

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ О.О.БОГОМОЛЬЦЯ

Кафедра медичної та загальної хімії

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ ПО ВИВЧЕННЮ КУРСУ
“МЕДИЧНОЇ ХІМІЇ”**

Модуль 2

“Рівноваги в біологічних системах на межі поділу фаз”

видання друге
(виправлене та доповнене)

КИЇВ 2021

Укладачі: Валентина Олександрівна Калібабчук, д.х.н., професор
Ірина Анатоліївна Одарич, асистент
Олена Олегівна Костирко, к.х.н., доцент

ЗАТВЕРДЖЕНО

на засіданні циклової методичної
комісії з фізико-хімічних дисциплін НМУ
протокол № 1 від 27.08.2021р.

ЗМІСТ

Змістовий модуль 3. Термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу процесів та електрохімічні явища в біологічних системах

1. Теплові ефекти хімічних реакцій в розчинах. Направленість процесів..... 4
2. Кінетика біохімічних реакцій..... 13
3. Хімічна рівновага. Добуток розчинності..... 19
4. Визначення окисно-відновного потенціалу..... 28

Змістовий модуль 4. Фізико-хімія поверхневих явищ. Ліофобні та ліофільні дисперсні системи

5. Сорбція біологічно-активних речовин. Іонний обмін. Хроматографія..... 39
6. Одержання, очистка та властивості колоїдних розчинів..... 48
7. Коагуляція колоїдних розчинів. Властивості розчинів біополімерів..... 56

1. Теплові ефекти хімічних реакцій в розчинах. Направленість процесів.

Основні термодинамічні величини

Параметр	Позначення, одиниця виміру	Змісто́ве значення
Внутрішня енергія	U , Дж, кДж	Повна енергія системи, що включає всі види енергії руху та взаємодії складових структурних одиниць (молекул, атомів, ядер, електронів), за виключенням кінетичної енергії системи як цілого та її потенціальної енергії в полі зовнішніх сил. Внутрішня енергія є функцією стану. Абсолютну величину U неможливо визначити навіть для найпростіших систем, однак в цьому немає необхідності, оскільки як в теорії, так і на практиці використовують зміну цієї величини $\Delta U = U_2 - U_1$ при переході системи зі стану 1 в стан 2.
Теплота	Q , Дж, кДж, кал, ккал	Мікроскопічна форма передачі енергії через хаотичні зіткнення між частинками, в результаті яких відбувається зміна кінетичної енергії частинок і вирівнюється температура. Енергія переходить від більш нагрітих частин системи до менш нагрітих (або від більш нагрітої системи до менш нагрітої). Якщо система віддає теплоту (<i>екзотермічний процес</i>), то Q вважається від'ємною величиною ($Q < 0$), а якщо одержує (<i>ендотермічний процес</i>), то Q є додатною величиною ($Q > 0$).
Робота	A , Дж, кДж	Макроскопічна форма передачі енергії від впорядкованого поступально рухомого потоку великої кількості частинок системи до частинок зовнішнього середовища зі створенням в ньому аналогічного потоку. Якщо система виконує роботу над зовнішнім середовищем, то A вважається додатною величиною, а якщо зовнішнє середовище виконує роботу над системою, то A вважається від'ємною величиною.

		<p>Як один з видів роботи в термодинаміці розглядається механічна робота розширення (стиснення) системи, що дорівнює</p> $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$ <p>Система виконує роботу розширення ($A > 0$), зовнішнє середовище виконує над системою роботу стиснення ($A < 0$).</p>
Ентальпія	<p>H, Дж, кДж;</p> $H = U + pV$ $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$	<p>Функція стану, що характеризує енергетичний стан системи в ізобарних умовах. Фізичний зміст ентальпії можна визначити як енергію розширеної системи, або як внутрішню енергію з урахуванням роботи, яку необхідно витратити, щоб система в умовах певного тиску зайняла певний об'єм.</p>
Тепловий ефект хімічної реакції	<p>Q, кДж або кДж/моль, кал або ккал/моль</p> <p>тепловий ефект ізохорного процесу ($V = const$): $Q_V = \Delta U$</p> <p>тепловий ефект ізобарного процесу ($p = const$): $Q_P = \Delta H$</p>	<p>Кількість теплоти, що виділяється або поглинається в результаті здійснення хімічного процесу в термомеханічній системі при постійному тиску або об'ємі ($p = const$ або $V = const$) та рівності температур вихідних речовин та продуктів. Тепловий ефект може бути віднесений до всієї реакції (вимірюється в кДж) або до 1 моль будь-якого i-го учасника реакції (вимірюється в кДж/моль i-тої речовини).</p>
Стандартна ентальпія реакції	<p>ΔH_{298}^0, кДж або кДж/моль</p>	<p>Тепловий ефект ізобарно-ізотермічного процесу, віднесений до <i>стандартних термодинамічних умов</i>: $p = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$, що означає індекс «0» праворуч зверху; $T = 298,15 \text{ K}$, що вказує індекс «298» праворуч знизу. Знак Δ показує, що мова йде про зміну ентальпії в результаті реакції, але для короткості формулювань слово «зміна» випускається.</p>
Стандартна ентальпія утворення речовини	<p>$\Delta H_{утв., 298}^0$ (реч., агр. стан), кДж/моль</p>	<p>Тепловий ефект (стандартна ентальпія ΔH_{298}^0) реакції утворення 1 моль даної складної речовини з відповідної кількості простих речовин, що знаходяться в стандартних умовах. Стандартна ентальпія утворення будь-</p>

		якої простої речовини в її найбільш термодинамічно стійкому агрегатному та алотропному стані дорівнює 0.
Стандартна ентальпія згоряння речовини	$\Delta H_{\text{зг.298}}^0$ (реч., агр. стан), кДж/моль	Тепловий ефект (стандартна ентальпія ΔH_{298}^0) реакції окиснення 1 моль речовини киснем з утворенням вищих оксидів в стандартних умовах. За визначенням, стандартна ентальпія згоряння кисню, води, оксиду карбону (IV) та інших вищих оксидів дорівнює 0, оскільки вони не окиснюються киснем.
Ентропія	S , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ або $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; $\Delta S = S_2 - S_1$ для ізотермічних процесів $\Delta S = \frac{Q}{T}$	Термодинамічна функція, фізичний зміст якої можна визначити як міру молекулярного хаосу, неупорядкованості системи. Ентропія є функцією стану, її зміна (ΔS) залежить лише від початкового та кінцевого стану системи. Поняття ентропії введено в термодинаміку для визначення міри необоротного розсіювання енергії, міри відхилення реального процесу від ідеального. Значення ентропії неможливо виміряти, можна лише розрахувати.
Стандартна ентропія речовини	S_{298}^0 , Дж/(К · моль)	Ентропія 1 моль речовини при стандартних умовах.
Зв'язана енергія	TS $T\Delta S$	Величина TS показує, яка частина внутрішньої енергії системи може бути перетворена виключно на теплоту. Величина $T\Delta S$ показує, яка частина енергії під час зміни внутрішньої енергії перетворюється виключно на теплоту (віддається чи одержується системою залежно від знака ΔS).
Вільна енергія Гіббса	G , Дж, кДж, $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Узагальнена термодинамічна функція стану системи, що враховує енергетику та неупорядкованість системи в ізобарно-ізотермічних умовах ($p, T = \text{const}$). Інша назва – ізобарно-ізотермічний потенціал. Вільна енергія Гіббса показує, яка частина ΔH перетворюється на роботу.

Стандартна вільна енергія Гіббса речовини	$\Delta G_{\text{утв.298}}^0$ (реч., агр. стан) кДж/моль	Стандартна енергія Гіббса утворення 1 моль даної сполуки з простих речовин в стандартних термодинамічних умовах.
Вільна енергія Гельмгольца	F , Дж, кДж, $F = U - TS$ $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$	Узагальнена термодинамічна функція стану системи, що враховує енергетику та неупорядкованість системи в ізохорно-ізотермічних умовах ($V, T = \text{const}$). Інша назва – ізохорно-ізотермічний потенціал. Вільна енергія Гельмгольца показує, яка частина ΔU перетворюється на роботу.
Калорійність харчових продуктів	кДж/г або ккал/г	Величина теплоти згоряння продукту, взята з протилежним знаком та приведена до одиниці маси.

Закони термодинаміки

Перший закон термодинаміки.

Енергія не виникає і не зникає, а тільки може переходити з однієї форми в іншу (в тому числі, теплоту і роботу), кількісно не змінюючись.

Теплота, підведена до закритої системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи та на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил довкілля.

$$Q = \Delta U + A$$

Другий закон термодинаміки.

В ізольованих системах самодовільно перебігають такі процеси, при яких ентропія зростає.

$$\Delta S > 0$$

Третій закон термодинаміки.

Ентропія чистого ідеального кристалу при абсолютному нулі дорівнює нулю.

Критерії направленості самодовільного процесу в закритій системі

Реальні процеси проводяться, як правило, в закритих системах в ізобарно-ізотермічних ($p, T = const$) або ізохорно-ізотермічних ($V, T = const$) умовах. Критерієм направленості самодовільного процесу в даних випадках є знак зміни енергії Гіббса ΔG (у випадку ізобарно-ізотермічних процесів) або енергії Гельмгольца ΔF (у випадку ізохорно-ізотермічних процесів)

$\Delta G = 0$ ($G = G_{min}$) при $p, T = const$ або $\Delta F = 0$ ($F = F_{min}$) при $V, T = const$	система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.
$\Delta G < 0$ ($G \rightarrow G_{min}$) при $p, T = const$ або $\Delta F < 0$ ($F \rightarrow F_{min}$) при $V, T = const$	процес самодовільно відбувається в прямому напрямку, тобто термодинамічно можливий
$\Delta G > 0$ ($G \rightarrow G_{max}$) при $p, T = const$ або $\Delta F > 0$ ($F \rightarrow F_{max}$) при $V, T = const$	самодовільно відбувається лише зворотний процес, прямий процес термодинамічно неможливий.

Аналіз рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ показує, що знак та величина ΔG , а отже, термодинамічна можливість самодовільного перебігу реакції залежать від двох факторів: ентальпійного (енергетичного) ΔH та ентропійного $T\Delta S$. З одного боку система прагне прийти до мінімального рівня енергії, виділивши частину її у зовнішнє середовище у вигляді теплоти або роботи ($\Delta H < 0$). З іншого боку, система прагне зайняти найбільш ймовірний стан, що характеризується максимумом молекулярного хаосу, тобто максимумом ентропії ($\Delta S > 0$). Можливі варіанти:

$\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$	В даному випадку $\Delta G < 0$ при будь-яких значеннях температури, процес термодинамічно можливий при будь-якій температурі;
$\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$	В даному випадку $\Delta G < 0$ якщо $ \Delta H > T\Delta S $, реакція термодинамічно можлива при порівняно низькотемпературному режимі.
$\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$	В даному випадку $\Delta G < 0$ якщо $ \Delta H < T\Delta S $, реакція термодинамічно можлива при порівняно високотемпературному режимі.
$\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$	Обидва фактори діють в несприятливому напрямку, реакція термодинамічно неможлива за будь-яких значень температури.

Закон Гесса та наслідки з нього

Закон Гесса: Тепловий ефект реакції не залежить від шляху перебігу реакції, а визначається тільки видом та станом вихідних речовин та продуктів

Наслідки з закону Гесса.

Відповідно закону Гесса можна обчислити тепловий ефект реакції з використанням теплот (ентальпій) утворення або згоряння речовин, не виконуючи експеримент.

1. Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком.

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{зв.}}$$

2. Тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот (ентальпій) утворення продуктів мінус сума теплот (ентальпій) утворення реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів, тобто:

$$\Delta H = \sum_i n_i (\Delta H_i)_{\text{утв.}}^{\text{прод.}} - \sum_j n_j (\Delta H_j)_{\text{утв.}}^{\text{реаг.}}$$

3. Тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот (ентальпій) згоряння реагентів мінус сума теплот (ентальпій) згоряння продуктів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів, тобто:

$$\Delta H = \sum_i n_i (\Delta H_i)_{\text{зг.}}^{\text{реаг.}} - \sum_j n_j (\Delta H_j)_{\text{зг.}}^{\text{прод.}}$$

Приклади розв'язання задач

Приклад 1

Розрахувати калорійність 250г сметани, склад якої: 25% жирів, 2,7% вуглеводів та 2,6% білків, якщо їх теплоти (ентальпії) згоряння дорівнюють відповідно $-39,9$ кДж/г, -17 кДж/г, -17 кДж/г.

Дано:

$$\Delta H_{\text{зг.}}(\text{в.}) = -17 \text{ кДж/г}$$

$$\Delta H_{\text{зг.}}(\text{б.}) = -17 \text{ кДж/г}$$

$$\Delta H_{\text{зг.}}(\text{ж.}) = -39,9 \text{ кДж/г}$$

$$\omega(\text{в.}) = 2,7\% = 0,027$$

$$\omega(\text{б.}) = 2,6\% = 0,026$$

$$\omega(\text{ж.}) = 25\% = 0,25$$

$$m(\text{см.}) = 250\text{г}$$

Знайти:

калорійність 250 г сметани

Розв'язок:

Розрахувати теплоту згоряння сметани в перерахунку на 1 г продукту з урахуванням теплот (ентальпій) згоряння та масових часток білків, жирів та вуглеводів:

$$\Delta H_{\text{зг.}}(\text{см.}) = \sum \omega(x) \cdot \Delta H_{\text{зг.}}(x)$$

$$\Delta H_{зг}(\text{см.}) = 0,027 \cdot (-17 \text{ кДж/г}) + 0,026 \cdot (-17 \text{ кДж/г}) + 0,25 \cdot (-39,9 \text{ кДж/г}) =$$

$$= -10,876 \text{ кДж/г}$$

Калорійністю харчових продуктів називають величину теплоти згорання, взяту з протилежним знаком та приведену до одиниці маси.

Отже, калорійність сметани в перерахунку на 1г продукту дорівнює $10,876 \text{ кДж/г}$, а калорійність 250 г сметани:

$$250\text{г} \cdot 10,876 \text{ кДж/г} = 2719\text{кДж} = 650\text{ккал}$$

Відповідь: калорійність 250 г сметани дорівнює 2719 кДж (або 650 ккал).

Приклад 2

Вівсяна крупа містить 5,8% жирів, 65,4% вуглеводів та 11,8% білків. Розрахувати масу вівсяної крупи, що є еквівалентною до втрати енергії через потовиділення 720 г води, якщо ентальпія випаровування води 41 кДж/моль , а теплоти (ентальпії) згорання білків жирів та вуглеводів дорівнюють відповідно $-39,9 \text{ кДж/г}$, -17 кДж/г , -17 кДж/г .

