

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГОМЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей и биоорганической химии

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по медицинскому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся
по специальности 1-79 01 01 «Лечебное дело»

Гомель
ГомГМУ
2015

УДК 54 (072)

ББК 24.1я7.3

Р 84

Авторы:

*А. В. Лысенкова, Л. В. Чернышева, В. А. Филиппова,
Л. В. Прищепова, М. В. Одинцова, К. И. Короткова, Е. А. Перминова,
А. К. Довнар, И. В. Прищепова, Е. А. Зыкова*

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии

Белорусского государственного университета транспорта

А. С. Неверов;

кандидат химических наук, доцент,
заведующий кафедрой химии

Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины

Н. И. Дроздова

Руководство к лабораторным занятиям по общей химии: учеб.-метод.
Р 84 пособие / А. В. Лысенкова [и др.]. — Гомель: ГомГМУ, 2015. — 208 с.
ISBN 978-985-506-

Учебно-методическое пособие включает основные теоретические вопросы, лабораторный практикум по курсу общей химии, а также задачи и упражнения для самоконтроля знаний и эталоны решения задач.

Предназначено для студентов 1 курса лечебного факультета медицинских вузов.

Утверждено и рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный медицинский университет» 24 июня 2015 г., протокол № 4.

УДК 54 (072)

ББК 24.1я7.3

ISBN 978-985-506-

© Учреждение образования
«Гомельский государственный
медицинский университет», 2015

ТЕМА 1
ВВОДНОЕ ЗАНЯТИЕ.
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ
В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.
УЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА.
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

- 1) познакомить с задачами практикума, его содержанием и организацией, а также с правилами работы и техникой безопасности в химической лаборатории;
- 2) сформировать навыки работы с химической мерной посудой;
- 3) обучить производить расчеты и готовить растворы с заданной концентрацией, используя твердые вещества или растворы с известной концентрацией;
- 4) обучить производить расчеты, используя полученные знания по теме о химическом эквиваленте вещества.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

Понятие химического эквивалента широко используется в химии для выполнения количественных расчетов. Оно является основой одного из законов химии — закона эквивалентов. Химические количества растворенных веществ используются для выражения концентрации растворов.

Современный врач должен обладать знаниями основ современной теории растворов, так как важнейшие биохимические процессы в тканях живых организмов протекают именно в них, а большинство лекарственных средств усваиваются только в растворенном состоянии. Кроме того, современная теория электролитов служит научной основой для изучения электролитного баланса организма человека в норме и патологии.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ И УМЕНИЙ:

- а) уметь составлять уравнения химических реакций и расставлять коэффициенты в них;
- б) знать принципы классификаций химических реакций;
- в) уметь решать расчетные задачи на вычисление массы и объема продукта реакции, зная массу или объем исходного вещества или второго продукта реакции.
- г) иметь представление о составе и способах классификаций растворов;
- д) знать основные способы выражения состава растворов: массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация раствора, мольная доля растворенного вещества.

В результате проведения занятия студент должен:

1) знать:

- содержание, организацию, цели и задачи практикума по общей химии;
- правила работы и техники безопасности в химической лаборатории;

- правила противопожарной безопасности;
- план эвакуации студентов при пожаре;
- понятие о химическом эквиваленте и молярной массе эквивалента вещества;
- формулы для вычисления химического эквивалента и молярной массы эквивалента сложных веществ;
- формулировку закона эквивалентов и его математическое выражение;
- понятия о количественных способах выражения состава растворов:
 - а) молярная концентрация;
 - б) молярная концентрация эквивалента вещества — нормальная концентрация раствора;
 - в) моляльная концентрация;
 - г) титр;
 - д) массовая доля растворенного вещества;
 - е) мольная доля растворенного вещества.
- 2) *уметь*:
 - определять фактор эквивалентности веществ;
 - рассчитывать молярную массу эквивалента различных веществ;
 - выполнять расчеты по уравнениям химических реакций на основе закона эквивалентов;
 - производить расчеты по нахождению концентрации растворенного вещества в определенном объеме или массе раствора или растворителя;
 - выполнять расчеты для приготовления растворов вещества с заданной концентрацией.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ

Полученные знания и умения по теме занятия потребуются для, биохимии, фармакологии и физиологии.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 3.1. Понятие о химическом эквиваленте:
 - а) химический эквивалент;
 - б) фактор эквивалентности;
 - в) молярная масса эквивалента вещества;
 - г) молярный объем эквивалента вещества.
- 3.2. Закон эквивалентов.
- 3.3. Количественные способы выражения состава растворов:
 - а) молярная концентрация раствора;
 - б) молярная концентрация эквивалента вещества — нормальная концентрация раствора;
 - в) моляльная концентрация;
 - г) титр;
 - д) массовая доля растворенного вещества;
 - е) мольная доля растворенного вещества.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

В химической практике часто используют приготовление растворов с низкой концентрацией из более концентрированных растворов. Этот процесс называется разбавлением. Выполняя разбавление растворов водой необходимо помнить, что масса растворенного вещества при этом не изменяется. Соответственно можно записать:

число моль растворенного вещества в концентрированном растворе равно числу моль растворенного вещества после разбавления.

Следовательно,

$$\begin{array}{ccc} C_M (\text{конц}) \cdot V (\text{конц}) & = & C_M (\text{разб}) \cdot V (\text{разб}) \\ \text{химическое количество} & & \text{химическое количество} \\ \text{растворенного вещества} & & \text{растворенного вещества} \\ \text{до разбавления} & & \text{после разбавления} \end{array}$$

Лабораторная работа № 1

Приготовление растворов поваренной соли с заданной массовой долей из более концентрированного раствора

Определите ареометром плотность исходного концентрированного раствора NaCl. По таблице «Плотности и концентрации водных растворов» найдите массовую долю растворенного вещества в исходном растворе.

Рассчитайте объемы исходного раствора и воды, которые необходимы для приготовления раствора с заданной концентрацией.

Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объем исходного раствора NaCl, а затем разбавьте концентрированный раствор дистиллированной водой, доведя общий объем до метки (50 см³ или 100 см³). Перелейте приготовленный раствор в колбу.

Измерьте ареометром плотность полученного раствора.

Определите точность выполнения опыта, рассчитав абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представьте расчет объемов исходного раствора NaCl и воды, необходимых для приготовления раствора с заданной концентрацией.

2. Рассчитайте абсолютную (Д) и относительную (Д₀) ошибки эксперимента, используя формулы:

$$\begin{aligned} D &= X_{\text{экс.}} - X_{\text{ист.}}; \\ D_0 &= \frac{D}{X_{\text{ист.}}} \cdot 100\%, \end{aligned}$$

где Д — абсолютная ошибка;

Д₀ — относительная ошибка;

X_{экс.} и X_{ист.} — соответственно, экспериментальное и истинное значения определяемой величины.

Полученные результаты представьте в виде таблицы 1.

Таблица 1 — Расчет ошибок определения

ρ табл.	ρ эксп.	D	D_0 , %

Лабораторная работа № 2

Приготовление раствора соды из твердого вещества $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Рассчитайте массу твердого вещества кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100 мл раствора с заданной концентрацией.

Взвесьте рассчитанную навеску вещества на технических весах.

В мерную колбу на 100 см³ вставьте воронку и перенесите в нее навеску вещества. Небольшим количеством дистиллированной воды смойте вещество в колбу. Постепенно добавляя воду, добейтесь полного растворения вещества. Затем добавьте воду, доведя уровень раствора до метки. Уровень бесцветной жидкости определяют по нижнему мениску. Плотно закройте колбу пробкой и перемешайте раствор.

Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалента полученного раствора.

Определите по таблице «Плотности и концентрации водных растворов» плотность полученного раствора Na_2CO_3 и рассчитайте массовую долю его в полученном растворе.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Представьте расчет массы кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления требуемого объема раствора натрий карбоната.

2. Приведите расчет титра и молярной концентрации эквивалента полученного раствора натрий карбоната.

3. Приведите найденное по таблице «Плотности и концентрации водных растворов» значение плотности полученного раствора натрий карбоната и расчет его массовой доли в растворе.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ

Химическим эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять или высвобождать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях.

Важнейшей характеристикой химического эквивалента является молярная масса эквивалента вещества, выраженная в г/моль.

Молярная масса эквивалента вещества (г/моль) — это масса 1 моль эквивалента вещества, рассчитываемая по формуле:

$$M_{\text{э}} = M \cdot f_{\text{э}},$$

где $f_{\text{э}}$ — фактор эквивалентности, определяемый из уравнения химической реакции;

M — молярная масса вещества, г/моль

Фактор эквивалентности $f_{\text{э}}(X)$ — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности рассчитывается по формуле:

$$f_{\text{э}}(X) = \frac{1}{Z} \leq 1,$$

где Z — суммарный заряд обменивающихся ионов из 1 моль вещества для кислотно-основных реакций или число принятых или отданных электронов 1 моль вещества для окислительно-восстановительных реакций;

Z — целое положительное число, а фактор эквивалентности — меньше или равен 1. Величина Z зависит от природы вещества и уравнения химической реакции.

Молярную массу эквивалента для веществ различных классов соединений можно также рассчитать по следующим формулам:

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{Число атомов элемента} \times \text{валентность элемента}};$$

$$M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность}};$$

$$M_{\text{э}}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность}};$$

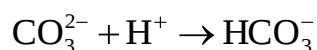
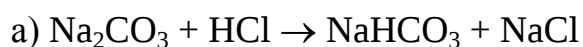
$$M_{\text{э}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{Число атомов металла} \times \text{валентность металла}}.$$

Для газообразных веществ определяется молярный объем эквивалента.

