Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
имени академика И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Образец ответов на экзаменационные вопросы с комментариями

Вопрос 1. Напишите формулу, отражающую связь изотонического коэффициента со степенью диссоциации.

ОТВЕТ: $i = 1 + \alpha(n-1)$, где

i — изотонический коэффициент Вант-Гоффа, который учитывает электролитическую диссоциацию веществ и взаимодействие ионов в растворе;

α — степень диссоциации слабого электролита;

n — количество ионов, образующихся из одной молекулы слабого электролита.

КОММЕНТАРИЙ:

Степень диссоциации слабого электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Будем считать, что из N молекул электролита продиссоциировало x молекул, образовав ($x \cdot n$) ионов (n — число ионов, образующихся при диссоциации молекулы). Поскольку изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации, получаем

$$i = N + \frac{x(n-1)}{N} = N + \frac{x}{N}(n-1) = 1 + \alpha(n-1) \qquad pH = -\lg(\alpha \cdot C)$$

Таким образом: $i = 1 + \alpha(n-1) \qquad \alpha = \frac{i-1}{n-1}$

В разбавленных растворах неэлектролитов отсутствует не только диссоциация, но и взаимодействие частиц растворённого вещества. В этом случае изотонический коэффициент Вант-Гоффа равен 1. В разбавленных растворах сильных электролитов нужно учитывать только количество ионов, образующихся из формульной единицы данного сильного электролита, а в концентрированных растворах ещё и силу межионного взаимодействия, поэтому значение изотонического коэффициента сильных электролитов в концентрированных растворах оказывается меньше ожидаемого значения.

Вопрос 2. Напишите математическое выражение закона разбавления Оствальда.

ОТВЕТ: $\alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C}}$, где

α — степень диссоциации слабого электролита;

$K_д$ — константа диссоциации слабого электролита;

C — концентрация слабого электролита.

КОММЕНТАРИЙ:

Закон разбавления Оствальда показывает связь константы диссоциации и степени диссоциации электролита через его концентрацию. Рассмотрим это на примере диссоциации условного слабого электролита AB: $AB \leftrightarrows A^{z+} + B^{z-}$

Если исходная концентрация электролита равна C, то с учётом степени диссоциации концентрация молекул, подвергшихся диссоциации, равна ($\alpha \cdot C$), столько же образуется соответствующих ионов:$\alpha \cdot C$ катионов A^{z+} и $\alpha \cdot C$ анионов B^{z-}.

Тогда $K_д = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C - \alpha \cdot C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$

Если $\alpha \ll 1$, то есть когда $K_д \leq 10^{-5}$, и концентрация электролита не слишком мала, то $(1-\alpha) \approx 1$ и $K_д = \alpha^2$ C

Значит: $\alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C}}$

Вопрос 3. Напишите формулу для расчёта pH пропановой кислоты, если известна её степень диссоциации.

ОТВЕТ: Пропановая кислота — слабая одноосновная кислота, поэтому формула для расчёта pH будет иметь вид $pH = -\lg(\alpha \cdot C)$, где

α — степень диссоциации пропановой кислоты;

C — молярная концентрация пропановой кислоты.

Вопрос 4. Напишите формулу для расчёта буферной ёмкости бикарбонатного буферного раствора по кислоте.

ОТВЕТ:

Рассмотрим случай определения буферной ёмкости при добавлении соляной кислоты, тогда формула для расчёта буферной ёмкости будет иметь вид:

$$B_k = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{|pH_{исх} - pH_{доб.HCl}| \cdot V_{б.с.}}$$, где

B_k — буферная ёмкость по кислоте;

N_{HCl} — молярная концентрация эквивалента кислоты (HCl);

V_{HCl} — объём кислоты (HCl);

$pH_{исх}$ — исходное значение pH, рассчитываемое по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}}$$

$pH_{доб.HCl}$ — значение pH после добавления кислоты (HCl);

$V_{б.с.}$ — объём буферной системы.