Дано:

$$\Delta H_{зг}(\text{в.}) = -17 \text{ кДж/г}$$

$$\Delta H_{зг}(\text{б.}) = -17 \text{ кДж/г}$$

$$\Delta H_{зг}(\text{ж.}) = -39,9 \text{ кДж/г}$$

$$\omega(\text{в.}) = 65,4\% = 0,654$$

$$\omega(\text{б.}) = 11,8\% = 0,118$$

$$\omega(\text{ж.}) = 5,8\% = 0,058$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 720\text{г}$$

$$\Delta H_{\text{вип.}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 41 \text{ кДж/моль}$$

Знайти:

$$m(\text{вівс. кр.}) - ?$$

Розв'язок:

- 1) Потовиділення охолоджує тіло, оскільки для випаровування води потрібна енергія. Випаровування води відбувається при постійному тиску, тому можна прирівняти ентальпію випаровування води до кількості теплоти, яку необхідно виділити:

$$Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H_{\text{вип.}}^0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot \Delta H_{\text{вип.}}^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$Q = \frac{720\text{г}}{18 \text{ г/моль}} \cdot 41 \text{ кДж/моль} = 1640\text{кДж}$$

- 2) Розрахувати теплоту (ентальпію) згорання вівсяної крупи з урахуванням теплот (ентальпій) згорання та масових часток білків, жирів і вуглеводів в перерахунку на 1 г продукту:

$$\Delta H_{\text{зг.}}(\text{вівс.кр.}) = \sum \omega(x) \cdot \Delta H_{\text{зг.}}(x)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{зг.}}(\text{вівс.кр.}) &= 0,654 \cdot (-17 \text{ кДж/г}) + 0,118 \cdot (-17 \text{ кДж/г}) + 0,058 \cdot (-39,9 \text{ кДж/г}) = \\ &= -13,182 \text{ кДж/г} \end{aligned}$$

Отже, калорійність вівсяної крупи в перерахунку на 1г продукту дорівнює 13,182 кДж/г, а маса крупи, що є еквівалентною до втрати 1640кДж теплоти:

$$m(\text{вівс.кр.}) = \frac{1640 \text{ кДж}}{13,182 \text{ кДж/г}} = 124,4 \text{ г}$$

Відповідь: $m(\text{вівс.кр.}) = 124,4 \text{ г}$

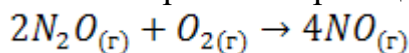
Приклад 3

Визначити можливість окиснення оксиду нітрогену (I), що використовується в медицині для інгаляційної анестезії, киснем повітря до токсичного оксиду нітрогену (II) при стандартних умовах. Обчислити ентальпію та ентропію реакції при стандартних умовах, оцінити внески ентальпійного та ентропійного факторів. Для розрахунків використати значення стандартних термодинамічних величин (див. додаток1).

Дано: с.у.
Знайти:
 $\Delta S_{298}^0 - ?$
 $\Delta H_{298}^0 - ?$
 $\Delta G_{298}^0 - ?$

Розв'язок:

Записати рівняння реакції:



Виписати довідникові дані:

$$S_{298}^0(N_2O_{(г)}) = 220,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(O_{2(г)}) = 205,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(NO_{(г)}) = 210,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta H_{\text{утв.}298}^0(N_2O_{(г)}) = 81,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{утв.}298}^0(NO_{(г)}) = 91,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{\text{утв.}298}^0(N_2O_{(г)}) = 103,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{\text{утв.}298}^0(NO_{(г)}) = 87,6 \text{ кДж/моль}$$

- 1) *Стандартна ентропія* (зміна ентропії процесу, що протікає в стандартних термодинамічних умовах) хімічної реакції визначається різницею сум стандартних ентропій стехіометричної кількості продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_i n_i (S_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum_j n_j (S_{298}^0)_{\text{реак.}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 4 \cdot S_{298}^0(NO_{(г)}) - [2 \cdot S_{298}^0(N_2O_{(г)}) + S_{298}^0(O_{2(г)})]$$

$$\Delta S_{298}^0 = 4 \text{ моль} \cdot 210,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - \left[2 \text{ моль} \cdot 220,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 1 \text{ моль} \cdot 205,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] = 198 \text{ Дж/К}$$

- 2) *Стандартну ентальпію* (зміну ентальпії процесу, що відбувається в стандартних термодинамічних умовах) реакції відповідно до першого наслідку з закону Гесса можна визначити як алгебраїчну різницю сум ентальпій утворення стехіометричних кількостей продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta H_{298}^0 = 4 \cdot \Delta H_{\text{утв.298}}^0(\text{NO}_{(\text{г})}) - [2 \cdot \Delta H_{\text{утв.298}}^0(\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}) + \Delta H_{\text{утв.298}}^0(\text{O}_{2(\text{г})})]$$

$$\Delta H_{298}^0 = 4 \text{ моль} \cdot 91,3 \text{ кДж/моль} - [2 \text{ моль} \cdot 81,6 \text{ кДж/моль} + 0] = 202 \text{ кДж}$$

- 3) *Стандартну вільну енергію Гіббса* (зміну енергії Гіббса процесу, що відбувається в стандартних термодинамічних умовах) реакції, що є критерієм самодовільного перебігу процесів, на даному етапі можна обчислити двома шляхами:

- I З використанням попередньо обчислених значень ΔH_{298}^0 та ΔS_{298}^0

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

$$\Delta G_{298}^0 = 202 \cdot 10^3 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 198 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 142996 \text{ Дж/моль} \cong 143 \text{ кДж/моль}$$

- II З використанням довідникових значень стандартних енергій Гіббса утворення речовин. Енергія Гіббса реакції дорівнює алгебраїчній сумі енергій Гіббса утворення стехіометричних кількостей продуктів мінус алгебраїчна сума енергій Гіббса утворення стехіометричних кількостей реагентів:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i n_i (G_{298}^0(i))_{\text{утв.}}^{\text{прод.}} - \sum_j n_j (G_{298}^0(j))_{\text{утв.}}^{\text{реag.}}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 4 \cdot \Delta G_{\text{утв.298}}^0(\text{NO}_{(\text{г})}) - [2 \cdot \Delta G_{\text{утв.298}}^0(\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}) + \Delta G_{\text{утв.298}}^0(\text{O}_{2(\text{г})})]$$

$$\Delta G_{298}^0 = 4 \text{ моль} \cdot 87,6 \text{ кДж/моль} - [2 \text{ моль} \cdot 103,7 \text{ кДж/моль} + 0] = 143 \text{ кДж}$$

Відповідь: $\Delta S_{298}^0 = 198 \text{ Дж/К}$
 $\Delta H_{298}^0 = 202 \text{ кДж}$
 $\Delta G_{298}^0 = 143 \text{ кДж}$

$\Delta S > 0$, ентропійний фактор сприяє самодовільному перебігу реакції;
 $\Delta H > 0$, ентальпійний фактор забороняє самодовільний перебіг реакції;
оскільки $\Delta G > 0$, то окиснення N_2O до NO при стандартних умовах неможливе.

2. Кінетика біохімічних реакцій

Основні кінетичні величини

Параметр	Позначення, одиниця виміру	Змісто́ве значення
Середня швидкість реакції	v , моль/(л·с) для реакції $A + B \rightarrow AB$: $v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau}$ або $v = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta \tau}$	Зміна концентрації реагента або продукта за одиницю часу. За швидкістю реакції можна слідкувати за витрачанням одного з реагентів (А або В), або за накопиченням продукту (АВ). Під час реакції концентрації реагентів постійно зменшуються, відповідно змінюється і швидкість хімічного перетворення.
Істинна швидкість реакції	$v = -\frac{dc_A}{d\tau}$ або $v = \frac{dc_{AB}}{d\tau}$	Характеризує швидкість реакції в даний момент часу ($\Delta\tau \rightarrow 0$).
Кінетичне рівняння	для гомогенної реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$: $v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m$	Виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Кінетичне рівняння є математичним вираженням <u>закону діючих мас</u> для кінетики: <i>при сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку молярних концентрацій реагентів.</i>
Порядок реакції за речовиною	в кінетичному рівнянні $v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m$ n – порядок реакції за речовиною А, m – порядок реакції за речовиною В	Показник степеня, в якому входить концентрація реагенту в кінетичне рівняння. Для простих реакцій порядок реакції - цілочислова величина, що співпадає з молекулярністю реакції. Для складних реакцій порядки можна визначити лише експериментально. Причому вони можуть мати як цілочислові, так і дробові, і навіть нульове значення.
Загальний порядок реакції	$n+m$	Сума порядків реакції за всіма реагентами.

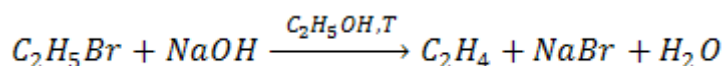
Період напівперетворення	$\tau_{1/2}$, с, хв, год, доба	Час, за який концентрація реагуючої речовини зменшується вдвічі ($c = c_0/2$)
Константа швидкості реакції	<p>k, порядок реакції розмірність k</p> <p>0-й $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$</p> <p>1-й с^{-1}</p> <p>2-й $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$</p> <p>3-й $\frac{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}{\text{л}^2}$</p>	Індивідуальна характеристика реакції, чисельно дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагентів, рівних 1 моль/л. Одиниці вимірювання залежать від порядку реакції.
Кінетичне рівняння першого порядку	<p>диференціальна форма: $-\frac{dc}{dt} = kc$ інтегральна форма: $\ln c = \ln c_0 - kt$, звідки: $c = c_0 \cdot e^{-kt}$, $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$ або $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$</p> <p>перехід від натурального до десяткового логарифму дає: $k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_0}{c}$</p> <p>та $k = \frac{2,3 \cdot \lg 2}{\tau_{1/2}}$</p>	Інтегральна форма рівняння виражає лінійну залежність змінних $\ln c$ та t . k – константа швидкості реакції 1-го порядку; c_0 – концентрація вихідної речовини в початковий момент часу; c – концентрація речовини в момент часу t ; t – час, що пройшов від початку реакції.
Правило Вант-Гоффа	$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ $k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ <p>де v_2 та v_1 – швидкості реакції при температурі T_2 і T_1 відповідно; k_2 та k_1 – константи швидкості реакції при температурі T_2 і T_1.</p>	При збільшенні температури на кожні 10 градусів швидкість хімічної реакції зростає в 2-4 рази.

Енергія активації	E_a , кДж/моль	Мінімальна надлишкова енергія взаємодіючих частинок, достатня для того, щоб ці частинки вступили в хімічну реакцію.
Рівняння Арреніуса	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ або $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$	Встановлює зв'язок між константою швидкості реакції, енергією активації та температурою. Величина А, що входить до рівняння – «константа Арреніуса» або «передекспонента» визначається для кожної конкретної реакції та має ту ж розмірність, що й константа швидкості k.

Приклади розв'язання задач

Приклад 1

Обчислити середню швидкість реакції (в моль/(л·с)) дегідрогенгалогенування бромметану в лужному спиртовому розчині, якщо після 1 хвилини кип'ятіння розчину концентрація бромметану дорівнювала 0,1 моль/л, а через 20 хвилин – 0,075 моль/л.



Дано:

$$c_1(C_2H_5Br) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c_2(C_2H_5Br) = 0,075 \text{ моль/л}$$

$$t_1 = 1 \text{ хв} = 60 \text{ с}$$

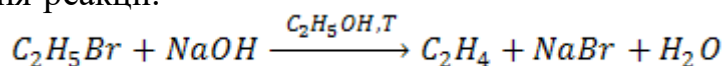
$$t_2 = 20 \text{ хв} = 1200 \text{ с}$$

Знайти:

$$v - ?$$

Розв'язок:

Написати рівняння реакції:



Швидкість реакції визначається як зміна концентрації речовини, що бере в ній участь, віднесена до проміжку часу, за який відбулась ця зміна:

$$v = -\frac{c_2(C_2H_5Br) - c_1(C_2H_5Br)}{t_2 - t_1} = -\frac{0,075 \frac{\text{моль}}{\text{л}} - 0,1 \text{ моль/л}}{1200 \text{ с} - 60 \text{ с}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Відповідь: $v = 2,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$

Приклад 2

Реакція $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ має третій порядок. Як зміниться швидкість утворення NO_2 якщо а) тиск в системі збільшити в три рази; б) концентрацію NO_2 зменшити в 4 рази; в) концентрацію NO зменшити в 4 рази.

Розв'язок:

За законом діючих мас швидкість даної реакції пропорційна добутку молярної концентрації NO , піднесений до другого степеня, та молярної концентрації O_2 :

$$v = k \cdot c^2(NO) \cdot c(O_2)$$

а) Змінювати концентрації реагуючих речовин можна за рахунок тиску в посудині. З рівняння Клапейрона-Менделєєва витікає, що молярна концентрація кожного газу прямо пропорційна тиску:

$$pV = nRT \implies c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

При збільшенні тиску в три рази концентрація кожного газу – і NO , і O_2 – зросте в три рази:

$$c_2(NO) = 3c_1(NO), \quad c_2(O_2) = 3c_1(O_2),$$

а швидкість реакції визначається їх добутком, тому вона зросте в 27 разів:

$$v_1 = k \cdot c_1^2(NO) \cdot c_1(O_2),$$

$$v_2 = k \cdot c_2^2(NO) \cdot c_2(O_2) = k \cdot (3c_1(NO))^2 \cdot 3c_1(O_2) = 27v_1$$

б) Швидкість реакції не залежить від концентрації продуктів, в даному випадку NO_2 (швидкість прямої реакції визначається тільки лівою частиною рівняння), тому вона не зміниться при зменшенні концентрації NO_2 в 4 рази.

в) Швидкість реакції зменшиться в 16 разів:

$$c_2(NO) = \frac{c_1(NO)}{4}$$

$$v_2 = k \cdot c_2^2(NO) \cdot c(O_2) = k \cdot \left(\frac{c_1(NO)}{4}\right)^2 \cdot c(O_2) = \frac{v_1}{16}$$

Відповідь: а) збільшиться в 27 разів;

б) не зміниться;

в) зменшиться в 16 разів.

Приклад 3

Реакція $A + B \rightarrow AB$ є бімолекулярною. Вихідні концентрації речовин такі:

$c_0(A) = 2,5$ моль/л, $c_0(B) = 1,5$ моль/л. Константа швидкості реакції $k = 0,8$ л/(моль · с). Обчислити а) початкову швидкість реакції; б)

концентрацію речовини А та швидкість реакції до моменту, коли концентрація речовини В буде рівною 0,5 моль/л.

Дано:

$$c_0(A) = 2,5 \text{ моль/л}$$

$$c_0(B) = 1,5 \text{ моль/л}$$

Знайти:

$$c(A) - ?$$

$$v - ?$$

$$c(B) = 1,5 \text{ моль/л}$$

$$k = 0,8 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

Розв'язок:

а) Швидкість бімолекулярної реакції $A + B \rightarrow AB$ прямо пропорційна концентраціям речовин А і В, кінетичне рівняння має вигляд:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B),$$

отже початкова швидкість реакції дорівнює

$$v_0 = k \cdot c_0(A) \cdot c_0(B) = 0,8 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \cdot 2,5 \text{ моль/л} \cdot 1,5 \text{ моль/л} = 3 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

б) На момент, коли концентрація речовини В дорівнювала 0,5 моль/л, зміна концентрації речовини В складала:

$$\Delta c(B) = c_0(B) - c(B) = 1,5 \text{ моль/л} - 0,5 \text{ моль/л} = 1 \text{ моль/л}.$$

За рівнянням реакції 1 моль речовини В реагує з 1 моль речовини А, отже зміна концентрації речовини А на даний момент реакції складає 1 моль/л, а концентрація речовини А дорівнює:

$$c(A) = c_0(A) - \Delta c(A) = 2,5 \text{ моль/л} - 1 \text{ моль/л} = 1,5 \text{ моль/л},$$

а швидкість реакції в цей момент дорівнює:

$$v = 0,8 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \cdot 1,5 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ моль/л} = 0,6 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Відповідь: а) $v_0 = 3 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$;

б) $c(A) = 1,5 \text{ моль/л}$, $v = 0,6 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$

Приклад 4

В скільки разів збільшиться константа швидкості хімічної реакції при підвищенні температури на 50°C, якщо $\gamma = 4$?

Дано: $\gamma = 4$
 $\Delta t = 50^\circ\text{C}$

Знайти:
 $\frac{k_2}{k_1} - ?$

Розв'язок:

Зміна константи швидкості реакції при збільшенні температури визначається за правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 4^{\frac{50}{10}} = 4^5 = 1024$$

Відповідь: константа швидкості зросте в 1024 рази.

Приклад 5

На скільки градусів слід підвищити температуру, щоб швидкість реакції зросла в 32 рази ($\gamma = 2$)?