Молярный объем эквивалента вещества (л/моль) — это объем 1 моль эквивалента газообразного вещества, измеренный при н.у.

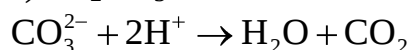
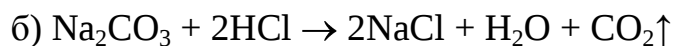
Например, $V_{\text{э}}(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль, а $V_{\text{э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль.

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях. Рассмотрим это на примерах:



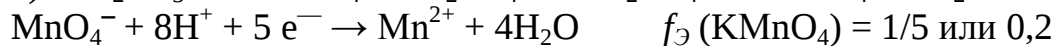
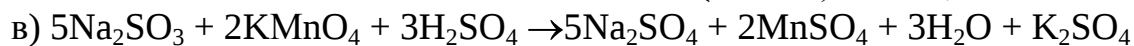
$$f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$$

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 1 = 106 \text{ г/моль}$$

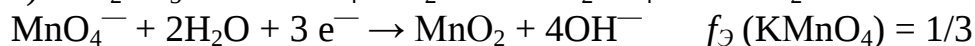
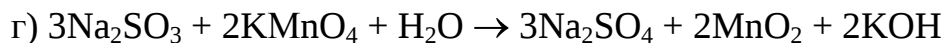


$$f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \text{ или } 0,5$$

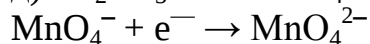
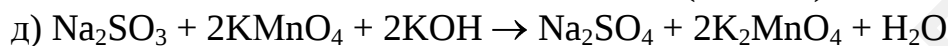
$$M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 0,5 = 53 \text{ г/моль}$$



$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 31,6 \text{ г/моль}$$



$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 52,7 \text{ г/моль}$$



$$f_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 1$$

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}$$

Закон эквивалентов: *Вещества взаимодействуют друг с другом и образуются в результате химических реакций в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Для условной химической реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$:

$$\nu_{\text{Э}}(\text{A}) = \nu_{\text{Э}}(\text{B}) = \nu_{\text{Э}}(\text{C}) = \nu_{\text{Э}}(\text{D}),$$

где $\nu_{\text{Э}}$ — химическое количество эквивалента вещества, моль

$$\nu_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}},$$

где m — масса вещества, г.

Следовательно,

$$\frac{m(\text{A})}{M_{\text{Э}}(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{Э}}(\text{B})} = \frac{m(\text{C})}{M_{\text{Э}}(\text{C})} = \frac{m(\text{D})}{M_{\text{Э}}(\text{D})}.$$

Для веществ в газообразном состоянии:

$$\frac{V(\text{A})}{V_{\text{Э}}(\text{A})} = \frac{V(\text{B})}{V_{\text{Э}}(\text{B})} = \frac{V(\text{C})}{V_{\text{Э}}(\text{C})} = \frac{V(\text{D})}{V_{\text{Э}}(\text{D})},$$

где $V(\text{A})$, $V(\text{B})$, $V(\text{C})$ и $V(\text{D})$ — объемы соответствующих газов, л.

Количественные способы выражения состава растворов

Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено либо безразмерными величинами — долями или процентами, либо величинами размерными — концентрациями.

В количественном анализе (широко применяемом для диагностических методов в современной медицине) для выражения состава раствора используют молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента вещества (нормальную концентрацию раствора), титр, моляльную концентрацию раствора.

Молярная концентрация равна количеству вещества (в моль), содержащегося в одном литре раствора. Она обозначается C_M и рассчитывается как отношение химического количества растворенного вещества X (моль) к объему раствора в литрах (V):

$$C_M(X) = \frac{\nu(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V},$$

где $m(X)$ — масса растворенного вещества, г,

$M(X)$ — молярная масса, г/моль

V — объем раствора, л.

Если объем V раствора измеряют в миллилитрах, то формула для расчета молярной концентрации имеет вид:

$$C_M(X) = \frac{1000 \cdot m(X)}{M(X) \cdot V}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальность или нормальная концентрация) равна количеству вещества эквивалента (моль), содержащегося в одном литре раствора. Она обозначается C_H и рассчитывается как отношение химического количества эквивалента растворенного вещества X к объему раствора в литрах:

$$C_H(X) = \frac{\nu_{\text{э}}(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_{\text{э}}(X) \cdot V}$$

или, выразив молярную массу эквивалента через молярную массу растворенного вещества и фактор его эквивалентности, получим:

$$C_H(X) = \frac{m(X)}{f_{\text{э}}(X) \cdot M(X) \cdot V}$$

Удобно использовать формулу, связывающую между собой молярную и нормальную концентрации:

$$C_M(X) = C_H \cdot f_{\text{э}}$$

В современных методах анализа широко используется разновидность массовой концентрации — титр.

Титр раствора равен массе вещества (г), содержащейся в 1 мл раствора. Титр обозначается $T(X)$ и рассчитывается как отношение массы вещества X к объему раствора V (мл):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}$$

Можно установить связь между молярной концентрацией и титром:

$$C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} = \frac{1000 \cdot T(X)}{M(X)},$$

а также нормальной концентрацией и титром:

$$C_n(X) = \frac{1000 \cdot T(X)}{M_\Sigma(X)}$$

$$C_n(X) = \frac{1000 \cdot T(X)}{f_\Sigma(X) \cdot M(X)}$$

В тех случаях, когда речь идет об отношении массы, объема или химического количества компонента к массе, объему или количеству вещества всей системы, термин «концентрация» не употребляют, а говорят о «доле» — массовой, объемной или молярной (мольной). Эту долю выражают либо дробью, либо в процентах. Для обозначения доли компонента раствора приняты следующие греческие буквы: массовая доля — ω (омега), объемная доля — φ (фи), молярная (мольная) доля — χ (кси или хи).

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m}; \quad \varphi(X) = \frac{V(X)}{V}; \quad \chi(X) = \frac{\nu(X)}{\Sigma \nu},$$

где $m(X)$ и m — масса компонента и масса всей системы;

$V(X)$ и V — объем компонента и объем всей системы;

$\nu(X)$ и $\Sigma \nu$ — количество вещества компонента и сумма всех количеств веществ раствора.

Взаимосвязь молярной концентрации раствора и его массовой доли описывается уравнением:

$$C_M(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(X)},$$

где ρ — плотность раствора, г/мл;

$\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества, %

Моляльность раствора равна количеству вещества (моль), растворенного в 1 кг растворителя. Она обозначается C_m и рассчитывается по формуле:

$$C_m(X) = \frac{\nu(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)}$$

где $m(Y)$ — масса растворителя, кг.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Понятие о химическом эквиваленте:

- а) химический эквивалент;
- б) фактор эквивалентности;
- в) молярная масса эквивалента вещества;
- г) молярный объем эквивалента вещества.

2. Закон эквивалентов.

3. Количественные способы выражения состава растворов:

- а) молярная концентрация;
- б) молярная концентрация эквивалента вещества — нормальная концентрация;
- в) моляльная концентрация;
- г) титр;

- д) массовая доля растворенного вещества;
е) молярная доля растворенного вещества.

Задача 1: Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl 38 % ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 2 н. раствора? Определить титр раствора.

Ответ: 161,5 мл;
 $7,3 \cdot 10^{-2}$ г/мл

Задача 2: Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 % ($\rho = 1,219$ г/мл) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 60% (2 способа решения)?

Ответ: 19,7 л

Задача 3: Водный раствор содержит 577 г H_2SO_4 в 1 л. Плотность раствора 1,335 г/мл. Вычислите массовую долю (%) H_2SO_4 в растворе, а также молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, молярность и молярные (мольные) доли H_2SO_4 и H_2O .

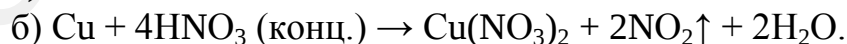
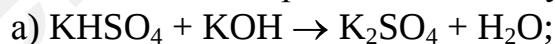
Ответ: 43,22%, 11,76 моль/л;
5,88 моль/л; 7,57 моль/кг;
0,123; 0,877

Задача 4: Вычислите молярную массу эквивалента двухосновной кислоты, в 12,5 н. растворе которой массовая доля этой кислоты 37 %, а $\rho = 1,664$ г/мл. Какая это кислота? Чему равны молярная концентрация, молярность и титр раствора этой кислоты?

Ответ: 49,2 г/моль; 6,25 моль/л;
5,94 моль/кг; 0,6156 г/мл

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента для всех реагентов в следующих химических реакциях:



Решение:

а) эквивалент в данной ионной реакции зависит от того, какая часть реагента эквивалентна одному иону водорода. Для KHSO_4 эквивалент в данной реакции равен 1, для щелочи KOH — одна группа OH^- взаимодействовала с ионами H^+ , следовательно, эквивалент данного соединения равен 1.

Фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента вещества рассчитываются по следующим формулам:

$$f_{\text{э}}(X) = \frac{1}{Z} \leq 1$$

$$M_{\text{э}} = M \cdot f_{\text{э}}$$

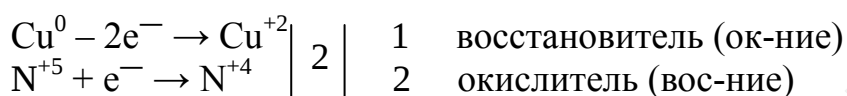
Отсюда: $f_{\text{э}}(\text{KHSO}_4) = 1$

$f_{\text{э}}(\text{KOH}) = 1.$

$M_{\text{э}}(\text{KHSO}_4) = 136 \cdot 1 = 136 \text{ г/моль}$

$M_{\text{э}}(\text{KOH}) = 56 \cdot 1 = 56 \text{ г/моль}$

б) в окислительно-восстановительных реакциях эквивалент вещества определяется числом отданных или принятых электронов в ходе окислительно-восстановительной реакции. Составим электронный баланс:



1 моль Cu отдал 2 моль электронов, следовательно, эквивалент меди равен 2. Аналогично находим, что фактор эквивалентности азотной кислоты равен 1. Далее определяем фактор эквивалентности для каждого реагента.