Вопрос 5. Напишите формулу для расчёта равновесного электродного потенциала окислительно-восстановительного биологического электрода при $pH \neq 7$

<u>ОТВЕТ</u>: $E_{о/в} = E^{o} - 0,059\,pH + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[окисл.форма]}{[восст.форма]}$, где

[окисл. форма] и [восст. форма] — равновесные молярные концентрации эквивалента окисленной и восстановленной форм одного вещества (причём, в электрохимии принято считать окисленной и восстановленной формами одного вещества два индивидуальных вещества, которые могут превращаться друг в друга в результате отдачи или присоединения электронов и, возможно, катионов водорода).

Например, пируват + $2H^{+}$ + $2e^{-}$ ⇆ лактат, где пируват — анион пировиноградной кислоты (2-оксопрпановой кислоты), а лактат — анион молочной кислоты (2-гидроксипропановой кислоты).

рH — pH раствора, при котором производилось измерение электродного потенциала.

$E_{о/в}$ — равновесный окислительно-восстановительный потенциал окислительно-восстановительного биологического электрода, *о* — окисленная форма, *в* — восстановленная форма.

$E^{o}_{о/в}$ — стандартный равновесный окислительно-восстановительный потенциал окислительно-восстановительного биологического электрода при рH = 0, измерить который невозможно, поэтому его рассчитывают по формуле $E_{о/в} = E_{о/в}{}^{o'} - 0,059 \cdot 7$, где

$E^{o'}_{о/в}$ — табличное значение стандартного равновесного окислительно-восстановительного потенциала окислительно-восстановительного биологического электрода, измеренного при рH = 7.

<u>КОММЕНТАРИЙ:</u>

Для расчёта равновесных электродных потенциалов используют соответствующее уравнение Нернста, отвечающее конкретному окислительно-восстановительному равновесию.В случае окислительно-восстановительного биологического электрода равновесие записывается как $окисл.форма + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftarrows восстановл.форма$

Тогда при любом pH уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{о/в} = E^{o} - 0,059\,pH + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[окисл.форма]}{[восст.форма]}$$

Вопрос 6. Напишите формулу мицеллы золя, образующегося в результате химической реакции между йодидом калия и нитратом серебра, взятым в избытке.

ОТВЕТ: Уравнение протекающей реакции: $mKI + (m+n)\ AgNO_3 \rightarrow mAgI\downarrow + nAg^+ + mK^+ + nNO_3^-$

Формула образовавшегося золя:

$$\left\{\left[AgI\right]_m nAg^+ \left(n-x\right) NO_3^-\right\}^{x+} x\ NO_3^-$$

КОММЕНТАРИЙ:

Золи (или коллоидные растворы) — это высокодисперсные двухфазные системы, которые образованы твёрдой дисперсной фазой с размерами частиц в пределах от 1 до 100 нм и жидкой дисперсионной средой. Одним из способов образования таких систем является метод химической конденсации.

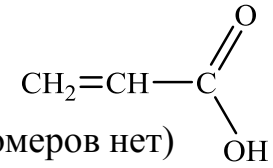
Структурными единицами золей являются мицеллы. Коллоидная мицелла золя йодида серебра, образовавшегося при взаимодействии йодида калия и нитрата серебра, представляет собой микрокристалл йодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из раствора катионов Ag^+ или анионов I^-. Если реакция проводится в избытке йодида калия, то кристалл будет адсорбировать ионы I^-; а при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+. В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщающие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл — ядром мицеллы. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом — противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя так называемый адсорбционный слой противоионов; ядро вместе с адсорбированными на нём противоионами называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, количество которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоёв находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции–десорбции.

В нашем случае потенциалопределяющими ионами являются ионы серебра, микрокристалл будет заряжаться положительно, противоионами будут служить нитрат-ионы.

Вопрос 7. Определить, у какого соединения существуют конформационные изомеры: пропеновая кислота, бензойная кислота, циклогексанкарбоновая кислота. Изобразите наиболее устойчивую конформацию выбранного соединения.