Дано: $\gamma = 2$

Знайти:
 $\Delta t - ?$

$$\frac{v_2}{v_1} = 32$$

Розв'язок:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

$$32 = 2^{\frac{\Delta t}{10}}$$

$$\lg 32 = \frac{\Delta t}{10} \lg 2$$

$$\frac{\Delta t}{10} = \frac{\lg 32}{\lg 2}$$

$$\Delta t = 10 \frac{\lg 32}{\lg 2} = 50$$

Відповідь: Температуру слід підвищити на 50 °С.

Приклад 6

При підвищенні температури з 20°C до 50°C швидкість реакції зростає в 20 разів. Обчисліть температурний коефіцієнт реакції.

Дано:

$$\frac{v_2}{v_1} = 20$$

$$t_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$t_2 = 50^\circ\text{C}$$

Знайти:

$$\gamma - ?$$

Розв'язок:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

$$\gamma^{\frac{60-20}{10}} = 20$$

$$\gamma^3 = 20$$

$$\gamma = \sqrt[3]{20} = 2,7$$

Відповідь: $\gamma = 2,7$

3. Хімічна рівновага. Добуток розчинності

Основні величини, що використовуються для опису рівноважних станів

Параметр	Позначення, одиниця виміру	Змістове значення
Константа рівноваги (виражена через концентрації)	K_c <p>Для реакції</p> $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ <p>де квадратні дужки означають рівноважні концентрації учасників реакції (в моль/л).</p>	<p>Дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій реагентів в степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам.</p> <p>Знаючи константу рівноваги реакції, можна розрахувати рівноважний склад реакційної суміші, вихід продуктів, визначити напрямок протікання реакції.</p> <p>Чим більше значення K, тим сильніше рівновага зміщена в бік утворення продуктів прямої реакції. Дуже велике значення K ($K \gg 1$) відповідає практично повному перетворенню вихідних речовин в продукти, а дуже маленьке значення ($K \ll 1$) говорить про те, що пряма реакція практично не проходить.</p>
Константа дисоціації	<p>Для кислоти:</p> $HAn \rightleftharpoons H^+ + An^-$ $K_a = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}$ <p>Для основи:</p> $KtOH \rightleftharpoons Kt^+ + OH^-$ $K_b = \frac{[OH^-] \cdot [Kt^+]}{[KtOH]}$	<p>Константа рівноваги, що описує дисоціацію слабого електроліту, використовується для кількісної характеристики сили електроліту.</p>
Константа нестійкості	$MeL_n \rightleftharpoons Me + nL$ $K_{\text{нест.}} = \frac{[Me] \cdot [L]^n}{[MeL_n]}$	<p>Константа рівноваги, що описує дисоціацію комплексного іона, використовується для кількісної характеристики стійкості внутрішньої сфери координаційної сполуки.</p>

Добуток розчинності	$Kt_n An_m \rightleftharpoons nKt^{m+} + mAn^{n-}$ $DР = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m$	Константа рівноваги, що описує рівновагу між іонами Kt^{m+} , An^{n-} в насиченому розчині та твердою фазою $Kt_n An_m$; використовується для кількісної характеристики розчинності малорозчинного електроліту $Kt_n An_m$.
---------------------	---	---

Зміщення хімічної рівноваги.

Принцип Ле Шательє: якщо на рівноважну систему здійснити зовнішній вплив, то рівновага зміститься так, щоб зменшити ефект зовнішнього впливу.

Хімічна рівновага може бути зміщена за рахунок зміни температури, тиску або концентрацій речовин шляхом їх видалення або введення в систему.

1. Підвищення температури зміщує рівновагу в бік охолодження, тобто сприяє тій реакції, при якій теплота поглинається. Якщо пряма реакція екзотермічна, рівновага при нагріванні зміщується вліво, а якщо пряма реакція ендотермічна, то вправо. Зниження температури зміщує рівновагу в бік нагрівання, тобто сприяє екзотермічній реакції.

2. Тиск впливає тільки на оборотні *газові* реакції, причому тільки на ті з них, в яких відбувається зміна загального числа молекул газу. Збільшення тиску зміщує рівновагу в бік реакції, що йде зі зменшенням загального числа молекул газів, а зменшення тиску – в бік реакції, що йде зі збільшенням числа молекул.

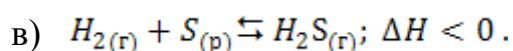
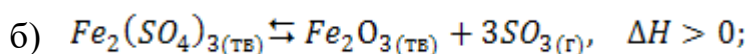
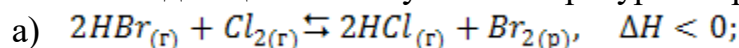
3. Додавання в рівноважну суміш якогось з компонентів реакції зміщує рівновагу в бік зменшення кількості речовини цього компоненту. Збільшення концентрації вихідних речовин та видалення продуктів реакції зміщують рівновагу в бік прямої реакції.

4. Каталізатори не впливають на положення рівноваги, а тільки прискорюють встановлення стану рівноваги.

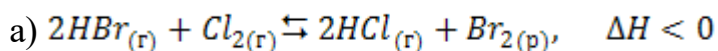
Приклади розв'язання задач.

Приклад 1

Як вплине підвищення тиску та температури на рівновагу наступних реакцій:

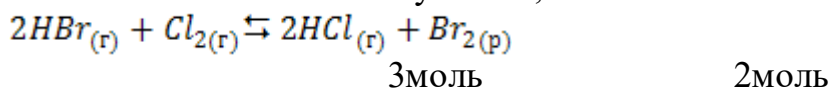


Розв'язок:



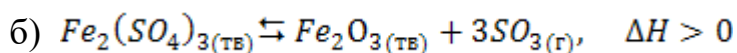
Протікання реакції в прямому напрямку приводить до зменшення

загальної кількості молекул газів, тобто зменшення тиску в системі:

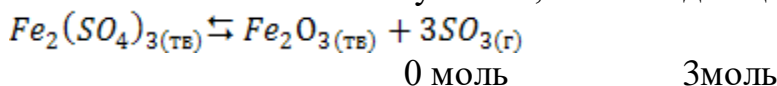


Тому, відповідно до принципу Ле Шательє, *підвищення тиску* викликає зсув рівноваги в бік прямої реакції (вправо).

Як видно з рівняння реакції, пряма реакція є екзотермічною ($\Delta H < 0$), тобто йде з виділенням теплоти. Отже *підвищення температури* викликає зміщення рівноваги в бік ендотермічної зворотної реакції (вліво).

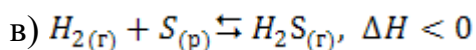


Протікання реакції в прямому напрямку приводить до збільшення загальної кількості молекул газів, тобто підвищення тиску в системі:

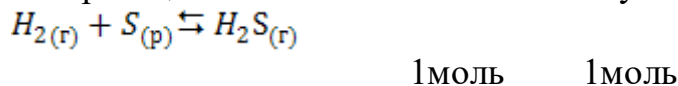


Тому, відповідно до принципу Ле Шательє, *підвищення тиску* викликає зсув рівноваги в бік зворотної реакції (вліво).

Як видно з рівняння реакції, пряма реакція є ендотермічною ($\Delta H > 0$), тобто йде з поглинанням теплоти. Отже *підвищення температури* викликає зміщення рівноваги в бік прямої реакції (вправо).



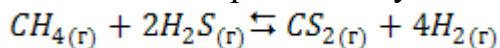
Тиск не впливає на положення хімічної рівноваги, оскільки в прямій та зворотній реакціях загальна кількість молекул газів не змінюється:



Як видно з рівняння реакції, пряма реакція є екзотермічною ($\Delta H < 0$), тобто йде з виділенням теплоти. Отже *підвищення температури* викликає зміщення рівноваги в бік ендотермічної зворотної реакції (вліво).

Приклад 2

Як вплине на рівноважну концентрацію водню в системі



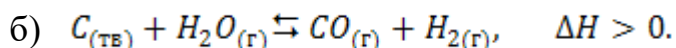
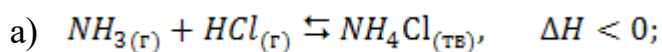
збільшення концентрації метану CH_4 ?

Розв'язок:

Відповідно принципу Ле Шательє при збільшенні концентрації вихідних речовин рівновага зміщується в бік утворення продуктів, тобто вправо. Отже, збільшення концентрації вихідної речовини метану приведе до збільшення швидкості прямої реакції та, відповідно, до збільшення рівноважної концентрації водню.

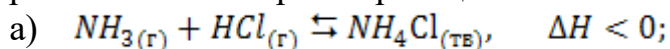
Приклад 3

Які умови (температура, тиск) сприяють збільшенню виходу продуктів реакції в наступних випадках:



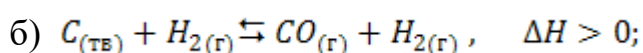
Розв'язок:

Для збільшення виходу продуктів необхідно викликати зміщення хімічної рівноваги в бік прямої реакції.



Пряма реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), її протіканню сприятиме зниження температури. Пряма реакція приводить до зменшення загальної кількості молекул газів, її протіканню сприятиме підвищення тиску.

Отже, оптимальними умовами для збільшення виходу продуктів реакції є *низька температура, високий тиск*.

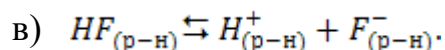
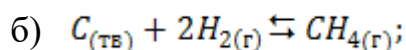
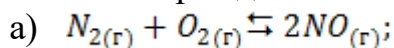


Пряма реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), її протіканню сприятиме підвищення температури. Пряма реакція приводить до збільшення загальної кількості молекул газів, її протіканню сприятиме зниження тиску.

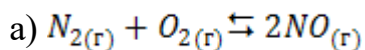
Отже, оптимальними умовами для збільшення виходу продуктів реакції є *висока температура, низький тиск*.

Приклад 4

Написати вираз для констант рівноваги наступних реакцій:

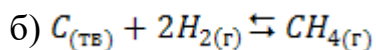


Розв'язок:



Коефіцієнт при NO дорівнює 2, тому концентрація оксиду нітрогену у виразі для константи рівноваги підноситься в квадрат; інші концентрації входять у вираз для константи рівноваги в першому степені. Концентрація продукту – NO – в чисельнику, концентрації вихідних речовин – N₂ та O₂ – в знаменнику:

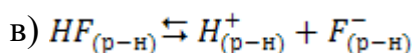
$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}.$$



Вуглець в цій реакції – чиста тверда речовина; його не включають у вираз для константи рівноваги, оскільки концентрація чистої твердої або рідкої речовини завжди стала. **У вираз для константи рівноваги входять тільки гази, оскільки їх концентрація залежить від умов, та (або) рідкі та тверді речовини, що знаходяться в розчині, де їх концентрація може змінюватись.** Для даної реакції у вираз для константи рівноваги входять лише концентрації водню та метану. Коефіцієнт при H₂ дорівнює 2, тому

концентрація водню у виразі для константи рівноваги підноситься в квадрат; концентрація метану входить у вираз для константи рівноваги в першому степені. Концентрація продукту – CH_4 – в чисельнику, концентрація вихідної речовини – H_2 – в знаменнику:

$$K = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2} .$$



Реакція відбувається в розчині, тому у вираз для константи рівноваги входять концентрації всіх трьох частинок, що приймають участь в реакції, причому всі концентрації в першому степені. Концентрація вихідної речовини – недисоційованого HF – в знаменнику, концентрації продуктів – H^+ та F^- - в чисельнику:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} .$$

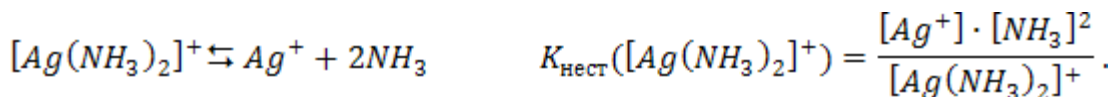
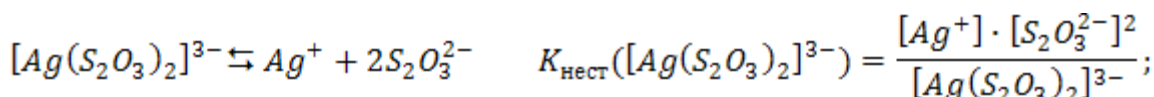
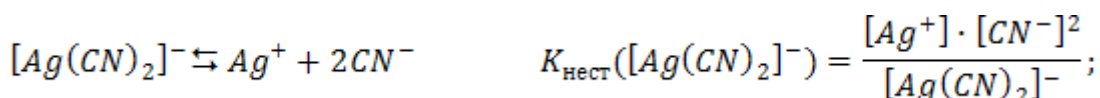
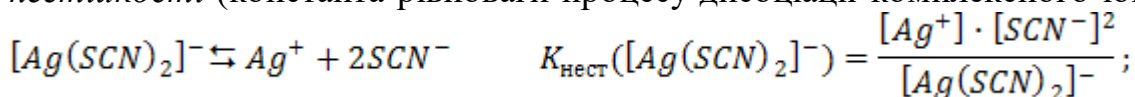
Приклад 5

Написати вирази констант нестійкості наступних комплексних іонів: $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Який з наведених комплексних іонів є найбільш стійким, а який найменш стійким?

Розв'язок:

Дисоціацію комплексного іона в розчині кількісно характеризує *константа нестійкості* (константа рівноваги процесу дисоціації комплексного іона):



Стійкість однотипних комплексних іонів можна порівняти шляхом зіставлення величин констант нестійкості (див. додаток 3):

$$K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-) = 5,89 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2 ;$$

$$K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1 \cdot 10^{-21} \text{ моль}^2/\text{л}^2 ;$$

$$K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 3,47 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 ;$$

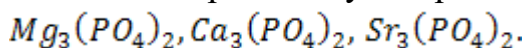
$$K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2/\text{л}^2 .$$

Чим менше значення має константа нестійкості, тим стійкішим є даний комплексний іон.

Відповідь: найбільш стійким є комплексний іон $[Ag(CN)_2]^-$, найменш стійким – $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Приклад 6

Написати вирази добутків розчинності наступних сполук:



Яка з наведених сполук найбільш розчинна у воді?

Розв'язок:

Вирази добутків розчинності:

$$DP(Mg_3(PO_4)_2) = [Mg^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2;$$

$$DP(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2;$$

$$DP(Sr_3(PO_4)_2) = [Sr^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

Розчинність однотипних малорозчинних електролітів можна порівняти шляхом зіставлення величин добутків розчинності (див. додаток 4):

$$DP(Mg_3(PO_4)_2) = 1,04 \cdot 10^{-24} \text{ моль}^5/\text{л}^5;$$

$$DP(Ca_3(PO_4)_2) = 2,07 \cdot 10^{-33} \text{ моль}^5/\text{л}^5;$$

$$DP(Sr_3(PO_4)_2) = 1,0 \cdot 10^{-31} \text{ моль}^5/\text{л}^5.$$

Чим більше значення має добуток розчинності, тим більш розчинною є дана сполука.

Відповідь: найбільш розчинна у воді сполука $Mg_3(PO_4)_2$.

Приклад 7

Які процеси будуть відбуватись в розчині, що містить рівні кількості іонів Cl^- , Br^- , I^- , при додаванні до нього катіону Ag^+ ?

Розв'язок:

В розчині будуть послідовно випадати осаді. Конкуренцію за спільний іон виграє той малорозчинний електроліт, який найміцніше зв'язується (найменше значення ДР) іоном осаджувача.

Добутки розчинності сполук наведені в додатку 4:

$$DP(AgI) = 8,52 \cdot 10^{-17} \text{ моль}^2/\text{л}^2;$$

$$DP(AgBr) = 5,35 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^2/\text{л}^2;$$

$$DP(AgCl) = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Оскільки

$$DP(AgI) < DP(AgBr) < DP(AgCl),$$

то першим випадє осад $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$,

потім $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \downarrow$,

і останнім $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$.