$f_{\text{э}}(\text{Cu}) = 1/2$ и $f_{\text{э}}(\text{HNO}_3) = 1.$

$M_{\text{э}}(\text{Cu}) = 64 \cdot 1/2 = 32 \text{ г/моль}$ $M_{\text{э}}(\text{HNO}_3) = 63 \cdot 1 = 63 \text{ г/моль}$

Ответ:

а) $f_{\text{э}}(\text{KHSO}_4) = 1$

$f_{\text{э}}(\text{KOH}) = 1.$

$M_{\text{э}}(\text{KHSO}_4) = 136 \text{ г/моль}$

$M_{\text{э}}(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$

б) $f_{\text{э}}(\text{Cu}) = 1/2$

$f_{\text{э}}(\text{HNO}_3) = 1.$

$M_{\text{э}}(\text{Cu}) = 32 \text{ г/моль}$

$M_{\text{э}}(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$

Пример 2. При взаимодействии 0,8 г гидразина и 2,45 г серной кислоты образовалось 3,25 г соли. Вычислите молярные массы эквивалентов гидразина и соли.

Решение:

Согласно условию задачи мы имеем следующую схему химического взаимодействия веществ: *гидразин* + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{соль}$

По закону эквивалентов: $\nu_{\text{э}}(\text{гидразина}) = \nu_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu_{\text{э}}(\text{соли}).$

$$\text{Поскольку } \nu_{\text{э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}}, \text{ то } \frac{m(\text{гидразин})}{M_{\text{э}}(\text{гидразин})} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{m(\text{соли})}{M_{\text{э}}(\text{соли})}.$$

Следует помнить, что $f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ или 0,5.

Подставим численные данные и решим уравнения:

$$\frac{0,8}{M_{\text{э}}(\text{гидразин})} = \frac{2,45}{98 \cdot 0,5}. \text{ Отсюда } M_{\text{э}}(\text{гидразина}) = 16 \text{ г/моль}$$

$$\frac{2,45}{98 \cdot 0,5} = \frac{3,25}{M_{\text{э}}(\text{соли})}. \text{ Отсюда } M_{\text{э}}(\text{соли}) = 65 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M_{\text{э}}(\text{гидразина}) = 16 \text{ г/моль};$

$M_{\text{э}}(\text{соли}) = 65 \text{ г/моль}$

Пример 3: В медицинской практике часто используется 0,85% раствор натрия хлорида (физиологический раствор), плотность такого раствора принять равной 1 г/мл. Вычислите: а) молярную концентрацию и титр этого раствора; б) массу соли, введенную в организм при вливании 500 мл этого раствора.

Решение:

Молярная концентрация раствора и титр вещества рассчитываются по формулам:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega(\%) \cdot \rho}{M(\text{вещества})} \quad T = \frac{C_n \cdot M_o(\text{вещества})}{1000}$$

Подставим численные значения в первую формулу:

$$C_M(\text{NaCl}) = \frac{0,85 \cdot 1 \cdot 10}{58,5} = 0,145 \text{ моль/л}$$

Подставим численные значения во вторую формулу:

$$T(\text{NaCl}) = \frac{0,145 \cdot 58,5}{1000} = 0,0085 \text{ моль/л}$$

Массу натрия хлорида рассчитаем по формуле:

$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= T(\text{NaCl}) \cdot V(\text{р-ра}) \\ m(\text{NaCl}) &= 0,0085 \cdot 500 = 3,4 \text{ г} \end{aligned}$$

Ответ: $C_M(\text{NaCl}) = 0,145 \text{ моль/л}$; $T(\text{NaCl}) = 0,0085 \text{ г/мл}$, $m(\text{NaCl}) = 3,4 \text{ г}$.

Пример 4: Какой объем серной кислоты с массовой долей кислоты равной 56 % (плотность раствора равна 1,455 г/мл) нужно взять для приготовления 100 мл 2 н. раствора?

Решение:

Нормальная концентрация рассчитывается по формуле:

$$C_n(X) = \frac{\nu_o(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_o(X) \cdot V}$$

Вычислим массу серной кислоты из этой формулы:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= C_n \cdot M_o \cdot V \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 2 \cdot 98 \cdot 0,5 \cdot 0,1 = 9,8 \text{ г} \end{aligned}$$

Рассчитаем массу исходного раствора с массовой долей равной 56 %:

$$\begin{aligned} m(\text{исх. раствора}) &\stackrel{\text{ш}}{=} \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega} \\ m(\text{исх. раствора}) &\stackrel{\text{ш}}{=} \frac{9,8}{0,56} = 1,75 \text{ г} \end{aligned}$$

Рассчитаем объем исходного раствора по формуле:

$$V_{\text{исх.раствора}} = \frac{m_{\text{исх.раствора}}}{\rho}$$
$$V_{\text{исх.раствора}} = \frac{1,75}{1,455} = 1,2 \text{ мл}$$

Ответ: объем раствора равен 1,2 мл.

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Конспект лекций.

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 42–49, 48–49.

2. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие / Е. В. Барковский [и др.]; под общ. ред. Е. В. Барковского. — Минск: Высш. шк., 1997. — С. 85–93.

Дополнительная

1. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 97–99.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов медицинских спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова, В. А. Попкова. — М.: Высш. шк., 1993. — С. 5–17.

2. *Суворов, А. В.* Общая химия: учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 129–131.

ТЕМА 2

ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Сформировать знания о сущности и классификации методов титриметрического анализа; привить навыки работы с мерной посудой; обучить выполнять расчеты в титриметрическом анализе, готовить и стандартизировать растворы соляной кислоты и натрия гидроксида, ознакомить с ролью титриметрического анализа в медико-биологических исследованиях и клиническом анализе.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

Аналитическая химия — это один из разделов химической науки, предметом которой является разработка методов определения качественного и количественного состава различных объектов, встречающихся в природе или изготовленных искусственным путем. Это могут быть минералы, почва, природные воды, воздух, ткани и органы растений и животных, пищевые продукты. Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализа больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке, а так же других органах и тканях организма. Поэтому врачам необходимо знать основные принципы и методы аналитической химии.

Различают два вида анализа — качественный и количественный. Задача качественного анализа — обнаружить, какие элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Качественный анализ обычно предшествует количественному. Цель количественного анализа — определение количественного состава изучаемого объекта.

Основными методами количественного анализа являются гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) методы. Первый основан на точном измерении массы определяемого вещества, второй — на измерении объемов исследуемых растворов.

Метод кислотно-основного титрования используется для определения кислотности желудочного содержимого, мочи, щелочного резерва крови и плазмы. В токсикологии — для определения аммиака, уксусной, синильной и других кислот. В санитарно-гигиенической практике данный метод позволяет оценить кислотность пищевых продуктов: молока, творога, хлеба и т.д. Он используется для анализа промышленных стоков. Изучение кислотно-основного баланса почв необходимо для анализа объектов окружающей среды.

Титриметрические методы анализа широко используются в медико-биологических исследованиях, поскольку являются быстрыми, удобными, и обладают высокой точностью.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о реакциях нейтрализации;
- б) гидролиз солей;
- в) способы выражения состава растворов;
- г) закон эквивалентов; решение задач с использованием закона эквивалентов.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- сущность и классификацию методов титриметрического анализа;
- сущность процесса титрования, понятие о точке эквивалентности и способах ее фиксирования;
- понятие о титрантах и способах их приготовления;
- требования, предъявляемые к стандартным веществам;
- реакции, используемые в титриметрическом анализе;
- теоретические основы метода кислотно-основного титрования (метода нейтрализации);
- роль титриметрического анализа в медико-биологических исследованиях и клиническом анализе.

2) *уметь*:

- проводить расчеты в титриметрическом анализе на основе закона эквивалентов;
- выбирать метод титриметрического анализа при исследованиях, рабочий раствор, стандартный раствор, способ фиксирования точки эквивалентности;
- выполнять статистическую обработку полученных данных.
- готовить и стандартизировать растворы соляной кислоты и натрия гидроксида определенной концентрации;
- проводить титрование;
- выполнять аналитические задачи.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ

Полученные знания, умения и навыки потребуются студентам лечебного факультета при изучении курсов биохимии, фармакологии и физиологии. Кроме того, они будут востребованы при изучении ряда клинических дисциплин.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 3.1. Методы количественного анализа.
- 3.2. Классификация титриметрических методов анализа.
- 3.3. Основные понятия титриметрического анализа.
- 3.4. Расчеты в титриметрическом анализе.
- 3.5. Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации).

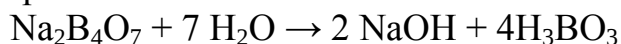
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

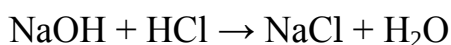
Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрий тетрабората

1. Уравнения реакций, лежащих в основе определения

При растворении в воде бура сильно гидролизуется по аниону с образованием слабой борной кислоты:



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т. к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



2. *Выбор индикатора:* раствор в точке эквивалентности содержит NaCl и свободную H_3BO_3 , которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метилоранжа (таблица 7).

3. Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HCl и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально;

б) готовят пробы раствора натрий тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1–2 капли метилоранжа;

в) титруют раствор натрий тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Результаты записывают в таблицу.

г) второе и последующие титрования проводят более точно. Сначала в колбу для титрования быстро добавляют титрант в объеме, меньшем на 0,5 мл объема, определенного при ориентировочном титровании. Затем титрант добавляют по каплям, внимательно следя за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли.

Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т.е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результата. Все результаты заносят в таблицу 2.

Таблица 2 — Результаты титрования рабочего раствора HCl стандартным раствором Na₂B₄O₇

№	V(Na ₂ B ₄ O ₇), мл	V(HCl), мл	V _{ср.} (HCl), мл	C _н HCl, моль/л	T(HCl), г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

г) объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов:

$$V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}$$

Результаты вычислений заносят в таблицу 2.

Лабораторная работа № 2

Установление титра и нормальности раствора натрия гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты

В основе определения лежит реакция: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Для работы составьте таблицу 3.

Таблица 3 — Результаты титрования раствора NaOH стандартным раствором HCl

№	V(NaOH), мл	V(HCl), мл	V _{ср.} (HCl), мл	C _н (NaOH), моль/л	T(NaOH), г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH})}{1000}$$

Лабораторная работа № 3

Определение массы КОН в исследуемом растворе

В основе определения лежит реакция: $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Доведите объем исследуемого раствора КОН в мерной колбе на 50 мл до метки, приливая дистиллированную воду. Затем перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 4 капли фенолфталеина.

Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу 4.

Таблица 4 — Результаты титрования раствора КОН стандартным раствором HCl

№	V(KOH), мл	V(HCl), мл	C _н (KOH), моль/л	T(KOH), г/мл	m(KOH), г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_n(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$C_n(\text{KOH}) = \frac{C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{KOH})}$$

$$T(\text{KOH}) = \frac{C_n(\text{KOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{KOH})}{1000}$$

Массу КОН в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

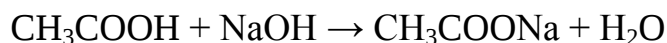
$$m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}), \text{ где } V = 50,0 \text{ мл}$$

Выполните статистическую обработку результатов.

Лабораторная работа № 4

Определение массы уксусной кислоты в растворе

В основе определения лежит реакция:



Доведите объем исследуемого раствора CH_3COOH в мерной колбе на 50 мл до метки, приливая дистиллированную воду. При помощи аналитической пипетки перенесите в три колбы для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 4 капли фенолфталеина. Титруйте раствор уксусной кислоты рабочим раствором натрий гидроксида. Титрование выполняется до того момента, когда от одной капли титранта раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет и окраска не исчезает в течение 30 секунд. Результаты титрования занесите в таблицу 5.

Таблица 5 — Определение массы уксусной кислоты в растворе

№	V(CH ₃ COOH), мл	V(NaOH), мл	C _н (CH ₃ COOH), моль/л	T(CH ₃ COOH), г/мл	m(CH ₃ COOH), г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Массу уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

где $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50,0$ мл.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА результатов анализа позволяет существенно уменьшить влияние случайных ошибок на результат измерения. Она позволяет представить результаты многих определений в компактной форме и оценить надежность полученных результатов, т. е. степень их соответствия истинному содержанию элемента в образе.

Общепринятой является ниже приведенная методика статистической обработки результатов анализа:

- 1) расчет среднего арифметического значения определяемой величины ($X_{\text{ср.}}$):

$$X_{\text{ср.}} = \sum X_i / n,$$

где n — число измерений;

- 2) расчет отклонения отдельных измерений от среднего значения (d_i):

$$d_i = X_i - X_{\text{ср.}}$$

- 3) расчет стандартного отклонения или средней квадратической ошибки (s):

$$s^2 = \frac{\sum d_i^2}{nf} \quad s = \sqrt{s^2},$$

где f — число степеней свободы, рассчитываемое по формуле: $f = n - 1$;

- 4) расчет доверительного интервала результата среднего отклонения (ε_α), являющегося максимальной случайной ошибкой определения. Сущность этого понятия состоит в том, что при некоторой заданной вероятности и заданном числе степеней свободы f результат отдельного измерения X попадает в интервал $X_{\text{ср.}} \pm 2s$.

Доверительный интервал рассчитывается по формуле $\varepsilon_\alpha = \pm ts$,

где t — коэффициент Стьюдента, значения которого при различных p и f приведены в таблице 6.

Таблица 6 — Коэффициенты Стьюдента при различных значениях заданной вероятности и числа определений

$f = n - 1$	p		
	0,9	0,95	0,99
1	6,31	12,71	63,66
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03

Границы, внутри которых может заключаться каждая определяемая величина X (границы доверительного интервала), определяются формулой:

$$X = X_{cp.} \pm ts$$

Приведем пример статистической обработки результатов. По результатам трех параллельных титрований рассчитать массу вещества в растворе: $m_1 = 0,0583$ г; $m_2 = 0,0590$ г; $m_3 = 0,0578$ г.

1) найдем среднее арифметическое значение искомой величины:

$$m = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = \frac{0,0583 + 0,0590 + 0,0578}{3} = 0,0584$$

2) рассчитаем отклонения отдельных измерений от среднего значения:

$$d_1 = 0,0583 - 0,0584 = -0,0001$$

$$d_2 = 0,0590 - 0,0584 = 0,0006$$

$$d_3 = 0,0578 - 0,0584 = -0,0006$$

3) вычислим среднюю квадратическую ошибку:

$$s^2 = \frac{(-0,0001)^2 + (0,0006)^2 + (-0,0006)^2}{3(3-1)} = 12,1 \cdot 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{12,1 \cdot 10^{-8}}$$

4) найдем доверительный интервал, принимая заданную вероятность равной 0,95. В этом случае при трех параллельных измерениях коэффициент Стьюдента равен 4,30.

$$\varepsilon_\alpha = \pm 0,0003 \cdot 4,30 = \pm 0,0013$$

Ответ аналитической задачи должен быть представлен так:

$$m = 0,0584 \pm 0,0013 \text{ (г)}$$

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложить теоретические основы метода.
2. Привести в молекулярной и молекулярно-ионной формах уравнения реакций, лежащих в основе выполненных определений.
3. Заполнить таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Привести расчеты титров и нормальностей рабочих растворов HCl и NaOH.
5. Привести расчеты масс веществ, содержащихся в исследуемых растворах.
6. Выполнить статистическую обработку полученных результатов.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

Титрование — это процесс постепенного добавления титранта к анализируемой пробе, продолжающийся до точки эквивалентности.

Точка эквивалентности (момент эквивалентности) — это момент, когда количество вещества эквивалента в добавленном растворе титранта становится равным количеству эквивалента анализируемого вещества.

Титрант — это раствор точно известной концентрации, применяемый для титрования.

Существует два способа приготовления титрантов:

1) взвешенную на аналитических весах точную навеску вещества растворяют в мерной колбе и доводят объем раствора водой до метки. Зная массу растворенного вещества (m) и объем полученного раствора (V), можно вычислить его титр: $T = m/V$. Титранты, приготовленные таким образом, называются *стандартными* растворами и для их получения применимы только те вещества, которые удовлетворяют следующим требованиям:

а) вещество должно быть химически чистым, т. е. должно содержать посторонних примесей не более 0,05–0,1 %;

б) состав вещества должен строго соответствовать формуле;

в) вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде и в растворе;

2) если вещества не удовлетворяют этим требованиям, то сначала готовят раствор приблизительно нужной концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию, титруя стандартным раствором. Такие титранты называются *стандартизированными* или *рабочими* растворами.

РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

К реакциям, используемым в титриметрическом анализе, предъявляют определенные требования:

1) реакция должна быть практически необратимой ($K > 10^8$);

2) реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением химической реакции, без побочных продуктов;

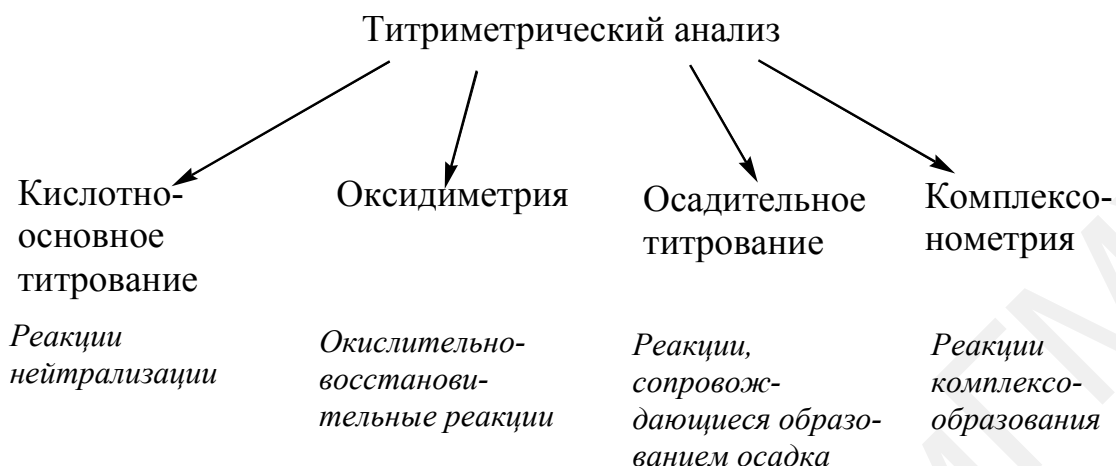
3) реакция должна протекать достаточно быстро;

4) должен существовать надежный способ фиксирования точки эквивалентности. Фиксирование точки эквивалентности может осуществляться химическими (использование индикатора) и физико-химическими методами (потенциометрически, кондуктометрически, фотокалориметрически и т.д.).