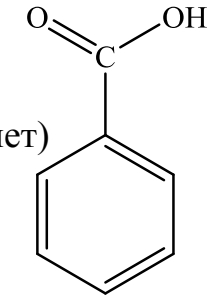
ОТВЕТ:

пропеновая кислота



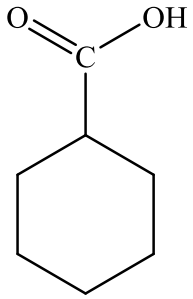
(конформационных изомеров нет)

бензойная кислота

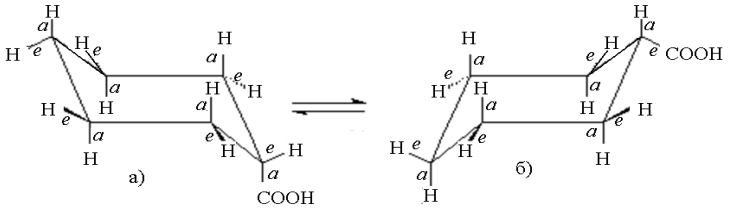


(конформационных изомеров нет)

циклогексанкарбоновая кислота



(конформационные изомеры существуют)



КОММЕНТАРИЙ:

Конформационные изомеры — это разновидность динамических пространственных изомеров (стереоизомеров), которые существуют у веществ, в молекулах которых есть простые сигма-связи, соединяющие два sp^3-гибридных атома углерода.

В молекулах пропеновой и бензойной кислот все атомы углерода имеют sp^2-гибридное состояние, а в молекуле циклогексанкарбоновой кислоты атомы углерода, входящие в состав циклогексанового кольца, имеют sp^3-гибридное состояние. Такие циклы могут существовать в конформациях «кресло», «ванна» («лодка») и «твист». Наиболее устойчива из них конформация «кресло» с экваториальным расположением наиболее объёмных заместителей.

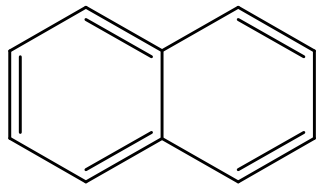
В конформации «кресло» в отличие от конформации «ванна» отсутствуют не только угловые, но и торсионные напряжения. Энергетически более выгодной является та конформация кресла, в которой объёмные заместители находится в экваториальном положении, то есть расположены на связях, которые лежат под углом 109,5° к оси симметрии, так как в этом случае в молекуле отсутствуют 1,3-диаксиальные взаимодействия, которые обусловлены отталкиванием заместителя и атомов водорода, возможное в аксиальных положениях.

Наиболее выгодная конформация циклогексанкарбоновой кислоты представлена на рисунке б).

Вопрос 8. Доказать ароматичность нафталина.

ОТВЕТ:

1. Молекула нафталина имеет плоский цикл (все атомы находятся в состоянии sp^2-гибридизации).
2. В замкнутом сопряжении участвуют все атомы цикла.



Сопряженная система содержит 10 π-электронов, следовательно, правило

Хюккеля выполняется, т.к. $z = 10$, тогда $n = \frac{(10-2)}{4} = 2$ — целое число.

КОММЕНТАРИЙ:

Ароматичность — понятие, характеризующее совокупность особых структурных, энергетических и магнитных свойств, а также особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей. Ароматические соединения, несмотря на высокую степень ненасыщенности:

1) предпочтительно вступают в реакции замещения, а не присоединения;
2) устойчивы к мягкому окислению.

Ароматическая система — это плоская циклическая сопряженная система, удовлетворяющая правилу Хюккеля: $z = 4n + 2$

где z — число π- и p-электронов в сопряжённой системе, n = 0,1,2,3 ….

Молекула нафталина состоит из двух конденсированных шестиатомных **циклов**. Все углеродные атомы молекулы нафталина находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Молекула нафталина плоская, представляет собой замкнутую сопряженную систему, содержащую десять негибридизованных p-электронов, которые в результате бокового перекрывания образуют циклическое π–электронное облако.