Приклад 8

Які зміни відбудуться, якщо до розчину, який знаходиться в рівновазі з осадом CaSO_4 , додати H_2SO_4 ?

Розв'язок:

Добуток розчинності – величина стала при певній температурі

$$DР(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$$

При додаванні H_2SO_4 до насиченого розчину CaSO_4 концентрація іонів SO_4^{2-} збільшується, внаслідок чого концентрація іонів Ca^{2+} зменшується таким чином, що їх добуток залишається сталою величиною.

Відповідь: $DР(\text{CaSO}_4)$ не зміниться, молярна концентрація іонів Ca^{2+} зменшиться, тому що молярна концентрація іонів SO_4^{2-} збільшиться

Приклад 9

Кісткова тканина починає формуватися в плазмі крові. Чи достатньою є концентрація катіону кальцію у вільному стані $c(\text{Ca}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л для утворення осаду CaHPO_4 ? Щодо концентрації гідрофосфат-іонів, то вона, становить в плазмі крові $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Дано:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

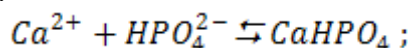
$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Знайти:

ДК-?

Розв'язок:

Записати рівняння реакції:



Умовою утворення осаду є співвідношення $DК > DР$, де ДК - добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту; ДР - добуток розчинності (довідникова величина, див. додаток 4):

$$DР(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2};$$

Обчислити добуток концентрацій

$$DК = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2/\text{л}^2;$$

Порівняти обчислене значення добутку концентрацій з табличним значенням добутку розчинності:

$$2,9 \cdot 10^{-7} > 2,7 \cdot 10^{-7} \implies \text{осад утвориться}$$

Відповідь: осад утвориться, тому що $DК > DР$

Приклад 10

Чи випаде осад при змішуванні рівних об'ємів розчинів AgNO_3 та H_2SO_4 , молярна концентрація яких $0,02$ моль/л?

Дано:

$$c_0(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/л}$$

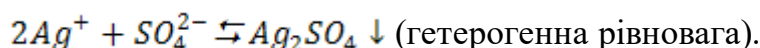
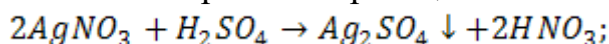
$$V(\text{AgNO}_3) = V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Знайти:

ДК—?

Розв'язок:

1. Записати рівняння реакції:



Умовою утворення осаду є співвідношення $\text{ДК} > \text{ДР}$, де ДК - добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту; ДР - добуток розчинності (довідникова величина, див. додаток 4):

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

2. За умовою задачі зливаються рівні об'єми розчинів, тому концентрація солей зменшується вдвічі:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c_0(\text{AgNO}_3)}{2} = \frac{0,02 \text{ моль/л}}{2} = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{c_0(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{0,02 \text{ моль/л}}{2} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

3. Оскільки солі AgNO_3 та Na_2SO_4 є сильними електролітами, молярні концентрації Ag^+ та SO_4^{2-} дорівнюють загальним концентраціям AgNO_3 та Na_2SO_4 :

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ моль/л}.$$

4. Обчислити добуток концентрацій Ag^+ та SO_4^{2-} в отриманому розчині:

$$\text{ДК}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$\text{ДК}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = (0,01 \text{ моль/л})^2 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

Порівняти обчислене значення добутку концентрацій з табличним значенням добутку розчинності:

$$1 \cdot 10^{-6} < 1,2 \cdot 10^{-5} \implies \text{осад не утвориться.}$$

Відповідь: осад не випаде, тому що $\text{ДК} < \text{ДР}$.

Приклад 11

Обчислити масову концентрацію аргентум броміду $\rho(\text{AgBr})$ в насиченому розчині, якщо добуток розчинності AgBr дорівнює $5,35 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^2/\text{л}^2$.
 $M(\text{AgBr}) = 188 \text{ г/моль}$.

Дано:

$$\text{ДР}(\text{AgBr}) = 5,35 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

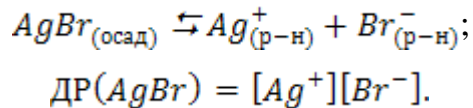
$$M(\text{AgBr}) = 188 \text{ г/моль}$$

Знайти:

$\rho(\text{AgBr})$ —?

Розв'язок:

1. Записати рівняння гетерогенної рівноваги та вираз для добутку розчинності $AgBr$:



2. Обчислити молярну концентрацію $AgBr$ в насиченому розчині:
 $[Ag^+] = [Br^-] = c(AgBr)$

$$ДР(AgBr) = [Ag^+][Br^-] = c^2(AgBr)$$

$$c(AgBr) = \sqrt{ДР} = \sqrt{5,35 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^2/\text{л}^2} = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{л}$$

3. Обчислити масову концентрацію $AgBr$:

$$\rho(AgBr) = M(AgBr) \cdot c(AgBr)$$

$$\rho(AgBr) = 188 \text{ г}/\text{моль} \cdot 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{л} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г}/\text{л}$$

Відповідь:

$$\rho(AgBr) = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г}/\text{л}$$

Приклад 12

Чи випаде осад Ag_2SO_4 при підвищенні масової концентрації Ag_2SO_4 в розчині до $3,12 \text{ г}/\text{л}$.

Дано:

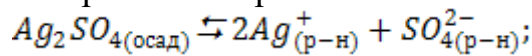
$$\rho(Ag_2SO_4) = 3,12 \text{ г}/\text{л}$$

Знайти:

$$ДК(Ag_2SO_4) - ?$$

Розв'язок:

1. Записати рівняння гетерогенної рівноваги та вираз для добутку розчинності Ag_2SO_4 :



$$ДР = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]; \text{ Табличне значення } ДР(Ag_2SO_4) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

2. Обчислити молярну концентрацію Ag_2SO_4 в розчині:

$$c(Ag_2SO_4) = \frac{\rho(Ag_2SO_4)}{M(Ag_2SO_4)} = \frac{3,12 \text{ г}/\text{л}}{312 \text{ г}/\text{моль}} = 0,01 \text{ моль}/\text{л}.$$

3. Обчислити добуток концентрацій Ag^+ та SO_4^{2-} в розчині:

$$c(Ag^+) = 2 \cdot c(Ag_2SO_4);$$

$$c(SO_4^{2-}) = c(Ag_2SO_4);$$

$$ДК(Ag_2SO_4) = c^2(Ag^+) \cdot c(SO_4^{2-}) = (2 \cdot c(Ag_2SO_4))^2 \cdot c(Ag_2SO_4) = 4 \cdot c^3(Ag_2SO_4)$$

$$ДК(Ag_2SO_4) = 4 \cdot (0,01 \text{ моль}/\text{л})^3 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

Порівняти обчислене значення добутку концентрацій з табличним значенням добутку розчинності:

$$4 \cdot 10^{-6} < 1,2 \cdot 10^{-5} \implies \text{осад не утвориться.}$$

Відповідь: осад не випаде, тому що $ДК < ДР$.

4. Визначення окисно-відновного потенціалу

Основні терміни

Термін	Визначення
<i>Провідник</i>	Речовина, яка проводить електричний струм.
<i>Провідники I роду</i>	Провідники, в яких носіями електричного заряду є електрони (метали та деякі неметали, наприклад графіт).
<i>Провідники II роду</i>	Провідники, в яких носіями електричного заряду є іони (розчини і розплави електролітів).
<i>Електрод</i>	Система, що складається провідника першого роду (метал або напівпровідник) та провідника другого роду (розчин або розплав електроліту).
<i>Електродні процеси</i>	Фізико-хімічні процеси, які відбуваються на границі поділу провідників I та II роду та супроводжуються переходом через цю границю електронів та (або) іонів.
<i>Електродний потенціал</i>	Різниця електростатичних потенціалів на границі між електродом і розчином, основна причина його існування – рух іонів між поверхнею металу та розчином, просторове розділення зарядів протилежного знаку на границі поділу фаз та виникнення подвійного електричного шару.
<i>Гальванічний елемент</i>	Пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється в електричну за рахунок просторового розділення процесів окиснення та відновлення. Конструктивно гальванічний елемент складається з двох електродів, що утворюють внутрішній ланцюг: $(-) \text{Анод} \text{Анодний розчин} \text{Катодний розчин} \text{Катод} (+)$ <p><i>Анод</i> – електрод, на якому протікає процес окиснення; в гальванічному елементі заряджається від’ємно. <i>Катод</i> – електрод, на якому протікає процес відновлення; в гальванічному елементі заряджається позитивно. Катодом в гальванічному елементі стає електрод з більшим значенням потенціалу, анодом – електрод з меншим значенням потенціалу.</p>
<i>Потенціометрія</i>	Фізико-хімічний метод аналізу, в основі якого лежить залежність рівноважного потенціалу електрода від активності (концентрації) досліджуваного іону. Для реєстрації потенціалу необхідно скласти гальванічний елемент (ГЕ) з підходящого індикаторного електрода та електрода порівняння.
<i>Електрод порівняння</i>	Електрод, потенціал якого практично сталий, легко відтворюваний та не залежить від протікання побічних реакцій.
<i>Електрод</i>	Електрод, потенціал якого залежить від активності

<i>визначення (індикаторний)</i>	(концентрації) іонів, що визначаються, та практично не залежить від вмісту інших іонів в розчині.
----------------------------------	---



Основні величини, що використовуються в потенціометрії

Параметр	Позначення, одиниця виміру	Змістове значення
Потенціал електродів першого роду	$E_{M^{n+}/M}, \text{ В}$ <p>Рівняння Нернста для електродів першого роду:</p> $E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(M^{n+})$ <p>де:</p> <p>R – газова стала, $8,31 \frac{\text{В} \cdot \text{Кл}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;</p> <p>T – температура, К;</p> <p>F – стала Фарадея, $96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$;</p> <p>n – кількість електронів, що приймають участь в електродному процесі $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$;</p> <p>a(Mⁿ⁺) – активність іонів металу в розчині, моль/л; в розведених розчинах електролітів коефіцієнти активності не сильно відрізняються від одиниці, тому в рівнянні Нернста замість активності катіонів металу можна використовувати їх молярну концентрацію;</p> <p>E_{Mⁿ⁺/M⁰} - стандартний електродний потенціал.</p> <p>При T = 298K:</p> $E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+})$	<p>Стрибок потенціалу, що виникає на границі між металом та розчином, який містить іони цього металу.</p> <p>Абсолютне значення електродного потенціалу виміряти неможливо. В зв'язку з цим на практиці обирають так званий електрод порівняння, потенціал якого приймають рівним 0 при будь-якій температурі та відносно нього вимірюють потенціали всіх інших електродів. За електрод порівняння приймають стандартний водневий електрод.</p> <p><i>Електродний потенціал дорівнює ЕРС гальванічного елементу, складеного з стандартного водневого електрода та досліджуваного електрода.</i></p>
Стандартний потенціал водневого електрода	$E_{H^+/H_2}^0 = 0$	<p>Потенціал водневого електрода, у якого активність іонів H⁺ в розчині дорівнює 1 моль/л та тиск газоподібного водню над розчином дорівнює 101,3 кПа (1 атм).</p>
Потенціал водневого електрода	$E_{H^+/H_2}, \text{ В}$ <p>Рівняння Нернста для водневого електрода (при T = 298K, p_{H₂} = 101,3 кПа):</p> $E_{H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg a(H^+)$ <p>або</p> $E_{H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$	<p>Залежить від активності іонів H⁺, температури та тиску газоподібного водню над розчином.</p>

Стандартний електродний потенціал	$E_{M^{n+}/M}^0, \text{В}$	Значення електродного потенціалу, виміряне в стандартних умовах: $T = 298\text{K}$ $a(M^{n+}) = 1 \text{ моль/л}$
Потенціал хлорсрібного електрода (електрод другого роду)	Рівняння Нернста для хлорсрібного електрода (при $T = 298\text{K}$): $E_{\text{ХСЕ}} = E_{\text{ХСЕ}}^0 - 0,059 \cdot \lg a(\text{Cl}^-)$ де $E_{\text{ХСЕ}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg \text{ДР}(\text{AgCl})$ $\text{ДР}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$	Потенціал хлорсрібного електрода визначається активністю (концентрацією) іонів Cl^- в розчині. Потенціал ХСЕ в насиченому розчині KCl , має практично сталі значення (залежить лише від температури), тому його часто використовують як електрод порівняння в потенціометричних вимірюваннях. При 298K потенціал насиченого ХСЕ дорівнює 0,201В
Потенціал скляного рН-чутливого електрода	Рівняння Нернста для скляного електрода (при $T = 298\text{K}$): $E_{\text{ск}} = \text{const} + 0,059 \cdot \lg a(\text{H}^+)$ або $E_{\text{ск}} = \text{const} - 0,059 \cdot \text{pH}$ де <i>const</i> – константа, що є індивідуальною характеристикою кожного конкретного скляного електрода, залежить від складу та товщини скла.	Потенціал скляного електрода визначається активністю іонів H^+ в досліджуваному розчині. Скляний електрод зазвичай використовують як індикаторний електрод при потенціометричному визначенні рН.
Окисно-відновний потенціал	$E_{\text{Ox/Red}}, \text{В}$ Рівняння Нернста-Петерса (при $T = 298\text{K}$): $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$ n – кількість електронів, що приймають участь в окисно-відновному процесі $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red};$ a(Ox) та a(Red) – активності	Стрибок потенціалу, що виникає на інертному платиновому електроді, зануреному в розчин, який містить спряжену окисно-відновну пару.

	(концентрації) окисненої та відновленої форм в розчині, моль/л; $E_{Ox/Red}^0$ - стандартний окисно-відновний потенціал.	
Стандартний окисно-відновний потенціал	$E_{Ox/Red}^0, \text{В}$	Стрибок потенціалу, що виникає на границі поділу платина – розчин, в якому активності окисненої та відновленої форм рівні 1 моль/л (або просто рівні між собою при рівності їх стехіометричних коефіцієнтів)
Електрорушійна сила гальванічного елементу	ЕРС, В $ЕРС = E_{\kappa} - E_{\alpha}$	Різниця потенціалів катода і анода.

Приклади розв'язання задач.

Приклад 1

Обчислити потенціал цинкового електрода при $T = 298\text{K}$, в розчині цинк хлориду ZnCl_2 , в якому активність іонів Zn^{2+} дорівнює 0,07 моль/л.

Дано:

$$T = 298\text{K}$$

$$a(\text{Zn}^{2+}) = 0,07 \text{ моль/л}$$

Знайти:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - ?$$

Розв'язок:

Записати рівняння Нернста для цинкового електрода при 298К:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

(2- число електронів в електродній реакції $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$)

Виписати табличне значення стандартного потенціалу цинкового електрода (додаток 5):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$$

Обчислити значення потенціалу цинкового електрода в заданому розчині:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,07 = -0,797 \text{ В}$$

Відповідь: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,797 \text{ В}$

Приклад 2

Розрахувати величину потенціалу окисно-відновного електрода $Pt|Sn^{4+}, Sn^{2+}$ при $T = 298K$, якщо концентрації $SnCl_2$ та $SnCl_4$ дорівнюють відповідно 0,01 та 0,05 моль/л (вважати що активність іонів дорівнює концентрації).

Дано:

$$T = 298K$$

$$c(SnCl_2) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$c(SnCl_4) = 0,05 \text{ моль/л}$$

Знайти:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} - ?$$

Розв'язок:

Залежність потенціалу окисно-відновного електроду від співвідношення концентрацій (активностей) окисненої та відновленої форм визначається рівнянням Нернста-Петерса і при $T = 298K$ для даної окисно-відновної системи має вигляд:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(Sn^{4+})}{c(Sn^{2+})}$$

(2- число електронів в електродній реакції $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$).