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Разнообразные методы титриметрического анализа можно классифицировать по типу используемых реакций и по способу проведения анализа.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО ТИПУ РЕАКЦИИ



КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО СПОСОБУ ТИТРОВАНИЯ



Сущность прямого титрования заключается в постепенном прибавлении титранта непосредственно к раствору анализируемого вещества до достижения точки эквивалентности.

Сущность обратного титрования заключается в добавлении к анализируемому раствору точно известного избытка титранта с последующим определением его остатка, не вступившего в реакцию, с помощью второго титранта.

Сущность косвенного титрования заключается в добавлении к анализируемому веществу избытка реагента, вступающего с ним в реакцию, с последующим определением количества продукта реакции путем титрования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (нейтрализации)

К методу кислотно-основного титрования относят все определения, в основе которых лежит реакция:



По этому методу, пользуясь титрантом какой-либо кислоты, выполняют количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрантом щелочи, количественно определяют кислоты (алкалиметрия). При помощи этого метода проводят ряд других определений, например, определения некоторых солей, имеющих подобно Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся ки-

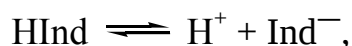
слотами. Кислотно-основное титрование позволяет решать многие задачи, возникающие при клиническом анализе биологических жидкостей, как при постановке диагноза, так и при лечении больных. Определение кислотности желудочного сока, буферной емкости крови и спинномозговой жидкости — примеры использования кислотно-основного титрования в клинической практике. Кроме того, при помощи метода нейтрализации можно анализировать лекарственные вещества, устанавливать доброкачественность продуктов питания (например, молока). Большое значение имеет рассматриваемый метод при санитарно-гигиенической оценке объектов окружающей среды. Промышленные стоки могут содержать как кислые, так и щелочные продукты. Закисление или защелачивание природных водоемов и почвы может привести к необратимым последствиям, поэтому контроль кислотно-основного баланса чрезвычайно важен.

Основными титрантами в методе нейтрализации являются растворы кислот (HCl или H₂SO₄) и растворы щелочей (NaOH или KOH).

В качестве стандартных веществ, при установке титров кислот чаще всего применяют декагидрат натрия тетрабората Na₂B₄O₇·10H₂O или декагидрат натрия карбоната. Для установки титра щелочей чаще всего пользуются щавелевой кислотой H₂C₂O₄·2H₂O или янтарной кислотой H₂C₄H₄O₄.

Реакции между кислотами и основаниями не сопровождаются, как правило, какими-либо внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится использовать специальные вещества — индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы — слабые кислоты или основания, степень ионизации которых определяется концентрацией катионов водорода в растворе. Для индикатора-кислоты HInd в водном растворе существует равновесие:



Молекулярная HInd и ионная Ind[−]-формы индикатора имеют разную окраску. Таким образом, концентрация ионов H влияет на соотношение концентраций HInd и Ind[−], что, в свою очередь, определяет характер или яркость окраски (таблица 7). Индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т.е. в определенном интервале значений pH, называемом интервалом перехода.

Таблица 7 — Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	Интервал перехода окраски, pH	Окраска	
		Кислая среда	Щелочная среда
Метилоранж	3,1–4,4	Розовая	Желтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,0–10,0	Бесцветная	Малиновая

В аналитической практике при титровании сильных кислот сильным основанием чаще других применяют метилоранж и фенолфталеин; при титровании слабого основания сильной кислотой — метилоранж; при титровании слабой кислоты сильным основанием — фенолфталеин. При наличии в растворе двух кислот, двух оснований или двух гидролизующихся солей фиксируют две точки эквивалентности при помощи двух индикаторов.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Методы количественного анализа: весовой (гравиметрический); объемный (титриметрический).

6.2. Основные понятия объемного анализа: титрование, титрант, точка эквивалентности.

6.3. Требование к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.

6.4. Классификация методов титриметрического анализа.

6.5. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).

6.6. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

6.7. Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

6.8. В чем заключается сущность прямого титрования?

Задача 1: Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовалось 20,0 мл 0,100 М раствора NaOH ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$)?

Ответ: 0,126 г

Задача 2: 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 23,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.

Ответ: 62,73%

Задача 3: На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите нормальную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.

Ответ: 0,04 моль/л
0,001600 г/мл

Задача 4: На титрование 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в присутствии метилового оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl.

Ответ: 0,08299 моль/л
0,003029 г/мл

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ:

Пример 1: Вычислите массу хлороводородной кислоты в 0,5 л желудочного сока. Если на титрование 15 мл раствора желудочного сока было использовано 36,9 мл 0,05 н. раствора калий гидроксида. (Принять, что желудочный сок содержит только соляную кислоту.)

Решение:

Запишем уравнение химической реакции: $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

1) По закону эквивалентов: $\nu_{\text{э}}(\text{HCl}) = \nu_{\text{э}}(\text{KOH})$

$$\frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{C_{\text{н}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{1000}, \text{ из данной формулы}$$

рассчитаем молярную концентрацию эквивалента кислоты:

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{HCl})}$$

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{0,05 \cdot 36,9}{15} = 0,123 \text{ моль/л}$$

2) Титр соляной кислоты рассчитаем по формуле:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot f_{\text{э.кв.}}}{1000}, \text{ где } f_{\text{э.кв.}}(\text{HCl}) = 1$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{0,123 \cdot 36,5}{1000} = 4,49 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

3) Массу кислоты рассчитаем по формуле:

$$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot V_{\text{общ}}(\text{раствора})$$

$$m(\text{HCl}) = 4,49 \cdot 10^{-3} \cdot 500 = 2,24 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{HCl}) = 2,24 \text{ г}$

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспекты лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 119–126.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие для мед. вузов / Е. В. Барковский; под ред. Е. В. Барковского. — Минск, 1997. — С. 102–124.

Дополнительная:

1. Ершов, Ю. А. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 1993. — С. 65–95.
2. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия, Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М.: Химия, 1990. — С. 113–137.

ТЕМА 3

ОКСИДИМЕТРИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Ознакомить студентов с теоретическими основами перманганатометрии как одного из ведущих методов оксидиметрии, широко применяемого в медико-биологических исследованиях.

Сформировать умения и навыки по составлению уравнений ОВ реакций, а также по расстановке коэффициентов в их уравнениях методом ионно-электронных схем. Приобретение навыков по перманганатометрическому титрованию и выполнению количественных расчетов.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Окислительно-восстановительные (ОВ) процессы играют важную роль в обмене веществ и энергии, происходящем в организме человека и животных. На использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР) основаны многие методы, применяемые в количественном анализе и получившие общее название методов оксидиметрии.

В практике клинических, судебно-экспертных исследований, а также при испытании фармакологических препаратов широкое распространение получили методы перманганатометрии, иодометрии, броматометрии и т. д.

Перманганатометрия — метод, базирующийся на применении в качестве титранта окислителя калий перманганата в сильноокислой среде. В связи с высоким значением стандартного потенциала калий перманганата ($\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$) его можно применять для определения широкого набора веществ, способных окисляться: сульфид-, сульфит-, нитрит-, арсенит-анионов, катиона Fe^{2+} , гидразина, ряда органических кислот.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

а) понятие об окислительно-восстановительных реакциях, важнейших окислителях и восстановителях;

б) методы расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- сущность окислительно-восстановительных реакций, типы окислительно-восстановительных реакций;
- важнейшие окислители и восстановители;
- общую характеристику и классификацию методов оксидиметрии;
- использование методов оксидиметрии в клинических и биохимических исследованиях;

- окислительные свойства KMnO_4 в разных средах;
- теоретические основы метода перманганатометрии: рабочий раствор (особенности его приготовления), стандартный раствор, автокаталический характер реакции, установление титра раствора KMnO_4 по щавелевой кислоте, фиксирование точки эквивалентности.

2) *уметь*:

- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций;
- расставлять коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях методом ионно-электронных схем;
- решать расчетные задачи по перманганатометрии;
- выполнять статистическую обработку данных;
- выполнять титрование безиндикаторным перманганатометрическим методом.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания, умения и навыки потребуются студентам лечебного факультета при изучении курсов биохимии, фармакологии и физиологии. Кроме того, они будут востребованы при изучении ряда клинических дисциплин.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1 Сущность окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители. Типы окислительно-восстановительных реакций. Методы электронного баланса и ионно-электронных схем.

3.2 Теоретические основы перманганатометрии. Влияние pH на окислительную способность веществ. Окислительные свойства KMnO_4 в различных средах. Демонстрационный эксперимент: взаимодействие калий перманганата с натрий сульфитом в кислой, щелочной и нейтральной средах.

3.3 Решение задач по методу перманганатометрии.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

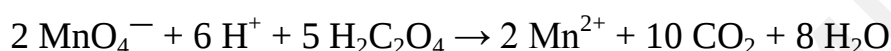
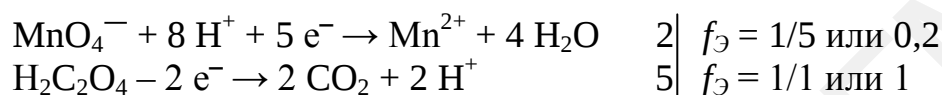
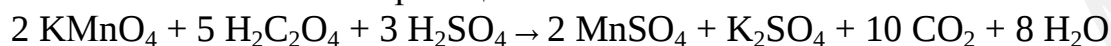
Установление титра и нормальности рабочего раствора калий перманганата по стандартному раствору щавелевой кислоты

Заполните бюретку рабочим раствором KMnO_4 , точную концентрацию которого следует установить. Так как раствор KMnO_4 имеет темную окраску, то нулевое деление по бюретке и отсчет объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В колбу для титрования внесите 10 мл стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты. Содержимое колбы осторожно нагрейте на плитке до 70–80 °С, то

есть до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (кипятить нельзя), и титруйте горячую смесь раствором KMnO_4 . В начале титрования каждую следующую каплю раствора KMnO_4 прибавляйте лишь после того, как полностью обесцветится окраска от предыдущей капли. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Если кислоты будет недостаточно, то выпадет осадок MnO_2 .