Таким образом, нафталин ароматичен.

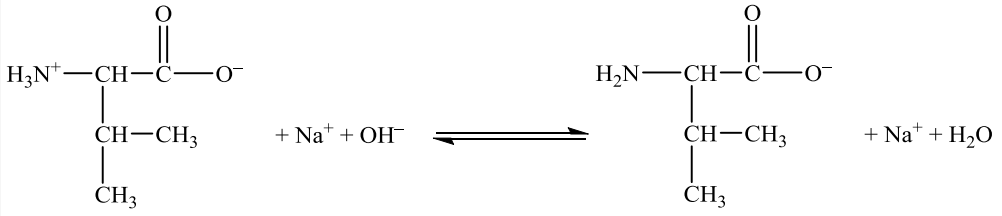
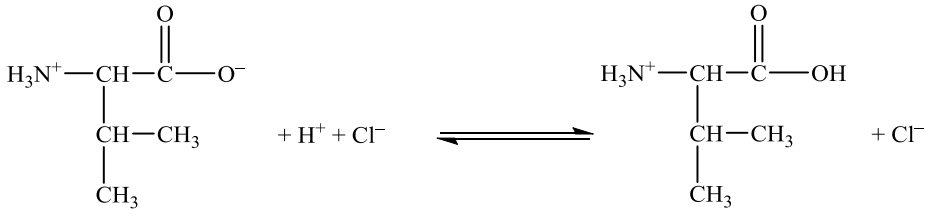
Вопрос 9. В сторону какой реакции сместится равновесие при понижении давления в системе

$$2O_{3\,(г)} \leftrightarrows 3\,O_{2\,(г)}?$$

ОТВЕТ: По принципу Ле Шателье равновесие смещается в сторону процесса, уменьшающего воздействие, оказанное на систему, находящуюся в равновесии. В данном случае равновесие смесится в сторону больших давлений и, следовательно, больших объёмов, то есть в сторону образования молекулярного кислорода.

Вопрос 10. Напишите уравнения реакций, характеризующих кислотно-основные свойства валина.

ОТВЕТ:

Кислотные свойства	Основные свойства
 Валинат-ион	 Катион валиния

КОММЕНТАРИЙ:

Валин — это аминокислота и поэтому, являясь амфотерным гетерофункциональным соединением, образует соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями (щелочами).

Вопрос 11 (задача). Имеются два раствора белка (p$I_{белка}$ = 9,8):

а) 0,001 М раствор аммиака;

б) раствор, содержащий 0,01 моль аммиака и 0,01 моль хлорида аммония.

Объясните, к каким электродам при электрофорезе будет двигаться молекула белка в этих растворах. $K_{ионизации}(NH_3)=1,8\cdot10^{-5}$

ОТВЕТ:

Заряд белка изменяется в зависимости от значения pH раствора, в котором белок находится. В изоэлектрическом состоянии белок электрофоретически неподвижен, то есть движется хаотически, в заряженном состоянии белок приобретает направленное движение. При pH>pI белок заряжен отрицательно, движется к аноду, при pH<pI белок заряжен положительно, движется к катоду.

Рассчитаем pH растворов и сравним его с pI:

а) аммиак – слабое основание, по известной константе ионизации pH раствора слабых оснований рассчитывается по формуле:

$$pH = 14 - \frac{pK_b - \lg C}{2}$$

где pK_b = –lgK_b (для аммиака имеем pK_b = –lg(1,8·10^{-5}) = 4,75).

$$pH = 14 - \frac{4,75 - \lg 0,001}{2} = 14 - \frac{4,75 - (-3)}{2} = 14 - 3,875 = 10,125 > 9,8 \text{ ,}$$

следовательно, белок заряжен отрицательно, движется к аноду.