Табличне значення стандартного окисно-відновного потенціалу для даної системи (див. додаток 5):

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,151 \text{ В.}$$

Обчислити значення потенціалу при заданих концентраціях окисненої та відновленої форм ($c(Sn^{2+}) = c(SnCl_2)$, $c(Sn^{4+}) = c(SnCl_4)$):

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,151 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,05}{0,01} = 0,151 + 0,021 = 0,172 \text{ В}$$

Відповідь: $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,172 \text{ В}$

Приклад 3

Обчислити активність іонів Ag^+ в розчині при $T = 298K$, якщо потенціал срібного електрода дорівнює 623мВ.

Дано:

$$T = 298K$$

$$E_{Ag^+/Ag} = 623\text{мВ} = 0,623 \text{ В}$$

Знайти:

$$a(Ag^+) - ?$$

Розв'язок:

Записати рівняння Нернста для срібного електрода при 298К:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a(Ag^+)$$

(1- число електронів в електродній реакції $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$)

Виписати табличне значення стандартного потенціалу цинкового електрода (див. додаток 5):

$$E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,800\text{В}$$

Підставити значення $E_{Ag^+/Ag}$ та $E_{Ag^+/Ag}^0$ в рівняння Нернста:

$$0,623 = 0,800 + 0,059 \cdot \lg a(\text{Ag}^+)$$

Обчислити значення активності іонів Ag^+ в даному розчині:

$$\lg a(\text{Ag}^+) = \frac{0,623 - 0,800}{0,059} = -3$$

$$a(\text{Ag}^+) = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Відповідь: $a(\text{Ag}^+) = 10^{-3} \text{ моль/л}$

Приклад 4

Обчислити концентрацію іонів Cu^{2+} в розчині при $T = 298\text{K}$, якщо потенціал мідного електрода на 118 мВ менше його стандартного значення.

Дано:

$$T = 298\text{K}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 118\text{мВ} = 0,118\text{В}$$

Знайти:

$$c(\text{Cu}^{2+}) - ?$$

Розв'язок:

Записати рівняння Нернста для мідного електрода при 298К:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+})$$

(2- число електронів в електродній реакції $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$)

Виразити концентрацію іонів Cu^{2+} з рівняння Нернста:

$$-\frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$\lg a(\text{Cu}^{2+}) = -\frac{2(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}})}{0,059} = -\frac{2 \cdot 0,118}{0,059} = -4$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-4}$$

Відповідь: $a(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-4}$

Приклад 5

Розрахувати ЕРС гальванічного елемента при 298К, складеного з двох мідних електродів з $c_1(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-2} \text{ моль/л}$ і $c_2(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Дано:

$$T = 298\text{K}$$

$$c_1(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

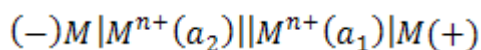
$$c_2(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Знайти:

$$\text{ЕРС} - ?$$

Розв'язок:

Концентраційні гальванічні елементи складаються з однакових електродів, що відрізняються різними активностями (концентраціями) потенціал-визначального іона M^{n+} в розчині. З рівняння Нернста витікає, що при $a_1 > a_2$ ЕРС концентраційного елемента



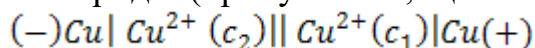
дорівнює:

$$EPC = E_{1M^{n+}/M} - E_{2M^{n+}/M}$$

$$EPC = \left(E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_1(M^{n+}) \right) - \left(E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_2(M^{n+}) \right)$$

$$EPC = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_1(M^{n+})}{a_2(M^{n+})}$$

Отже, для концентраційного гальванічного елементу, складеного з мідних електродів (припускаємо, що активність іонів дорівнює концентрації):



$$c_2 < c_1$$

$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_1(Cu^{2+})}{c_2(Cu^{2+})}$$

$$EPC = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = \frac{0,059}{2} \lg 10^2 = 0,059 \text{ (В)}$$

Відповідь:

$$EPC = 0,059 \text{ (В)}$$

Приклад 6

Розрахувати EPC гальванічного елементу при 298К, складеного з двох водневих електродів з $pH_1 = 1$ і $pH_2 = 6$.

Дано:

$$T = 298K$$

$$pH_1 = 1$$

$$pH_2 = 6$$

Знайти:

EPC—?

Розв'язок:

Схема концентраційного гальванічного елементу, складеного з водневих електродів:



$$c_2 < c_1$$

$$EPC = E_{1H^+/H_2} - E_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg c_1(H^+) - 0,059 \cdot \lg c_2(H^+)$$

враховуючи, що $pH_1 = -\lg c_1(H^+)$, $pH_2 = -\lg c_2(H^+)$:

$$EPC = 0,059(pH_2 - pH_1)$$

$$EPC = 0,059 \cdot (6 - 1) = 0,295 \text{ В}$$

Відповідь: EPC = 0,295 В

Приклад 7

Розрахувати EPC гальванічного елементу при 298К складеного з цинкового електрода з $c(Zn^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л і мідного електрода з $c(Cu^{2+}) = 10^{-3}$ моль/л.

Дано:

$$T = 298\text{K}$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Знайти:

ЕРС—?

Розв'язок:

Табличні значення стандартних електродних потенціалів (див. додаток 5):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$$

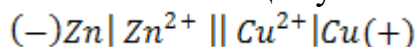
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,340\text{В}$$

Потенціали окремих електродів згідно рівнянню Нернста дорівнюють:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}) = 0,340 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,252 \text{ (В)}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}) = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,822 \text{ (В)}$$

З двох електродів катодом буде мідний електрод, оскільки має більше значення потенціалу. Схема гальванічного елемента:



$$\text{ЕРС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,252\text{В} - (-0,822\text{В}) = 1,074\text{В}$$

Відповідь: ЕРС = 1,074В

Приклад 8

Розрахувати ЕРС гальванічного елемента при 298К складеного із срібного електрода з $c(\text{Ag}^+) = 10^{-2}$ моль/л та хлорсрібного електрода, зануреного в насичений розчин КСl. $E_{\text{хсе}} = 0,201\text{В}$.

Дано:

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,800\text{В}$$

$$E_{\text{хсе}} = 0,201\text{В}$$

Знайти:

ЕРС—?

Розв'язок:

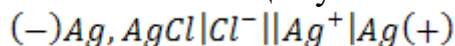
Потенціал срібного електрода згідно рівнянню Нернста дорівнює:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg c(\text{Ag}^+) = 0,800 + 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = 0,682 \text{ В};$$

стандартний потенціал срібного електрода наведено в додатку 5,

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,800\text{В}.$$

З двох електродів катодом буде срібний електрод, оскільки має більше значення потенціалу. Схема гальванічного елемента:



$$\text{ЕРС} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{хсе}} = 0,682\text{В} - 0,201\text{В} = 0,481\text{В}$$

Відповідь: ЕРС = 0,481В

Приклад 9

ЕРС гальванічного елементу, в якому анодом є водневий електрод ($p(H_2) = 1 \text{ атм}$), занурений в розчин оцтової кислоти, а катодом – хлорсрібний електрод (насичений розчин KCl), дорівнює $0,467 \text{ В}$. Обчислити рН розчину та загальну молярну концентрацію оцтової кислоти (ступінь дисоціації $0,5\%$).

$$E_{xc} = 0,201 \text{ В.}$$

Дано:

$$T = 298 \text{ К}$$

$$ЕРС = 0,467 \text{ В}$$

$$p(H_2) = 1 \text{ атм}$$

$$\alpha = 0,5\% = 0,005$$

$$E_{xc} = 0,201 \text{ В}$$

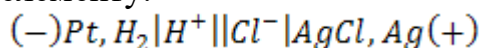
Знайти:

$$pH - ?$$

$$c(CH_3COOH) - ?$$

Розв'язок:

1. Схема гальванічного елементу:



Для обчислення рН розчину необхідно розрахувати значення потенціалу водневого електрода в даному розчині:

$$ЕРС = E_{xse} - E_{H^+/H_2} \implies E_{H^+/H_2} = E_{xse} - ЕРС,$$

отже

$$E_{H^+/H_2} = 0,201 - 0,467 = -0,266 \text{ В.}$$

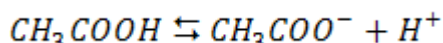
Залежність потенціалу водневого електрода від рН розчину при ($T = 298 \text{ К}$, $p(H_2) = 1 \text{ атм}$) виражається рівнянням

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 pH,$$

звідки рН дорівнює:

$$pH = -\frac{E_{H^+/H_2}}{0,059} = -\frac{-0,266}{0,059} = 4,51.$$

2. Рівняння дисоціації оцтової кислоти:



Для обчислення загальної молярної концентрації оцтової кислоти необхідно розрахувати рівноважну концентрацію іонів H^+ :

$$pH = -\lg[H^+] \implies [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,51} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Отже

$$c(CH_3COOH) = \frac{[H^+]}{n \cdot \alpha} = \frac{3,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}}{1 \cdot 0,005} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

(n – кількість кислих протонів в молекулі кислоти)

Відповідь: $pH = 4,51$; $c(CH_3COOH) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Приклад 10

Скляний електрод, з'єднаний в гальванічний елемент з хлорсрібним

електродом при $T = 298K$, спочатку занурили в розчин з $pH = 3$, а потім в досліджувану пробу шлункового соку. При цьому потенціал скляного електроду збільшився на $0,055$ В. Обчислити pH шлункового соку.

Дано:

$$T = 298K$$

$$pH_1 = 3$$

$$E_{2ск} - E_{1ск} = 0,055В$$

Знайти:

$$pH_2 - ?$$

Розв'язок:

Потенціал скляного електроду при $T = 298K$ залежить від pH розчину відповідно до рівняння

$$E_{ск} = const - 0,059pH,$$

де *const* є індивідуальною характеристикою кожного конкретного електрода, залежить від складу скла, товщини pH -чутливого поверхневого шару мембрани.

Потенціал скляного електроду, зануреного в розчин з $pH = 3$ дорівнює

$$E_{1ск} = const - 0,059 \cdot 3,$$

Потенціал скляного електроду, зануреного в досліджувану пробу шлункового соку дорівнює

$$E_{2ск} = const - 0,059pH_2,$$

Отже

$$E_{2ск} - E_{1ск} = (const - 0,059pH_2) - (const - 0,059 \cdot 3) = 0,059(3 - pH_2)$$

За умовою задачі $E_{2ск} - E_{1ск} = 0,055В$, тоді

$$0,055 = 0,059(3 - pH_2)$$

$$pH_2 = 3 - \frac{0,055}{0,059} = 2,1$$

Відповідь: $pH_2 = 2,1$

5. Сорбція біологічно-активних речовин на межі поділу фаз. Іонний обмін. Хроматографія.

Перелік основних термінів

Термін	Змістове значення
Адсорбція	Самодовільний процес концентрування розчиненої речовини на межі поділу фаз.
Правило Дюкло-Траубе	В гомологічному ряді карбонових кислот, спиртів, амінів при збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга на одну CH_2 -групу поверхнева активність речовин збільшується в 3 – 3,5 рази.
Адсорбент	Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція.
Адсорбат, або адсорбтив	Речовина, яка адсорбується на поверхні адсорбенту.
Правило вирівнювання полярностей Ребіндера	На полярних адсорбентах краще адсорбуються полярні речовини з неполярних чи малополярних розчинників, а на неполярних – неполярні речовини з полярних розчинників.
Адсорбційна рівновага	Це такий стан системи адсорбент – адсорбат, коли швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції.
Гемосорбція	Метод безпосередньої очистки крові, при якому кров позбавляється токсинів шляхом її пропускання через колонку з адсорбентом, підключену до системи циркуляції крові.
Плазмосорбція	Ефективний метод детоксикації організму, суть якого полягає в пропусканні плазми, перед тим відділеної від формених елементів крові, через колонку з сорбентом, після чого очищена плазма з'єднується з форменими елементами та повертається до судинного русла.
Лімфосорбція	Вид сорбційної детоксикації організму, що полягає в пропусканні лімфи, виведеної з організму через грудний лімфатичний потік на ший, крізь колонку з сорбентом, та наступному введенні позбавленої від токсичних речовин лімфи до судинної системи пацієнта.
Лікворосорбція	Вид детоксикації організму, при якому спинномозкова рідина пропускається крізь шар сорбційного матеріалу, після чого повертається очищеною до спинномозкового

	каналу.
Аплікаційна сорбція	Один із видів сорбційної детоксикації, який сприяє загоєнню інфікованих ран та опіків і відновленню цілісності шкіри, а також слизових оболонок шляхом сорбційного поглинання токсинів із рани чи зони опіку.
Ентеросорбція	Вид сорбційної детоксикації організму, при якому сорбент потрапляє у ротову порожнину, після чого, проходячи з різною швидкістю через відділи системи травлення, він адсорбує токсичні речовини та продукти метаболізму.
Правило Панета-Фаянса	На поверхні кристалу з розчину переважно адсорбуються ті іони, які можуть добудувати його кристалічну ґратку, або ізоморфні з її іонами, утворюючи при цьому з іонами кристалу важкорозчинні сполуки.
Іонообмінна адсорбція	Процес, при якому адсорбент та розчин обмінюються між собою в еквівалентних кількостях одноіменно зарядженими іонами.
Катіоніти	Це іоніти, здатні до обміну катіонами з розчином.
Аніоніти	Це іоніти, здатні до обміну аніонами з розчином.
Хроматографія	Фізико-хімічний метод розділення та аналізу сумішей речовин, заснований на їх різному розподілі між двома фазами, одна з яких нерухома (тверде тіло або рідина), а інша – рухома (газ або рідина), яка при цьому фільтрується крізь нерухому.

В розподільчій хроматографії коефіцієнт розподілу позначається як R_f . У варіанті паперової хроматографії для визначення R_f насамперед вимірюють відстань від лінії старту (місце нанесення речовини на папір) до центра плями на хроматограмі, що відповідає цій речовині. Вимірюють також відстань від лінії старту до лінії фінішу (фронт розчинника). Відношення шляху, пройденого речовиною, до шляху, пройденого розчинником, і буде коефіцієнтом розподілу R_f даної речовини між рухомою та нерухомою фазами (Рис.1). Отже, R_f є якісною характеристикою речовини. Порівняння одержаних експериментальним шляхом коефіцієнтів розподілу з довідниковими (табл.1) надає змогу ідентифікувати речовини, що входять до складу суміші.

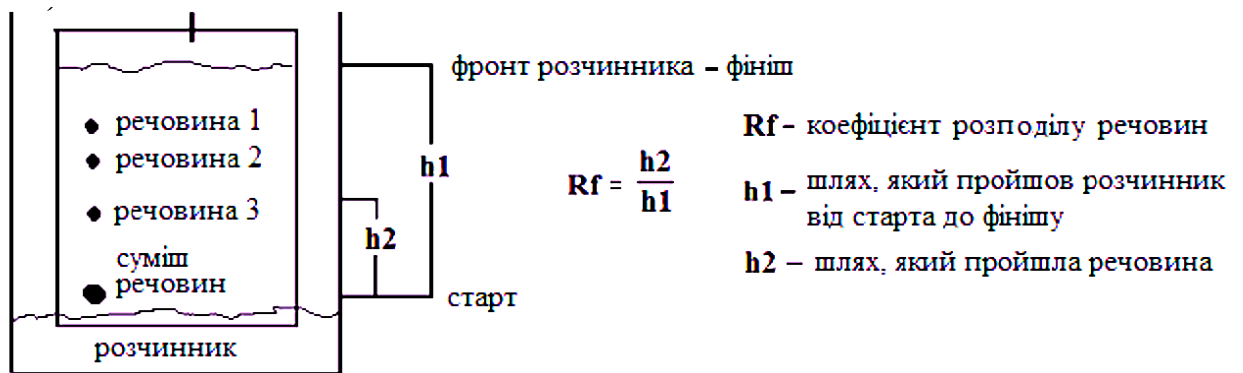


Рис.1. Схематичне зображення розподільчої хроматографії.