В основе опыта лежит реакция:



Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора KMnO_4 . Результаты титрования внесите в таблицу 8.

Таблица 8 — Результаты титрования рабочего раствора KMnO_4 стандартным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4)$, моль/л	$T(\text{KMnO}_4)$, г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)}$$

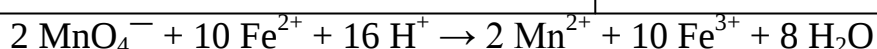
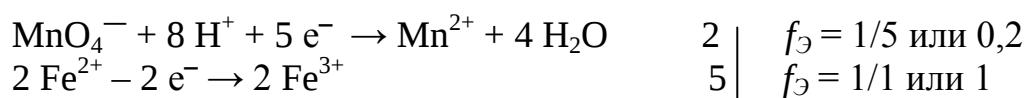
$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Результаты вычислений занесите в таблицу 8.

Лабораторная работа № 2

Определение массы Fe^{2+} в определенном объеме анализируемого раствора FeSO_4 методом перманганатометрии

Определение Fe^{2+} основано на реакции:



Получите у лаборанта исследуемый раствор FeSO_4 в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду, перемешайте раствор. Перелейте полученный раствор в стакан. В колбу для титрования внесите 10 мл анализируемого раствора FeSO_4 и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Содержимое колбы титруйте без нагревания раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 сек. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность анализируемого раствора соли железа (II) и массу Fe^{2+} в указанном объеме раствора и заполните таблицу 9.

Таблица 9 — Результаты титрования исследуемого раствора FeSO_4 рабочим раствором KMnO_4 с установленным титром

№	$V(\text{Fe}^{2+})$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_n(\text{Fe}^{2+})$, моль/л	$T(\text{Fe}^{2+})$, г/мл	$m(\text{Fe}^{2+})$, г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

$$C_n(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C_n(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

$$C_n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_n(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Fe}^{2+})}$$

$$T(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Fe}^{2+})}{1000}$$

Массу Fe^{2+} в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}).$$

где $V = 50,0$ мл

Проведите статистическую обработку полученных результатов.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Изложите теоретические основы методов перманганатометрии.
2. Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
3. Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
4. Приведите расчеты титров и нормальностей рабочих и исследуемых растворов, а также масс веществ в исследуемых растворах.
5. Выполните статистическую обработку полученных данных.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКСИДИМЕТРИИ

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов.

Для составления уравнений ОВР используют два метода: 1) метод электронного баланса; 2) электронно-ионный метод (метод полуреакций).

Метод электронного баланса рекомендуется использовать для реакций, протекающих в газовой или твердой фазах.

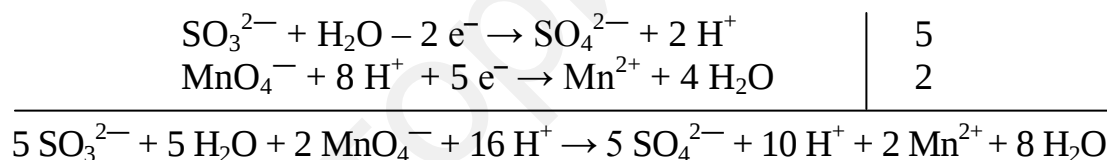
Электронно-ионный метод (или метод полуреакций) применяется для составления уравнений ОВР, протекающих в водных растворах. Этот метод основан на составлении двух полуреакций: для окисления восстановителя и восстановления окислителя, а затем суммирование их в общее ионное уравнение.

При использовании этого метода степени окисления атомов элементов в составе реагирующих веществ не определяют, а в полуреакциях записывают ионы или молекулы сопряженных окисленной и восстановленной форм в том виде, как они существуют в растворе в условиях проведения реакций.

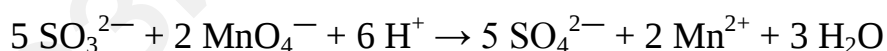
Метод полуреакций учитывает реально существующие ионы в растворе, а слабые электролиты, газы, малорастворимые вещества записывают в молекулярном виде.

Метод полуреакций учитывает роль среды. **Если реакция протекает в кислой среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды H_2O и ионы водорода H^+ .** На каждый недостающий атом кислорода в одной из частей полуреакции нужно добавить по одной молекуле воды, тогда во вторую часть полуреакции пойдет удвоенное число ионов водорода.

Составим уравнение реакции окисления натрия сульфита калий перманганатом в кислой среде:

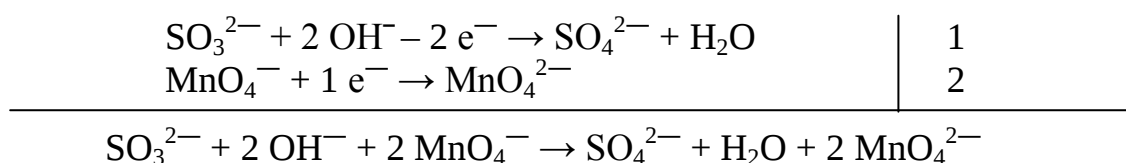
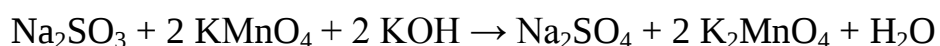


После приведения подобных членов получим ионное уравнение реакции в сокращенной форме:

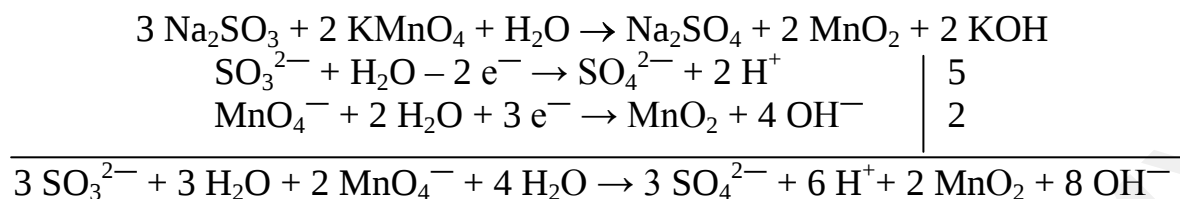


По ионному уравнению расставляют коэффициенты в молекулярном.

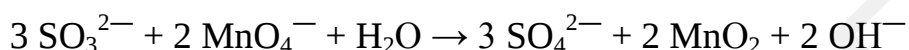
Если реакция протекает в щелочной среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды H_2O и ионы OH^- . На каждый недостающий в одной из частей полуреакции атом кислорода нужно добавить по два иона OH^- , тогда во второй части реакции пойдет уменьшенное в два раза число молекул воды.



Если реакция протекает в нейтральной среде, то в полуреакции могут быть включены молекулы воды и ионы H^+ и OH^- .



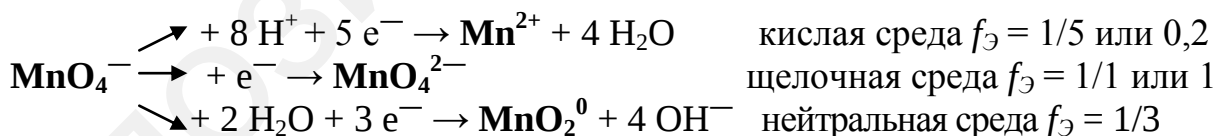
После сокращения подобных членов, получим краткое ионное уравнение реакции:



Таким образом, при составлении уравнений ОВ реакций методом полуреакций следует придерживаться такого порядка:

- 1) составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов и молекул;
- 2) уравнивать число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций;
- 3) уравнивать суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции, для этого прибавить к левой и правой частям полуреакций необходимое число электронов;
- 4) подобрать множители для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении;
- 5) сложить уравнения полуреакций и написать сокращенное ионное уравнение;
- 6) расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.

Если требуется самостоятельно записать продукты ОВР, то следует помнить поведение важнейших окислителей в различных средах. Например, поведение KMnO_4 в различных средах:

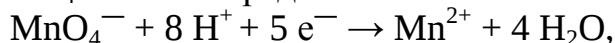


ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОКСИДИМЕТРИИ

В основе классификации методов оксидиметрии лежит тип используемого титранта (рабочего раствора). Наибольшее распространение получили следующие методы оксидиметрии:

- перманганатометрия: основным титрантом служит раствор KMnO_4 ;
- иодометрия: титранты — растворы иода и натрий тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- броматометрия: титрант — раствор калий бромата KBrO_3 .

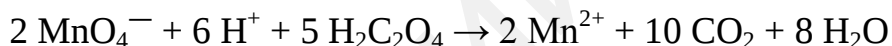
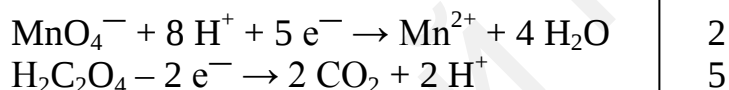
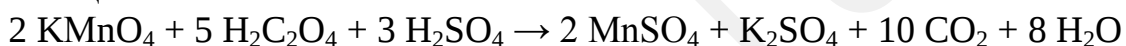
Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ калий перманганатом. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой MnO_4^- проявляет сильные окислительные свойства. Продуктом восстановления KMnO_4 в кислой среде является почти бесцветный ион Mn^{2+} :



что удобно для фиксирования точки эквивалентности. При титровании розовая окраска иона MnO_4^- становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора KMnO_4 , поэтому никакого специального индикатора не требуется (безиндикаторное титрование).

