot 10^{-2}$
$Cu^{2+}$	Лизин	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-14}$	$Mn^{2+}$	Гли-Гли-Гли	$K_{1-2} = 2,57 \cdot 10^{-6}$
$Zn^{2+}$	Лизин	$K_{1-2} = 2,51 \cdot 10^{-8}$	$Co^{2+}$	Гли-Гли-Гли	$K_{1-2} = 2,75 \cdot 10^{-11}$
$Mn^{2+}$	Гистидин	$K_{1-2} = 1,82 \cdot 10^{-8}$	$Cu^{2+}$	Гли-Гли-Гли	$K_{1-2} = 4,79 \cdot 10^{-7}$
$Fe^{2+}$	Гистидин	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$	$Zn^{2+}$		
$Co^{2+}$	Гистидин	$K_{1-2} = 1,38 \cdot 10^{-14}$	$Ni^{2+}$	Гистидин	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-16}$



## 8. Изменения содержания воды в организме в зависимости от возраста

Возраст	Доля жидкости в массе тела, %
Недоношенный новорожденный	80
3 месяца	70
6 месяца	60
1-2 года	59
11-16 лет	58
Взрослый	58-60
Взрослый с ожирением	40-50
Худощавый взрослый	70-75

## 9. Распределение воды в организме в зависимости от пола

Водные секторы	% от массы тела	
	Мужчины	Женщины
Общая вода организма	60	50
Внутриклеточная	40	30
Внеклеточная	20	20
Интерстициальная	15	15
Жидкость плазмы	4-5	4-5
Объем циркулирующей крови	7,0	6,5

## 10. Основные элементы жидкостных компартментов организма

Компартмент	Na <sup>+</sup> (мэкв/л)	K <sup>+</sup> (мэкв/л)	Cl <sup>-</sup> (мэкв/л)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (мэкв/л)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (мэкв/л)
Внутрисосудистый (плазма)	142	4,5	104	24	2
Интерстициальный	145	4,4	117	27	2,3
Внутриклеточный (клетки скелетной мышцы)	12	150	4	12	4,0
Трансцеллюлярный					
Желудочный сок	60	7	100	0	—
Панкреатический сок	130	7	60	100	—
Пот	45	5	58	0	—



### 11. Вещества определяющие осмоляльность плазмы

<b>Осмотически актив- ные вещества</b>	<b>Осмоляльность (мОсм/кг H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Осмотическое давле- ние (мм рт. ст.)</b>
Натрий	280	5404
Азот мочевины	4	79
Глюкоза	6	116
Белок	1,2	23
Всего	291,2	5620



## 12. Наиболее часто используемые кристаллоидные растворы

Раствор	осмо- лярность ммоль/л	Na+ ммоль /л	K+ ммоль /л	Ca <sup>2+</sup> ммоль /л	Mg <sup>2+</sup> ммоль /л	Cl- ммоль /л	HCO <sub>3</sub> - ммоль /л	Лактат ммоль /л	ацетат ммоль/л	малат ммоль /л	глю- конат ммоль /л	глю- коза г/л	Избыток оснований BE pot ммоль/л
Стерофун- дин изото- нический	304,0	140,0	4,0	2,5	1,0	127,0	-	-	24,0	5,0	-	-	-
Стерофун- дин Г-5	576,0	140,0	4,0	2,5	1,0	141,0	-	-	-	10,0	-	50,0	-
Нормофун- дин Г-5	530,0	100,0	18,0	2,0	3,0	90,0	-	-	38,0	-	-	50,0	-
Плазмалит - 148	296,0	140,0	5,0	-	3,0	98,0	-	-	27,0	-	23,0	-	26,0
Ионостерил	291,0	137,0	4,0	1,7	1,2	110,0	-	-	36,8	-	-	-	13,0
S.NaCl 0,9%	309,0	154,0	-	-	-	154,0	-	-	-	-	-	-	-
Рингер	309,0	147,0	4,0	2,2	1,0	156,0	-	-	-	-	-	-	-24,0
Рингер лактат	276,0	130,0	5,0	1,0	1,0	112,0	-	27,0	-	-	-	-	3,0
Ацесоль	244,0	109,0	13,0	-	-	99,0	-	-	23,0	-	-	-	-1,0
Хлосоль	294,0	124,0	23,0	-	-	105,0	-	-	42,0	-	-	-	18,0
Дисоль	252,0	126,0	-	-	-	103,0	-	-	23,0	-	-	-	-1,0



## Оглавление

Предисловие	3
Модуль курса общей химии «Учение о растворах. Протолитические и гетерогенные равновесия»	4
Темы занятий модуля для студентов лечебного и педиатрического факультета	6
Темы занятий модуля для студентов стоматологического факультета	6
Темы занятий модуля для студентов медико-профилактического факультета	7
Темы занятий модуля для студентов фармацевтического факультета	7
Литература	8
Введение	9
Тема: Вода как универсальный биорастворитель. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов	
Краткая теоретическая часть	12
Типовые упражнения и задачи с решениями	28
Обучающие тесты	37
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	39
УИРС. Осмос	41
Тема: Протолитические равновесия. Водородный показатель. Колориметрическое определение рН.	
Краткая теоретическая часть	43
Типовые упражнения и задачи с решениями	61
Обучающие тесты	68
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	70
УИРС. Определение рН растворов	71
Тема: Протолитические равновесия. Теории кислот и оснований. Гидролиз	
Краткая теоретическая часть	74
Типовые упражнения и задачи с решениями	81
Обучающие тесты	85
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	88
УИРС. Гидролиз солей	89
Тема: Протолитические равновесия. Буферные растворы.	
Краткая теоретическая часть	92
Типовые упражнения и задачи с решениями	95
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	98
УИРС. Буферные системы. Буферные системы организма	99
Тема: Протолитические равновесия. Буферные системы организма	
Краткая теоретическая часть	103
Типовые упражнения и задачи с решениями	111
Обучающие тесты	113



Задачи и упражнения для самостоятельного решения	116
УИРС. Определение буферной емкости сыворотки крови	116
Тема: Гетерогенные процессы и равновесия	
Краткая теоретическая часть	117
Типовые упражнения и задачи с решениями	123
Обучающие тесты	128
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	131
УИРС. Гетерогенные равновесия	131
Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю для студентов лечебного и педиатрического факультетов	134
Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю для студентов стоматологического и медико-профилактического факультетов	136
Экзаменационные вопросы (лечебный, педиатрический факультеты)	138
Экзаменационные вопросы (стоматологический факультет)	140
Экзаменационные вопросы (медико-профилактический факультет)	142
Тематика рефератов	144
Приложение	146