Таблиця 1. Коефіцієнти розподілу деяких амінокислот

Амінокислота	R_f	Амінокислота	R_f
аспарагінова кислота	0,07	аргінін	0,41
глутамінова кислота	0,16	тирозин	0,52
цистеїн	0,19	аланін	0,55
глікокол	0,30	лейцин	0,79
метіонін	0,39		

Перелік основних параметрів, характеристик поверхневих явищ

Параметр	Позначення, одиниця виміру	Змістоє значення
Поверхневий натяг	$\sigma = \frac{G_s}{S},$ кДж/м ² або Н/м.	Поверхневий натяг (σ) чисельно дорівнює роботі, яку необхідно виконати, щоб утворити одиницю поверхні.
Поверхнева активність	$\left(- \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} \right), \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{моль}$	Мірою здатності розчинених речовин змінювати поверхневий натяг рідини є поверхнева активність, що кількісно характеризує зміну поверхневого натягу при зміні концентрації.
Поверхнево-активні речовини (ПАР)	Для ПАР поверхнева активність $- \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0$	Речовини, які зменшують поверхневий натяг води
Поверхнево-	Для ППР поверхнева активність	Речовини, які

інактивні речовини (ПНР)	$-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0$	збільшують поверхневий натяг води.
Поверхнево-інактивні речовини (ПНР)	Для ПНР поверхнева активність $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = 0$	Речовини, що не впливають на поверхневий натяг води.
Ізотерма поверхневого натягу	 <p>The graph plots surface tension (σ) on the vertical axis against concentration (c) on the horizontal axis. Three curves are shown: 1) ПАР (active substance) shows a downward-sloping curve, indicating a decrease in surface tension with increasing concentration. 2) ПНР (inactive substance) shows a horizontal line, indicating that surface tension remains constant with increasing concentration. 3) ПНР (surface-active substance) shows an upward-sloping curve, indicating an increase in surface tension with increasing concentration.</p>	Графічна залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненої речовини при сталій температурі.
Рівняння Гіббса	$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C},$ де Γ – величина адсорбції, моль/м ² ; C_p – рівноважна концентрація речовини, моль/л; $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ – поверхнева активність речовини, Дж/м ² ; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/моль·К; T – абсолютна температура, К.	Рівняння, що дозволяє визначити величину адсорбції в розчинах на основі експериментальних даних щодо зміни поверхневого натягу зі зміною концентрації розчиненої речовини.
Площа, яку займає одна молекула	$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A},$ де S_0 – площа поперечного перерізу молекули, Γ_{\max} – гранична адсорбція, N_A – число Авогадро	Виходячи з того, що на одиниці площі поверхні при утворенні моношару з молекул ПАР адсорбується Γ_{\max} молей речовини, тобто $\Gamma_{\max} \cdot N_A$ молекул, де N_A – число Авогадро, площу, яку займає одна молекула, можна знайти за відповідною формулою.
Довжина молекули	$l = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M(x)}{\rho},$ де l – довжина молекули, ρ – густина речовини, $M(x)$ – молярна маса речовини	Дає можливість розраховувати довжину молекули, якщо відоме значення величини максимальної адсорбції.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра	$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C + K},$ <p>де Γ – адсорбція речовини; Γ_{\max} – гранична адсорбція; C – рівноважна концентрація речовини; K – константа, що чисельно дорівнює концентрації, при якій адсорбція становить половину граничної адсорбції.</p>	Вивчаючи адсорбцію на межі поділу тверде тіло – газ та рідина – газ, та узагальнюючи практичний досвід Ленгмюр запропонував рівняння ізотерми адсорбції, де гранична адсорбції відповідає утворення на поверхні моношару з молекул речовини, що адсорбується.
Емпіричне рівняння Фрейндліха	$\frac{x}{m} = k \cdot c^n,$ <p>де x – кількість адсорбованої речовини; m – маса адсорбенту; c – рівноважна концентрація речовини; k та n – емпіричні константи.</p>	Узагальнення результатів досліджень з адсорбції розчинених речовин на твердій поверхні свідчить про те, що найбільш вдало залежність адсорбції розчинених речовин від їх концентрації в розчині описується емпіричним рівнянням Фрейндліха

Приклади розв'язання задач.

Приклад 1

Для якої з амінокислот (цистеїн чи тирозин) швидкість пересування на папері в суміші вода-фенол буде більшою, якщо відомо, що R_f для цих кислот дорівнює, відповідно, 0,19 та 0,52? Відповідь мотивувати.

Розв'язок:

Якщо врахувати, що R_f дорівнює відношенню швидкості переміщення аналізованого компонента до швидкості переміщення розчинника вода-фенол на папері, то тирозин, який має $R_f = 0,52$ буде переміщуватися швидше ніж цистеїн, у якого $R_f = 0,19$. Також відомо, що папір це гідрофільна речовина, тоді нерухомою рідиною на поверхні буде вода, а амінокислота, яка повільніше переміщується, характеризується більшою гідрофільністю (цистеїн $R_f = 0,19$).

Приклад 2

Яка з амінокислот – глютамінова чи аспарагінова – мають більшу гідрофільність, якщо методом паперової хроматографії встановлено, що R_f для цих кислот при використанні фенолу як рухомої фази, води, як нерухомої фази, а паперу як інертного носія дорівнює, відповідно, 0,16 і 0,07? Відповідь мотивувати.

Розв'язок:

Якщо врахувати, що R_f дорівнює відношенню швидкості переміщення аналізованого компонента до швидкості переміщення розчинника на папері. А також те, що нерухомою фазою є вода, то чим більш гідрофільною буде речовина, тим меншою буде її швидкість пересування по носію і меншим значення R_f . Отже, оскільки R_f аспарагінової кислоти менше, то ця амінокислота є більш гідрофільною.

Приклад 3

При використанні фенолу, як рухомої фази, води – як нерухомої фази, а паперу – як інертного носія, R_f для амінокислот – глютамінова кислота, глікокол та лейцин – виявився рівним, відповідно, 0,16, 0,30, 0,79. Який висновок можна зробити щодо відносної гідрофобності цих амінокислот (розташувати їх в ряд в порядку зростання гідрофобності)

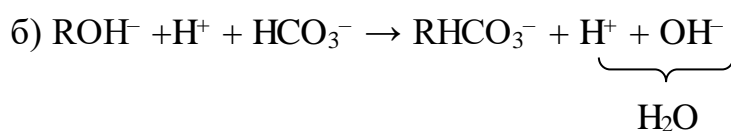
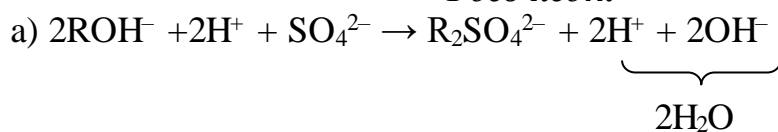
Розв'язок:

Коефіцієнт розподілу R_f дорівнює відношенню швидкості переміщення аналізованого компонента до швидкості переміщення розчинника на папері. Також відомо, що папір це гідрофільна речовина, тобто нерухомою рідиною на поверхні буде вода, а амінокислота, яка повільніше переміщується (має менше значення R_f), характеризується більшою гідрофільністю. Відповідно можливо розташувати амінокислоти в ряд в порядку зростання гідрофобності: глютамінова кислота, глікокол, лейцин.

Приклад 4

Навести схему очищення води від іонів SO_4^{2-} та HCO_3^- на аніоніті в OH^- формі.

Розв'язок:



Приклад 5

Розрахувати масу іонів Ca^{2+} у розчині кальцій хлориду, якщо відомо, що на титрування фільтрату, отриманого при пропусканні його через аніоніт в H^+ -формі, пішло 6 мл розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією $c(\text{KOH}) = 0,1$ моль/л.

Дано: $V(\text{KOH}) = 6 \text{ мл} = 0,006 \text{ л}$ $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$	Знайти: $m(\text{Ca}^{2+}) - ?$
--	---

Розв'язок:

1) Записати рівняння для розрахунку маси іонів за результатами титрування:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right)$$

2) Розрахувати масу іонів Ca^{2+} :

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,006 \text{ л} \cdot \frac{40}{2} \text{ г/моль} = 0,012 \text{ г}$$

Відповідь: $m(\text{Ca}^{2+}) = 0,012 \text{ г}$

Приклад 6

Порівняйте поверхневу активність пропіонової та масляної кислот у водних розчинах, якщо відомо:

Кислота	c , моль/л	σ , Дж/м ²
Пропіонова	0,0312	0,0695
	0,0625	0,0677
Масляна	0,0312	0,0658
	0,0625	0,0604

Чи виконується правило Дюкло-Траубе в заданому інтервалі концентрацій?

Розв'язок:

1) Розраховуємо для відповідних речовин величину поверхневої активності

$$g = - \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta c} \right)$$

$$g(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = - \frac{(0,0677 - 0,0695) \text{ Дж/м}^2}{(0,0625 - 0,0312) \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3} = 57,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

$$g(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = - \frac{(0,0604 - 0,0658) \text{ Дж/м}^2}{(0,0625 - 0,0312) \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3} = 172,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

2) За правилом Дюкло-Траубе в гомологічному ряді карбонових кислот, спиртів, амінів при збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга на одну CH_2 -групу поверхнева активність речовин збільшується в 3 – 3,5рази:

$$\frac{g(C_3H_7COOH)}{g(C_2H_5COOH)} = \frac{172,5 \cdot 10^{-6}}{57,5 \cdot 10^{-6}} \approx 3$$

Відповідь: Отже в заданому інтервалі концентрацій правило Дюкло-Траубе виконується.

Приклад 7

Розрахуйте величину адсорбції пропіонової кислоти на твердому адсорбенті, якщо її рівноважна концентрація становить 0,22 моль/л, а константи в рівнянні Фрейндліха дорівнюють $K = 0,50$ моль/г, $n = 0,45$.

Дано:

$$C_p = 0,22 \text{ моль/л}$$

$$K = 0,50 \text{ л/г}$$

$$n = 0,45$$

Знайти:

$$\Gamma - ?$$

Розв'язок:

Розраховуємо величину адсорбції, використовуючи рівняння Фрейндліха:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = k \cdot c^n, \text{ якщо } n > 1; \frac{x}{m} = k \cdot c^n, \text{ якщо } n < 1, \text{ тоді:}$$

$$\Gamma = 0,50 \text{ л/г} \cdot 0,22^{0,45} \text{ моль/л} = 0,253 \text{ моль/г} = 253 \text{ ммоль/г}$$

Відповідь: $\Gamma = 0,253 \text{ моль/г} = 253 \text{ ммоль/г}$

Приклад 8

Обчислити адсорбцію органічної кислоти з водного розчину при 298 К, якщо рівноважна молярна концентрація її становить 0,1 моль/л а поверхнева активність дорівнює $8,9 \cdot 10^{-4}$ Дж·м/моль.

Дано:

$$T = 298 \text{ К}$$

$$C_p = 0,1 \text{ моль/л} = 100 \text{ моль/м}^3$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c(x)} = -8,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

Знайти:

$$\Gamma - ?$$

Розв'язок:

Розраховуємо величину адсорбції, використовуючи рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c_p}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c(x)}$$

$$\Gamma = -\frac{100 \text{ моль/м}^3}{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298\text{К}} \cdot (-8,9 \cdot 10^{-4}) \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$$

Відповідь: $\Gamma = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$

Приклад 9

При зменшенні концентрації новокаїну в розчині з 0,2 моль/л до 0,15 моль/л

поверхневий натяг збільшився з $6,9 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² до $7,1 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Розрахуйте величину адсорбції в цьому інтервалі концентрацій. $T = 293$ К.

Дано:

$$C_1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$C_2 = 0,15 \text{ моль/л}$$

$$\sigma_1 = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$$

$$\sigma_2 = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$$

$$T = 293 \text{ К}$$

Знайти:

$$\Gamma - ?$$

Розв'язок:

Розраховуємо величину адсорбції, використовуючи рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C},$$

де Γ – величина адсорбції розчиненої речовини; c_p – рівноважна молярна концентрація розчиненої речовини, у вузьких інтервалах вимірювань

розраховується як середня величина $\frac{c_1 + c_2}{2}$; $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ – поверхнева активність;

$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$, $\Delta C = C_2 - C_1$; R – універсальна газова стала. Отже, величина адсорбції новокаїну дорівнює:

$$\Gamma = -\frac{\frac{(0,2 + 0,15)}{2} \text{ моль/л}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}} \cdot \frac{(7,1 - 6,9) \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2}{(0,15 - 0,2) \text{ моль/л}} = 2,87 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Відповідь: $\Gamma = 2,87 \cdot 10^{-6}$ моль/м²

Приклад 10

Обчислити за рівнянням Ленгмюра адсорбцію ізоамілового спирту з розчину, якщо рівноважна молярна концентрація його дорівнює 0,7 моль/л; $\Gamma_{\max} = 8,7 \cdot 10^{-12}$ моль/м²; $K = 0,042$, $T = 293$ К.

Дано:

$$C_p = 0,7 \text{ моль/л} = 700 \text{ моль/м}^3$$

$$\Gamma_{\max} = 8,7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/м}^2$$

$$K = 0,042 \text{ моль/л} = 42 \text{ моль/м}^3$$

$$T = 293 \text{ К}$$

Знайти:

$$\Gamma - ?$$

Розв'язок:

Розраховуємо величину адсорбції, використовуючи рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C_p}{C_p + K}$$

$$\Gamma = 8,7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/м}^2 \cdot \frac{700 \text{ моль/м}^3}{700 \text{ моль/м}^3 + 42 \text{ моль/м}^3} = 8,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/м}^2$$

Відповідь: $\Gamma = 8,2 \cdot 10^{-12}$ моль/м²

Приклад 11

Обчислити довжину (l_0) та площу (S_0) молекули ізопентанолу в насиченому

адсорбційному шарі, якщо гранична адсорбція $\Gamma_{\max}=7,6 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻², густина ізопентанолу $\rho=0,81$ г·см⁻³, відносна молекулярна маса $M_r=88$.