Для создания сильноокислой среды пользуются растворами H_2SO_4 . Рабочий раствор KMnO_4 готовят заранее, оставляют его на несколько дней до полного осаждения Mn^{2+} . В качестве стандартных веществ для установления титра раствора KMnO_4 используют дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или безводный натрий оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Калий перманганат в сильноокислой среде количественно восстанавливается щавелевой кислотой:



Чтобы ускорить обесцвечивание первых порций KMnO_4 , реакционную смесь в колбе для титрования нагревают до 80–90 °С (кипятить нельзя во избежание разложения щавелевой кислоты). После появления в реакционной смеси катализатора — ионов Mn^{2+} , реакция протекает с большей скоростью, так что последующие порции раствора KMnO_4 в ходе титрования обесцвечиваются сразу же.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители. Методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВ реакций.

6.2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

6.3. Теоретические основы метода перманганатометрии.

6.4. Чем отличаются реакции окисления-восстановления от реакций обмена? Что такое окисление? Восстановление? Какую роль играют в реакции окислитель и восстановитель?

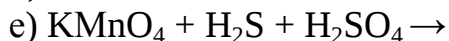
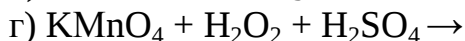
6.5. Чем отличается течение реакции окисления калий перманганатом в кислой среде от течения этой реакции в щелочной (или нейтральной) среде и как это различие объясняется? Чему равны эквивалентные массы KMnO_4 в том и другом случае?

6.6. Напишите уравнения реакций взаимодействия калий перманганата с натрий сульфитом в различных средах. Расставьте коэффициенты в соответствующих уравнениях реакций методом полуреакций.

6.7. Почему при титровании щавелевой кислоты первые капли раствора калий перманганата обесцвечиваются медленно, тогда, как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно? Что можно сделать для того, чтобы так же мгновенно обесцвечивались и первые капли KMnO_4 ?

Упражнение.

Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом ионно-электронных схем:



Задача 1: Рассчитайте навеску KMnO_4 , необходимую для приготовления 1 л 0,1 н. раствора калий перманганата.

Ответ: 3,16 г

Задача 2: 2,5 г водородпероксида разбавили водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20 мл 0,05 н. раствора калий перманганата. Какова массовая доля H_2O_2 в исходном концентрированном растворе?

Ответ: 27,2%

Задача 3: На титрование 25 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора натрий нитрита. Вычислите массу натрий нитрита, содержащегося в 100 мл раствора.

Ответ: 0,423 г

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

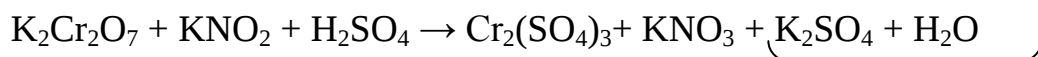
Пример 1: Закончите ОВР и расставьте коэффициенты методом ионно-электронных схем: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

Решение:

Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — окислитель, т. к. в ОВР участвует H_2SO_4 , то среда данной ОВР кислая, а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде восстанавливается до Cr^{3+} ионов, в присутствии H_2SO_4 , ионы хрома будут образовывать соль: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

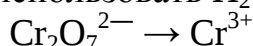
Ионы NO_2^- — восстановитель, окисляются до NO_3^- , для составления конечного продукта — используем катионы K^+ из исходного вещества (конечный продукт для восстановителя будет KNO_3).

Таким образом, мы составили два продукта для окислителя и восстановителя:

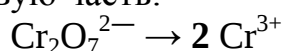


От $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ остались ионы K^+ , в присутствии H_2SO_4 ион K^+ даст соль, ионы H^+ от H_2SO_4 в растворе образуют воду.

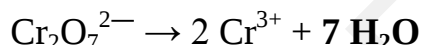
Т. к. среда ОВР кислая (среди реагентов присутствует H_2SO_4), то для баланса полуреакций можно использовать H_2O и ионы H^+



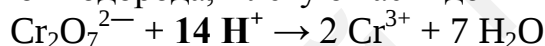
сначала уравнием число атомов хрома в обеих частях — для этого допишем коэффициент 2 в правую часть:



Для баланса атомов кислорода, в правую часть допишем 7 молей молекул воды:



Для баланса атомов водорода, в левую часть допишем 14 молей ионов H^+ :



Рассчитаем суммарный заряд каждой части полуреакции. Суммарный заряд правой части равен +12 ($-2 + 14 = +12$), суммарный заряд левой части равен +6 (это заряд двух ионов Cr^{3+} , а заряд молекулы всегда равен нулю)

Для баланса заряда добавим 6 электронов в правую часть полуреакции:



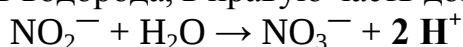
Составим полуреакцию для восстановителя:



Для баланса атомов кислорода, в левую часть допишем 1 моль молекул воды:

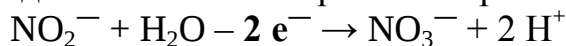


Для баланса атомов водорода, в правую часть допишем 2 моля ионов H^+ :

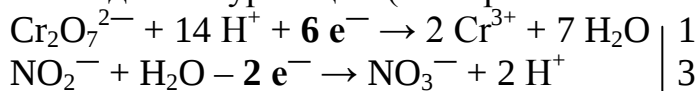


Рассчитаем суммарный заряд каждой части полуреакции. Суммарный заряд правой части равен -1 (-1 заряд иона NO_2^- , а заряд молекулы всегда равен нулю), суммарный заряд левой части равен +1 ($-1 + 2 = +1$).

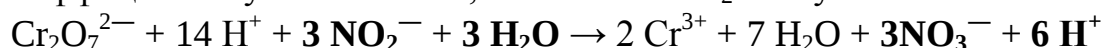
Для баланса заряда отнимем 2 электронов из правой части полуреакции:



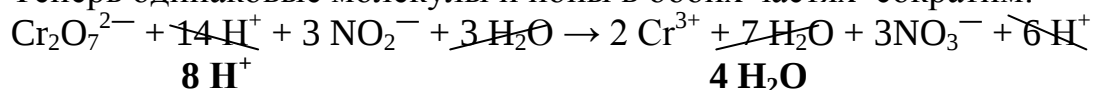
Итак, мы составили две полуреакции (электронно-ионные схемы):



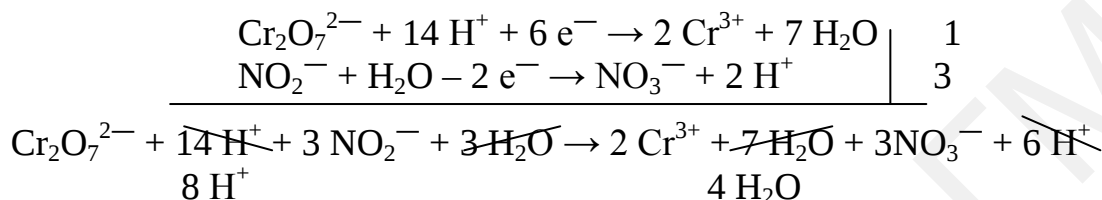
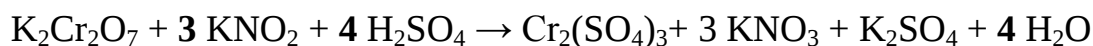
Для составления итогового уравнения полуреакций: в схеме с $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ все коэффициенты умножим на 1, а в схеме с NO_2^- — умножим на 3:



Теперь одинаковые молекулы и ионы в обеих частях сократим:



Полученные коэффициенты поднимем в молекулярное уравнение реакции:



7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 131–141.
3. *Барковский, Е. В.* Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие для мед. вузов / Е. В. Барковский; под ред. Е. В. Барковского. — Минск, 1997. — С. 135–141.

Дополнительная:

1. *Ершов, Ю. А.* Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 1993. — С. 96–106.
2. *Пилипенко, А. Т.* Аналитическая химия, Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М.: Химия, 1990. — С. 398–411.

ТЕМА 4

ОКСИДИМЕТРИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОДОМЕТРИИ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Ознакомить студентов с теоретическими основами метода иодометрии.

Сформировать знания по использованию методов иодометрии в медико-биологических исследованиях.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Иодометрический метод объемного анализа открывает перед исследователем широкие возможности для точного количественного определения широкого спектра веществ в растворах, в том числе в биологических жидкостях.

По сравнению с другими титриметрическими методами метод иодометрии отличается высокой степенью точности и надежности полученных данных.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

а) отличать реакции с изменением и без изменения степени окисления элементов;

б) понятие об ОВР, о важнейших окислителях и восстановителях;

в) понятие о методах расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР;

г) понятие о типах ОВР.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- какие реакции используются в методе иодометрии;
- какие растворы и для каких целей используют в иодометрии;
- понятие о стандартизации титрантов;
- определение содержания восстановителей в растворе по методу прямого или обратного титрования;

- определение содержания окислителей по методу косвенного титрования;

- фиксирование точки эквивалентности;

- условия проведения иодометрии.