б) раствор, одновременно содержащий слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой, представляет собой буферную систему основного типа. В этом случае расчёт необходимо вести по формуле:

$$pH = 14 - pK_b - \lg\frac{N_c \cdot V_c}{N_0 \cdot V_0}$$

Для нашего случая имеем: $pH = 14 - 4,75 - \lg\frac{0,01}{0,01} = 9,25 < 9,8$, следовательно, белок заряжен положительно, движется к катоду.

Вопрос 12 (задача). Рассчитайте потенциал хингидронного электрода в растворе бензойной кислоты, наполовину нейтрализованной щёлочью. $K_{диссоциации}$ (бензойная кислота) =1,5·10^{-5}. $E^{o}_{ХГ}$ = 0,699 В.

ОТВЕТ:

Хингидронный электрод относится к электродам определения для измерения pH растворов. Его потенциал рассчитывается по формуле:

$E_{хг} = E^{o}_{хг} - 0,059pH$, где

$E_{ХГ}$ — равновесный окислительно-восстановительный потенциал хингидронного электрода;

$E^{o}_{ХГ}$ — стандартный равновесный окислительно-восстановительный потенциал хингидронного электрода, равный 0,699 В.

pH — pH раствора, при котором производилось измерение потенциала хингидронного электрода, в нашем случае это pH раствора бензойной кислоты, наполовину нейтрализованной щелочью. Такой раствор представляет собой буферную систему кислотного типа, в которой отношение равновесных концентраций соли и кислоты равно единице, а pH = pK_a.

Для бензойной кислоты, наполовину нейтрализованной щелочью,

$pH = pK_{диссоциации\ бензойной\ кислоты} = -lg(1,5 \cdot 10^{-5}) = 4,82$

Тогда потенциал хингидронного электрода примет значение $E_{хг} = 0,699 - 0,059 \cdot 4,82 = 0,415B$

Вопрос 13 (задача)

Рассчитайте температуру кипения водного раствора хлорида кальция с массовой долей растворённого вещества 0,1%.

Эбулиоскопическая постоянная воды $E\left(H_2O\right)=0,52\ \frac{\left(град.\cdot кг\right)}{моль}$

<u>ОТВЕТ</u>:

Согласно следствию закона Рауля температура кипения водных растворов выше, чем температура чистой воды. Повышение температуры разбавленных растворов нелетучих веществ не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально осмоляльной концентрации раствора.

$\Delta t_{кип}=(t_{кип}{}^{0}-t_{кип})=i\cdot C_m\cdot E_{H_2O}$, где

$(t_{кип}{}^{0}–t_{кип})$ — разность между температурой кипения чистой воды и водного раствора.

E_{H_2O} — эбуллиоскопическая постоянная воды,

$(i\cdot C_m)$ — осмоляльная концентрация нелетучего вещества в растворе.

i — изотонический коэффициент Вант-Гоффа, который учитывает электролитическую диссоциацию веществ и взаимодействие ионов в растворе. В разбавленных растворах сильных электролитов нужно учитывать только количество ионов, образующихся из формульной единицы данного сильного электролита. Для разбавленных растворов $i(CaCl_2) = 3$, так как $CaCl_2$ диссоциирует на три иона, тогда осмоляльная концентрация 0,1% раствора $CaCl_2$ будет равна:

$$i\cdot C_m=3\cdot\frac{m_{CaCl_2}\cdot 1000}{M_{CaCl_2}\cdot m_{H_2O}}=3\cdot\frac{\omega\%_{CaCl_2}\cdot 1000}{M_{CaCl_2}\cdot(100-\omega\%_{CaCl_2})}=3\cdot\frac{0,1\cdot 1000}{111\cdot(100-0,1)}=2,7\,моль/л$$

Тогда $\Delta t_{кип}=(100-t_{кип})=2,7\,\frac{моль}{кг}\cdot 0,52\,\frac{град\cdot кг}{моль}=1,4\ град,\ а$

$t_{кип}=1,4+100=101,4^{o}C$