Дано:

$$\Gamma_{\max} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$$

$$\rho = 0,81 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} = 810 \cdot 10^3 \cdot \text{г} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$M_r = 88 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Знайти:

$$l_0; S_0 \text{ -?}$$

Розв'язок:

Записуємо формули для розрахунку площі, що займає молекула ПАР, та довжини молекули ПАР:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A}$$

$$l_0 = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M(x)}{\rho}$$

1) Розраховуємо площу молекули ізопентанолу:

$$S_0 = \frac{1}{7,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,19 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

2) Розраховуємо довжину молекули ізопентанолу:

$$l_0 = \frac{7,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2 \cdot 88 \text{ г} / \text{моль}}{810 \cdot 10^3 \text{ г} / \text{м}^3} = 8,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Відповідь: $S_0 = 2,19 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$; $l_0 = 8,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

Приклад 12

Визначити граничну адсорбцію ізопентанолу Γ_{\max} , якщо площа, яка припадає на одну молекулу в насиченому адсорбційному шарі, дорівнює $25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Дано:

$$S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

Знайти:

$$\Gamma_{\max} \text{ -?}$$

Розв'язок:

1) Записуємо формулу для розрахунку площі, звідки виражаємо величину граничної адсорбції:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A} \implies \Gamma_{\max} = \frac{1}{S_0 \cdot N_A}$$

2) Розраховуємо граничну адсорбцію ізопентанолу:

$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 6,64 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2$$

Відповідь: $\Gamma_{\max} = 6,64 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2$

6. Одержання, очистка та властивості колоїдних розчинів

Перелік основних термінів

Термін	Змістове значення
Дисперсність	це ступінь подрібнення речовини. $D = 1/d$ де D - ступінь дисперсності, m^{-1} . d – діаметр частинки, м.
Дисперсними	є системи, в яких одна речовина (дисперсна фаза) в подрібненому стані рівномірно розподілена серед частинок іншої речовини(дисперсійне середовище). Головною особливістю дисперсних систем є наявність поверхні розподілу фаз, тобто гетерогенність.
Грубодисперсні системи	Розмір частинок 10^{-7} - 10^{-4} м. (суспензії, емульсії, порошки, аерозолі)
Високодисперсні системи	Розмір частинок 10^{-9} - 10^{-7} м. (колоїдні розчини, золі)
Молекулярно-дисперсні системи	Розмір частинок менше 10^{-9} м. (істинні (молекулярні та іонні) розчини) В таких розчинах вже немає поверхні поділу фаз і вони не належать до дисперсних систем.
Ліофільні системи (оборотні)	системи в яких дисперсні частинки сильно взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода, їх можна називати гідрофільними системами.
Ліофобні системи (необоротні)	системи в яких дисперсні частинки слабо взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода ці системи можна називати гідрофобними, оскільки поверхня частинок слабо змочується водою.
Золь	(нім. <i>Sol</i> — колоїдний розчин) ультрамікрогетерогенна дисперсна система. Аерозолі - системи з газовим дисперсійним середовищем. Ліозолі - з рідким дисперсійним середовищем. Гідрозолі – з водним дисперсійним середовищем.
Суспензія	дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та твердою дисперсною фазою.
Емульсія	дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та рідкою дисперсною фазою. Емульсії „першого роду” - емульсії типу „масло у воді”; Емульсії „другого роду” - емульсії типу „вода у маслі”.

Дисперсійний метод отримання колоїдних розчинів	<p>полягає в подрібненні речовини до маленьких частинок.</p> <p>-механічним способом (кульові млини, ультразвук);</p> <p>-хімічна диспергація (пептизація): осад речовини переводиться в колоїдний стан додаванням поверхнево–активних сполук: мила, білків.</p>
Конденсаційний метод отримання колоїдних розчинів	<p>фізична конденсація:</p> <p>-випаровування розчинника, внаслідок чого йде конденсація твердої фаза;</p> <p>-заміна розчинника, наприклад, коли спиртовий розчин холестерину вилити у воду;</p> <p>хімічна конденсація – використання реакцій, в яких осади формуються з маленьких частинок.</p>
Діаліз	полягає в вилученні низькомолекулярних домішок шляхом дифузії крізь напівпроникну мембрану.
Гемодіаліз	Принципи діалізу використовують в апараті “штучна нирка”, де потік крові пропускають крізь штучні напівпроникні мембрани. З одного боку мембрани циркулює компенсаційна рідина, а з іншого боку - кров пацієнта. В результаті в компенсаційну рідину переходять надлишкові кількості метаболітів і токсинів, які накопичуються при захворюваннях нирок.
Електродіаліз	Якщо домішками є лише електроліти, для прискорення діалізу можна створити електричне поле що прискорює перехід іонів.
Ультрафільтрація	Проводять фільтрування колоїдного розчину через напівпроникну мембрану при підвищеному тискові. При цьому колоїдні частки затримуються мембраною, а домішки покидають колоїдний розчин.
Осмотичний тиск	<p>рівняння Вант-Гоффа: $\pi_{осм} = \frac{\nu}{N_A} RT$</p> <p>де R – газова стала;</p> <p>T – температура;</p> <p>N_A – число Авогадро;</p> <p>ν – частинкова концентрація.</p> <p>$\pi_{осм}(\text{колоїдних розчинів}) < \pi_{осм}(\text{істинних розчинів})$</p>
Седиментація	осадження частинок під дією сили земного тяжіння.
Оптичні властивості колоїдних розчинів	Проходження світла через колоїдну систему викликає три оптичних ефекти: поглинання, відбиття та розсіювання променів.
Явище опалесценції колоїдних розчинів	Розсіювання променів проявляється у вигляді матового світіння блакитного відтінку при освітленні боковим світлом.

Ефект Тіндаля	при пропусканні паралельного пучка світла через колоїдний розчин спостерігається конус розсіяного світла (конус Тіндаля).
Електроосмос	явище пересування дисперсійного середовища (тобто розчинника) відносно нерухомої дисперсної фази.
Електрофорез	явище пересування колоїдних частинок відносно дисперсійного середовища (розчинника), під впливом постійного електричного струму.
Міцела	електрично нейтральна частинка дисперсної фази з оточуючим її подвійним електричним шаром.
Агрегат	складається з декількох сотень або тисяч атомів (m), являє собою мікрочастинки важкорозчинної сполуки (в рівнянні реакції позначають як “↓”). Наприклад: $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$ $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$
Потенціалвизначальний іон	іон, здатний до вибіркової адсорбції на поверхні агрегата. Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до правила Панета - Фаянса: це іони, які входять до складу кристалічної ґратки (або ізоморфні їм) агрегата. Наприклад: Якщо реакція відбуватиметься в надлишку KI, то на поверхні агрегата AgI будуть адсорбуватися іони I ⁻ , їх кількість n. Іони йодиду визначають потенціал і заряд поверхні. $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$
Ядро колоїдної частинки.	Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами Наприклад: $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$
Протиіони	іони протилежного знаку до ядра, які під дією електростатичних сил притягуються до ядра, компенсуючи заряд ядра. Їх кількість рівна кількості потенціалвизначальних іонів (n). $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$
Адсорбційний шар	Потенціалвизначальні іони та частина протиіонів (n - x), які найближче розташовані до ядра. Наприклад: $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$
Гранула (колоїдна частинка)	Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів. Знак її заряду визначається знаком заряду потенціалвизначальних іонів. Наприклад: $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$
Дифузний шар	Решта x протиіонів, які нейтралізують заряд гранули та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно. $\{m[AgI] nI^{-(n-x)}K^+\}^{x-} xK^+$

дзета–потенціал (ζ) або електрокінетичний потенціал	Наявність поверхні поділу фаз між адсорбційним та дифузним шарами міцели обумовлює виникнення дзета–потенціалу, який представляє собою різницю між загальним зарядом потенціалвизначальних іонів і зарядом протиіонів, що знаходяться у адсорбційному шарі. Електрокінетичний потенціал вимірюють за швидкістю руху гранули колоїдної частинки в електричному полі при електрофорезі.
Ізоелектричний стан	Якщо загальний заряд потенціалвизначальних іонів дорівнює заряду протиіонів, то ζ -потенціал має нульове значення, а міцела знаходиться в ізоелектричному стані. Наприклад: $\{m[AgI] nI^{-n} K^{+}\}^0$

Приклади виконання вправ

Приклад 1

Як зміниться інтенсивність розсіяного світла у колоїдної системи, якщо довжину хвилі падаючого світла зменшити вдвічі?

Розв'язок:

Інтенсивність розсіяного світла (I) зворотно пропорційна довжині хвилі світла в четвертому ступені (λ^4):

$$I = k \frac{I_0 n V^2}{\lambda^4}$$

Якщо довжина хвилі падаючого світла зменшується вдвічі, то $\lambda^4 = 2^4 = 16$. Так як інтенсивність розсіяного світла зворотно пропорційна довжині хвилі світла, то інтенсивність розсіяного світла (I) збільшиться у 16 разів.

Приклад 2

Пояснити структуру будови та склад міцели золю AgI утвореного при взаємодії аргентум нітрату в розчині з надлишком калій йодиду.

Розв'язок:

Золь утворюється за реакцією: $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$

Основою колоїдної частинки є електронейтральний *агрегат*, що складається з декількох сотень або тисяч атомів, являє собою мікрористали важкорозчинної сполуки (в нашому випадку *m AgI*).

Реакція відбуватиметься в надлишку KI , то *потенціалвизначальними іонами*, за правилом Панета — Фаянса, є іони йоду, бо вони добудовують кристалічну решітку AgI , і тому саме вони, а не іони калію, утворюють потенціалвизначальний шар, їх кількість n .

Іони йодиду є потенціалвизначальними, визначають потенціал і заряд поверхні.

Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами називається *ядром* колоїдної частинки.

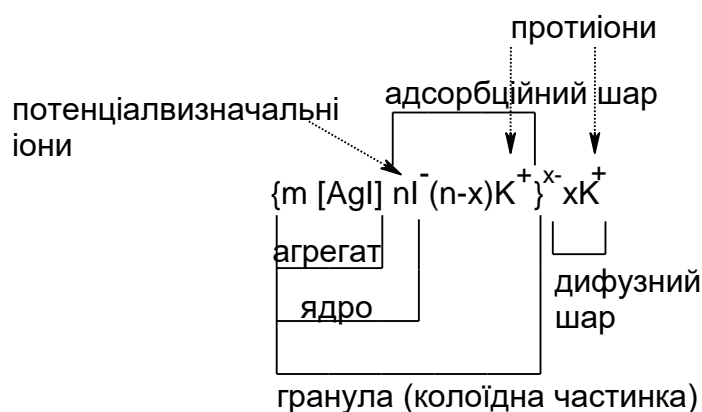
Під дією електростатичних сил до ядра притягується n іонів протилежного знаку – *протиіони*, які компенсують заряд ядра. У даному випадку цю роль виконують іони K^+ .

Частина протиіонів ($n-x$), які найближче розташовані до ядра, перебувають в шарі рідини і створюють *адсорбційний шар*.

Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою* (або колоїдною частинкою).

Решта x протиіонів, які нейтралізують заряд поверхні та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно. Тому цей шар називається *дифузним*.

Гранула разом з дифузним шаром називається *міцелюю*. Структуру міцели можна зобразити формулою:



Приклад 3

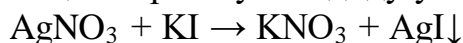
Яку будову матиме міцела золю аргентум йодиду, що одержаний з розчинів $AgNO_3$ та KI :

- а) за надлишком калій йодиду;
- б) за надлишком аргентум нітрату?

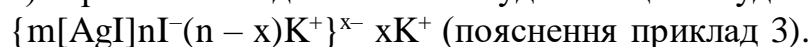
В якій міцелі гранула буде рухатися до катоду при електрофорезі?

Розв'язок:

Міцела аргентум йодиду утворюється за наступною реакцією:



а) В розчині з надлишком KI будова міцели буде такою:

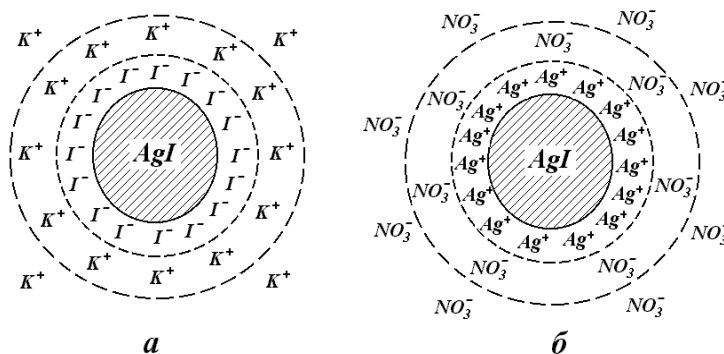


б) В розчині з надлишком $AgNO_3$:

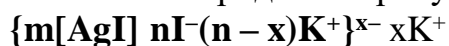
Ядро міцели утворюється з малорозчинного AgI . На його поверхні починають у відповідності з правилом вибіркової адсорбції Панета – Фаянса, адсорбуватись іони Ag^+ , які знаходяться в розчині в надлишку і які можуть піти на добудову кристалу AgI . Вони створюють позитивний заряд ядра і є потенціалвизначальними. До цього шару приєднуються негативно заряджені

іони $(n-x)\text{NO}_3^-$, які утворюють адсорбційний шар. Частина іонів $(x)\text{NO}_3^-$ формує дифузний шар.

Будова міцели буде такою: $\{ m [\text{AgI}] \cdot n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^- \}^{x+} x\text{NO}_3^-$

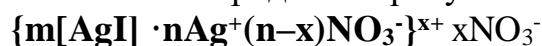


Негативно заряджена гранула



При електрофорезі в міцелі $\{ m[\text{AgI}] \cdot n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^- \}^{x+} x\text{NO}_3^-$ гранула буде рухатися до катоду, тому що вона заряджена позитивно.

Позитивно заряджена гранула



Приклад 4

До катоду чи аноду при електрофорезі рухатимуться протиіони дифузного шару в міцелі $\{ m[\text{AgI}] n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^- \}^{x+} x\text{NO}_3^-$?

Розв'язок:

Дифузний шар формують протиіони $x\text{NO}_3^-$, отже дифузний шар негативно заряджений і тому при електрофорезі іони $x\text{NO}_3^-$ будуть рухатися до аноду.

Приклад 5

Написати формулу міцели і гранули (в ізоелектричному стані) одержаних при надлишку BaCl_2 : $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$;

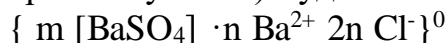
Розв'язок:

Малорозчинний барій сульфат утворює кристалічний агрегат, який складається з $m \text{BaSO}_4$. На поверхні агрегата адсорбується n іонів Ba^{2+} (так як в надлишку BaCl_2). З рівняння дисоціації $n \text{BaCl}_2 \rightarrow n \text{Ba}^{2+} + 2n \text{Cl}^-$ випливає, що $n \text{Ba}^{2+}$ відповідає $2n \text{Cl}^-$. З поверхнею ядра зв'язано $(2n-x)$ іонів Cl^- . Решта протиіонів (x) Cl^- розміщуються в дифузному шарі.

Будова міцели буде такою: $\{ m [\text{BaSO}_4] n \text{Ba}^{2+} (2n-x) \text{Cl}^- \}^{x+} x \text{Cl}^-$

Якщо гранула знаходиться в ізоелектричному стані, то загальний заряд потенціалвизначальних іонів дорівнює заряду протиіонів. На поверхні агрегата адсорбується n іонів Ba^{2+} . З поверхнею ядра зв'язано $2n$ хлорид іонів Cl^- , дифузний шар відсутній.

Будова гранули (в ізоелектричному стані) буде такою:

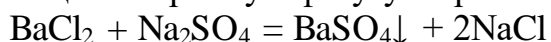


Приклад 6

Золь BaSO_4 одержали при зливанні однакових об'ємів розчинів BaCl_2 з молярною концентрацією 0,005 моль/л та Na_2SO_4 з молярною концентрацією 0,02 моль/л. Які іони утворюють дифузний шар?

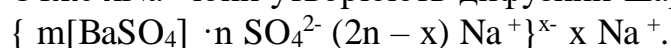
Розв'язок:

Міцела барій сульфату утворюється за наступною реакцією:



Малорозчинний барій сульфат утворює кристалічний агрегат, який складається з m BaSO_4 . На його поверхні починають у відповідності з правилом вибіркової адсорбції Панета – Фаянса, адсорбуватись n іонів SO_4^{2-} , які знаходяться в розчині в надлишку (так як молярна концентрація Na_2SO_4 більша) і які можуть піти на добудову BaSO_4 . Вони створюють негативний заряд ядра і є потенціалвизначальними. До цього шару приєднуються протилежно заряджені $(2n-x)$ іони Na^+ , які утворюють адсорбційний шар. Решта протиіонів (x) Na^+ розміщуються в дифузному шарі.

Отже $x\text{Na}^+$ іони утворюють дифузний шар міцели:

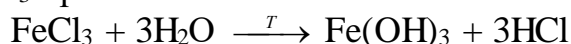


Приклад 7

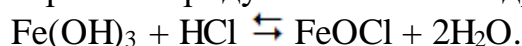
Яка формула міцели золю, отриманого в результаті реакції гідролізу ферум (III) хлориду, враховуючи, що потенціалвизначальними іонами є іони FeO^+ ?

Розв'язок:

Реакція гідролізу FeCl_3 протікає за схемою:



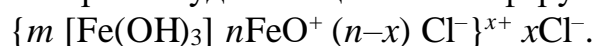
Ядром міцели стає малорозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поверхневі молекули якого взаємодіють із HCl і утворюють продукт неповного гідролізу FeOCl :



Молекули FeOCl дисоціюють:

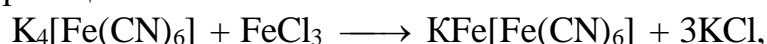


Утворені іони FeO^+ стабілізують колоїдну частинку, адсорбуючись на її поверхні. Будова міцели золю ферум (III) гідроксиду:



Приклад 8

Яку формулу матиме міцела золю берлінської лазурі $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, одержаного за реакцією:



якщо під час електрофорезу гранула переміщується до аноду?

Розв'язок:

Якщо під час електрофорезу гранула переміщується до аноду, то це означає, що гранула заряджена негативно. Знак її заряду визначається знаком заряду потенціалвизначального іона.

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку FeCl_3 , то на поверхні агрегата $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ будуть адсорбуватись іони Fe^{3+} (Вибіркова адсорбція

відбувається відповідно до правила Панета - Фаянса: це іони, які входять до складу кристалічної ґратки агрегата.). Іони Fe^{3+} є потенціалвизначальними тобто створюють позитивний заряд ядра і гранули.

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то на поверхні агрегата $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ будуть адсорбуватися іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до правила Панета - Фаянса: це іони, які входять до складу кристалічної ґратки агрегата.). Іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ створюють негативний заряд ядра і гранули, тобто є потенціалвизначальними.

Таким чином формула міцели золю берлінської лазурі в надлишку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ має формулу: $\{m \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} (4n-x) \text{K}^+ \}^{x-} x \text{K}^+$.

Приклад 9

Поясніть чому при запальних процесах відбувається злипання та осідання еритроцитів.

Розв'язок:

При запальних процесах в плазмі крові підвищується вміст білків гострої фази - фібриногену, імуноглобулінів та інших. Ці білки адсорбуються на поверхні еритроцитів, що зменшує їх дзета-потенціал. Фактори, що призводять до зменшення дзета-потенціалу, підвищують імовірність злипання клітин між собою та впливають на швидкість осідання еритроцитів під дією сили земного тяжіння.

7. Коагуляція колоїдних розчинів. Властивості розчинів біополімерів.

Перелік основних термінів

Термін	Змістове значення
Коагуляція колоїдних розчинів	процес агрегації (злипання) твердих частинок.
Правило Шульце-Гарді	коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніше, чим вищий його заряд.
Поріг коагуляції $C_k \left(\frac{1}{z} x \right)$	мінімальна молярна концентрація електроліту, при котрій настає коагуляція колоїдного розчину. $C_k \left(\frac{1}{z} x \right) = \frac{C \left(\frac{1}{z} x \right) \cdot V_{(ел-ту)}}{V_{(золя)} + V_{(ел-ту)}}, \text{ ммоль/л}$ $C \left(\frac{1}{z} x \right)$ – молярна концентрація еквівалента електроліту; $V_{(золя)}$ – об'єм золя; $V_{(ел-ту)}$ – об'єм електроліту.
Коагулююча здатність $V_k(x)$	величина, обернена порогу коагуляції,

	$V_k(x) = \frac{1}{C_k \left(\frac{1}{z}x\right)}, \text{ л/ммоль.}$
Теорія ДЛФО	поріг коагуляції обернено пропорційний заряду коагулюючого іону у шостому ступені (для сильно заряджених частинок золя).
Колоїдний захист	стабілізація ліофобних дисперсних систем за допомогою ВМС, які адсорбуються на поверхні частинок й перешкоджають їх злипанню.
Захисне число	дорівнює масі (в мг) сухої високомолекулярної речовини, що здатна захистити 10мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1мл розчину натрій хлориду з масовою часткою NaCl 10%.
Високомолекулярні сполуки (ВМС) Полімери	речовини з молекулярною масою більшою 10000 відносних одиниць маси. Макромолекули побудовані з великого числа ланок (мономерів), що повторюються.
Набрякання	самодовільне проникнення низькомолекулярної рідини в середовище молекул ВМС і зв'язане з цим розсовування ланок, а потім і ланцюгів макромолекул. На першій стадії утворюються сольватні оболонки із молекул розчинника ($\Delta H < 0$). На другій стадії відбувається дифузія молекул розчинника в пустоти між ланками і ланцюгами макромолекул ($\Delta H = 0$), що супроводжується значним збільшенням об'єму системи. Розчинення ВМС самодовільний процес ($\Delta G < 0$).
Необмежене набрякання	набрякання, яке завершується повним розчиненням полімеру та утворенням молекулярного розчину.
Обмежене набрякання	набрякання йде до певної межі і завершується утворенням драглів, що містять просторову сітку з ланцюгів полімеру, заповнену молекулами розчинника.
Тиксотропія	Гелі та драглі частинки яких зв'язані слабкими міжмолекулярними силами (водневі зв'язки, сили Ван-дер-Ваальса, гідрофобні взаємодії) при механічному впливі здатні розріджуватися, а потім у стані спокою – знову драглюватись (ізотермічний процес).
Синерезис	процес самодовільного поділу драглів на дві фази. З виділенням рідини драглі зменшуються в об'ємі і стають менш прозорими.
Коацервація	процес самовільного об'єднання водних оболонок кількох частинок, без злиття самих частинок.
Висолювання	процес осадження білків з розчину під дією

	водопоглинаючих речовин. Такими є солі лужних металів та амонію, іони яких утворюють власні великі гідратні оболонки (Li^+ , Na^+ , K^+ , SO_4^{-2} , PO_4^{3-} , CH_3COO^-)
Ізоелектрична точка білка	це таке значення рН при якому молекула білка знаходиться в ізоелектричному стані, тобто коли число позитивних зарядів на молекулі дорівнює числу негативних зарядів. $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{COO}^-$ (біполярний іон)
Методи визначення ІЕТ	1) за електрофоретичною рухливості білка: у розчині, рН якого дорівнює ІЕТ, електрофорез не спостерігається; 2) за інтенсивністю помутніння розчину ВМС при додаванні солей: максимальне помутніння спостерігається в розчині, рН якого максимально наближається до ІЕТ; 3) за інтенсивністю набрякання: мінімальне набрякання спостерігається в розчині, рН котрого максимально наближається до ІЕТ; 4) за швидкістю драглеутворення: максимальна швидкість драглеутворення спостерігається в розчині, рН якого максимально наближається до ІЕТ.
Осмотичний тиск розчинів ВМС	Рівняння Галлера: $\pi = \frac{\rho(X)}{M(X)} \cdot R \cdot T + k \cdot \rho^2(X),$ $\rho(X)$ – масова концентрація ВМС; R – універсальна газова стала, T – температура, k – константа, яка залежить від властивостей ВМС та розчинника (у випадку макромолекул, що мають глобулярну форму, $k = 0$).
Онкотичний тиск	Частина (0,5%) від загального осмотичного тиску плазми крові, що обумовлена наявністю білків у крові. Онкотичний тиск плазми крові дорівнює $3,5 \cdot 10^3 - 3,9 \cdot 10^3$ Па.
Рівновага Доннана	Між вмістом невеликих катіонів та аніонів в середині клітини та в міжклітинній рідині встановлюється рухлива рівновага, але таким чином, що в середині клітини концентрація іонів завжди буде вищою, ніж в міжклітинній рідині, за рахунок тих іонів які зв'язуються з білковими молекулами. В результаті цього в клітині осмотичний тиск дещо вищий, що і створює певний її тургор. Ця мембранна рівновага описується рівнянням Доннана: $X = \frac{C_3^2}{C_B + 2C_3}$

	C_3 – початкова молярна концентрація низькомолекулярного електроліту в розчині ззовні клітини; C_B – початкова молярна концентрація високомолекулярного електроліту усередині клітини; X – зменшення молярної концентрації електроліту, який із зовнішнього розчину перейшов усередину клітини.
Якщо $C_3 \gg C_B$	можна знехтувати доданком C_B , тоді: $X = \frac{C_3^2}{2C_3} = \frac{C_3}{2}$. Рівномірний розподіл іонів по обидва боки мембрани.
Якщо $C_3 = C_B$	то $X = \frac{C_3^2}{3C_3} = \frac{C_3}{3}$. В середину клітини може перейти третя частина кількості іонів із зовнішнього розчину.
Якщо $C_3 \ll C_B$	можна знехтувати доданком C_3 , тоді: $X = \frac{C_3^2}{C_B}$ $X \approx 0$, тобто перехід іонів через мембрану в малій кількості.

Приклади виконання вправ

Приклад 1

При коагуляції золю електролітами одержані такі величини порогів коагуляції (ммоль/л): $c_k(KNO_3) = 50,0$; $c_k(1/2MgCl_2) = 0,8$; $c_k(NaBr) = 49,0$.

Який з наведених електролітів має найбільшу коагулюючу здатність?

Вказати коагулюючий іон.

Який знак заряду мають частинки (гранули) цього золю?

Розв'язок:

Величина, обернена порогу коагуляції, називається коагулююча здатність:

$$V_k(x) = \frac{1}{C_k \left(\frac{1}{z} x \right)}, \text{ л/ммоль.}$$

$$V_k(KNO_3) = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ л/ммоль;}$$

$$V_k(MgCl_2) = \frac{1}{0.8} = 1.25 \text{ л/ммоль;}$$

$$V_k(NaBr) = \frac{1}{49.0} = 0.0204 \text{ л/ммоль.}$$

$MgCl_2$ має найбільшу коагулюючу здатність.

Так як коагулююча дія тим сильніше, чим вищий заряд іона (правило Шульце-Гарді), порівняємо величину зарядів аніонів та катіонів:

Аніони (NO_3^- ; Cl^- ; Br^-): заряди однакові.

Катіони (K^+ , Mg^{2+} , Na^+): найвищий заряд має іон Mg^{2+} .

Оскільки аніони в усіх електролітах однозарядні то іонами – коагулянтами є катіони. Найвищий заряд має іон Mg^{2+} , отже він є коагулюючим іоном.

Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), (правило Шульце- Гарді), відповідно заряд гранули цього золю – негативний.

Приклад 2

Золь AgI одержали при надлишку AgNO₃. Який з наведених коагулюючих електролітів матиме найменший поріг коагуляції: KCl, FeSO₄, Al(NO₃)₃?

Розв'язок:

На поверхні агрегату AgI, адсорбуються іони Ag⁺, які знаходяться в розчині в надлишку. Вони створюють позитивний заряд ядра і гранули і є потенціалвизначальними.

Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), (правило Шульце- Гарді), відповідно заряд коагулюючого іона- негативний.

Коагулююча дія тим сильніше, чим вищий заряд іона (правило Шульце- Гарді). Найвищий заряд серед аніонів (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) має аніон SO₄²⁻, отже він є коагулюючим іоном.

Отже найбільшу коагулюючу здатність має електроліт FeSO₄.

Оскільки коагулююча здатність обернено пропорційна порогу коагуляції, то FeSO₄ матиме найменший поріг коагуляції.

Приклад 3

Який знак заряду мають гранули золю, якщо при коагуляції золю електролітами $c_k(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) > c_k(\frac{1}{3} \text{Al}(\text{NO}_3)_3)$?

Розв'язок:

Порівнюємо величину зарядів аніонів та катіонів:

Аніони (NO₃⁻; SO₄²⁻): найвищий заряд має іон SO₄²⁻.

Катіони (Al³⁺, Mg²⁺): найвищий заряд має іон Al³⁺.

Оскільки Al(NO₃)₃ має менший поріг коагуляції, то відповідно він має більшу коагулюючу здатність і коагулюючим іоном є іон Al³⁺.

Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду гранули (правило Шульце- Гарді), відповідно заряд гранули цього золю- негативний.

Приклад 4

Коагуляція 4 л золю ферум (III) гідроксиду відбулася при додаванні до нього 0,4 л розчину магній сульфату з молярною концентрацією еквівалента 0,0025 моль/л. Розрахувати поріг коагуляції.

Розв'язок:

Визначаємо поріг коагуляції:

$$C_k\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_{(ел-му)}}{V_{(золя)} + V_{(ел-му)}} = \frac{0.0025 \cdot 0.4}{4 + 0.4} = 2.27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Приклад 5

Коагулююча здатність іонів магнію, стосовно золю ферум (III) гідроксиду дорівнює 62,5 л/ммоль. Розрахувати мінімальну молярну концентрацію еквіваленту електроліта $MgSO_4$, що викликає коагуляцію золя $Fe(OH)_3$.

Розв'язок:

Коагулююча здатність - величина, обернена порогу коагуляції:

$$V_k(x) = \frac{1}{C_k \left(\frac{1}{z} x \right)}, \text{ Поріг коагуляції - мінімальна молярна концентрація}$$

електроліту, при котрій настає коагуляція колоїдного розчину.

$$C_k \left(\frac{1}{z} x \right) = \frac{1}{V_k(x)} = \frac{1}{62.5} = 0.016 \text{ ммоль/л.}$$

Приклад 6

Розташуйте іони Cs^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ в ряд зростання їх коагулюючої дії.

Розв'язок:

В ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія тим більша, чим більший радіус іона (іони з більшими радіусами слабкіше гідратовані).

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ зростання коагулюючої дії.

Приклад 7

Користуючись величинами золотого числа (в мг) виберіть ВМС, яка матиме найбільшу захисну дію для підвищення агрегативної стійкості фармацевтичного препарату: желатин – 0,01; декстрин – 20,0; сапонін – 115,0; яєчний альбумін – 2,5.

Розв'язок:

Золоте число – мінімальна маса ВМС, яка захищає від коагуляції 10мл червоного золю золота при додаванні 1мл розчину натрій хлориду з масовою часткою 10%.

Найменше золоте число має желатин – 0,01, отже желатин матиме найбільшу захисну дію.

Приклад 8

Ізoeлектрична точка білка дорівнює 6,6. Білок знаходиться в буферному розчині з $[H^+] = 10^{-8}$ моль/л. До якого електроду буде рухатися білок під час електрофорезу?

Розв'язок:

$$pH \text{ буферного розчину } pH = -\lg[H^+] = -\lg(10^{-8}) = 8.$$

Якщо ІЕТ білка 6,6, то при $pH = 8,00$ (лужне середовище) макроіони будуть мати негативний заряд:

$H_3N^+-R-COO^- + OH^- \rightarrow H_2N-R-COO^- + H_2O$ (аніон білка в лужному середовищі) і білок буде рухатися до аноду.

Приклад 9

Ізоелектрична точка білка дорівнює 4,5. Білок знаходиться в буферному розчині з $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л. До якого електроду буде рухатися білок під час електрофорезу?

Розв'язок:

pH буферного розчину $pH = -\lg[H^+] = -\lg(10^{-3}) = 3$.

Якщо ІЕТ білка 4,5, то при pH = 3,00 (кисле середовище) макроіони будуть мати позитивний заряд:

$H_3N^+-R-COO^- + H^+ \rightarrow H_3N^+-R-COOH$ (катіон білка в кислому середовищі) і білок буде рухатися до катоду.

Приклад 10

ІЕТ казеїну 4,50, до якого електроду буде рухатися білок під час електрофорезу при pH = 4,5?

Розв'язок:

Якщо ІЕТ білка 4,5, то при pH = 4,5 електрофорез не спостерігається, тому що в ізоелектричному стані молекула білка електронейтральна (число позитивних зарядів на молекулі дорівнює числу негативних зарядів: $H_2N-R-COOH \rightarrow H_3N^+-R-COO^-$).