2) *уметь*:

- составлять ОВР;
- расставлять коэффициенты в ОВР методом ионно-электронных схем;
- решать расчетные задачи по прямому, косвенному или обратному титрованию в иодометрии;

- выполнять статистическую обработку полученных результатов;

- проводить процессы прямого и косвенного титрования;

- выполнять количественные расчеты.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания, умения и навыки потребуются студентам лечебного факультета при изучении курсов биохимии, фармакологии и физио-

логии. Кроме того, они будут востребованы при изучении ряда клинических дисциплин.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 3.1. Теоретические основы иодометрии.
- 3.2. Стандартизация титрантов в иодометрии.
- 3.3. Определение содержания восстановителей в растворе по методу прямого или обратного титрования.
- 3.4. Определение содержания окислителей по методу косвенного титрования.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Установление титра и нормальности рабочего раствора натрий тиосульфата по калий дихромату

Заполните бюретку рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, точную концентрацию которого следует установить. В колбы для титрования при помощи мерного цилиндра налейте по 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и по 10 мл KI . При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем при помощи аналитической пипетки внесите в каждую колбу по 10 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Закройте колбу часовым стеклом и поставьте в темное место на 3–5 мин. до завершения протекания реакции. После этого выделившийся йод быстро титруйте раствором натрий тиосульфата, сначала без крахмала до изменения окраски от темно-коричневой до светло-желтой (соломенной), а затем добавьте 1–2 мл раствора крахмала (раствор в колбе для титрования окрасится в синий цвет) и продолжайте титровать медленно, энергично перемешивая содержимое колбы, до полного исчезновения синей окраски от последней добавленной капли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и появления голубовато-зеленой (присутствие в растворе катионов Cr^{3+}).

Отсчитайте по бюретке объем рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование. Титрование повторите три раза. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора натрий тиосульфата. Полученные данные занесите в таблицу 10.

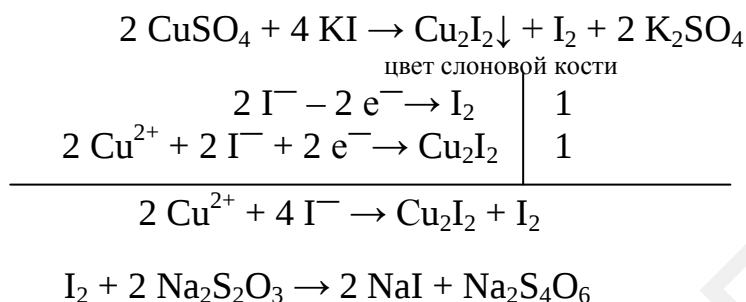
Таблица 10 — Результаты титрования рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

№	$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, мл	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$V_{\text{ср}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, моль/л	$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Лабораторная работа № 2

Определение массы меди в исследуемом растворе

Количественное определение меди основано на реакции:



Для количественного определения Cu^{2+} используют 40–60-кратный избыток KI.

Особенностью этой реакции является то, что она ускоряется в присутствии небольшого количества кислоты. Для подкисления обычно используют 1 М H_2SO_4 , т.к. соляная кислота затрудняет восстановление меди, потому что образуется комплексное соединение иона меди с хлорид-ионами.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Отберите при помощи аналитической пипетки по 10 мл полученного раствора в колбы для титрования, добавьте по 0,4–0,5 г кристаллического KI и по 5 мл 2 н. раствора серной кислоты. Накрыв колбу часовым стеклом, оставьте смесь (для завершения реакции) в темноте на 5 мин. После этого оттитруйте раствор рабочим раствором натрия тиосульфата, прибавляя крахмал в самом конце титрования. Оттитрованный раствор имеет цвет слоновой кости вследствие наличия трудно растворимого меди (I) иодида.

Повторите титрование два раза. Для каждого результата титрования рассчитывайте нормальность, титр и массу меди в исследуемом растворе CuSO_4 . Полученные данные занесите в таблицу 11, выполните статистическую обработку полученных результатов.

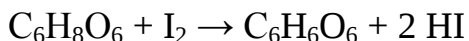
Таблица 11 — Определение массы меди в исследуемом растворе

№	$V(\text{CuSO}_4)$, мл	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$C_n(\text{CuSO}_4)$, моль/л	$T(\text{Cu}^{2+})$, г/мл	$m(\text{Cu}^{2+})$, г
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Лабораторная работа № 3

Определение содержания аскорбиновой кислоты в исследуемом растворе йодометрическим методом

Количественное определение аскорбиновой кислоты (АК) основано на реакции окисления ее йодом. При этом образуется окисленная форма аскорбиновой кислоты — дегидроаскорбиновая кислота:



Кислотный характер аскорбиновой кислоты обусловлен наличием енольных гидроксогрупп в ее молекуле.

Заполните бюретку стандартным раствором йода. В колбы для титрования отберите по 10 мл исследуемого раствора аскорбиновой кислоты и добавьте по 2 мл раствора крахмала. Содержимое колбы оттитруйте стандартным раствором йода до появления стойкого слабо-синего окрашивания. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов. По среднему значению объема йода, израсходованного на титрование, рассчитайте нормальность раствора и массу аскорбиновой кислоты в 10 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу 12.

Таблица 12 — Результаты титрования раствора аскорбиновой кислоты стандартным раствором йода

№	V(AK), мл	V(I ₂), мл	V _{ср.} (I ₂), мл	C _н (AK), мл	T(AK), г/мл	m(AK), г
1	10,0					
2	10,0					
3	10,0					

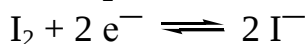
ФОРМА ОТЧЕТА:

- 1) Изложите теоретические основы метода иодометрии.
- 2) Составьте уравнения реакций, протекающих при титровании.
- 3) Заполните таблицы, приведенные в методических указаниях.
- 4) Приведите расчеты титров и нормальностей рабочих и исследуемых растворов, а также масс веществ в исследуемых растворах.
- 5) Выполните статистическую обработку полученных данных.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОДОМЕТРИИ

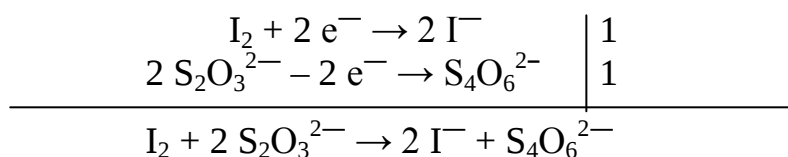
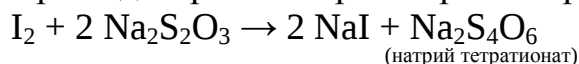
Метод иодометрии основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с превращением I₂ в ионы I⁻ и обратно:



Свободный йод является окислителем, а иодид-ион является восстановителем. Поэтому йодометрические методы применяются как для определения окислителей, так и для определения восстановителей.

Основными рабочими растворами в иодометрии являются растворы йода I₂ для прямого титрования восстановителей и раствор натрий тиосульфата Na₂S₂O₃·5H₂O. Данные растворы используют для определения окислителей методом косвенного титрования и для определения восстановителей методом обратного титрования.

Основной титриметрической реакцией в методе иодометрии является взаимодействие раствора иода с рабочим раствором натрий тиосульфата:



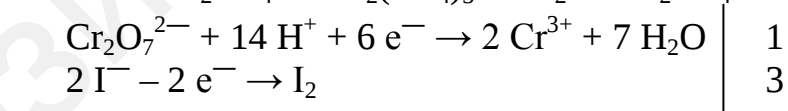
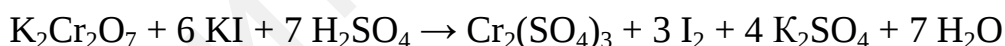
Из полуреакции $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ видно, что $f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$.

Следовательно, $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_{\text{М}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

В качестве индикатора в иодометрии используется водный раствор крахмала, который образует с молекулярным йодом йодкрахмальное соединение синего цвета. При титровании восстановителей рабочим раствором йода точка эквивалентности определяется по появлению интенсивно-синего окрашивания. При титровании I_2 рабочим раствором натрий тиосульфата конец реакции определяется по исчезновению синей окраски от одной капли раствора натрий тиосульфата. Крахмал необходимо добавлять в самом конце титрования, когда йода в растворе становится мало и раствор приобретает соломенно-желтый цвет.

Количественное определение окислителей методом иодометрии проводят следующим образом: к подкисленному раствору окислителя прибавляют избыток раствора KI. В результате реакции выделяется эквивалентное количество I_2 , который оттитровывают в присутствии крахмала рабочим раствором соответствующего восстановителя и по объему восстановителя, израсходованного на титрование, определяют количество окислителя.

Дихромат калия в кислой среде стехиометрично реагирует с растворимыми иодидами с образованием эквивалентного количества молекулярного йода:



Образовавшийся молекулярный йод оттитровывают раствором натрий тиосульфата, точную концентрацию которого следует установить.

Согласно закону эквивалентов, количество эквивалентов I_2 , образовавшегося в реакции, равно количеству эквивалентов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$\nu_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu_{\text{Э}}(\text{I}_2) = \nu_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Теоретические основы метода иодометрии.

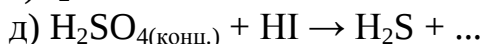
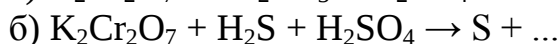
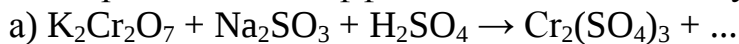
6.2. Как действуют NaOH и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на раствор йода? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

6.3. Почему при иодометрическом определении окислителей употребляют избыток KI?

6.4. Что Вам известно о биологической роли аскорбиновой кислоты?

Упражнение.

Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:



Задача 1: Определите массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 2 л 0,02 н. раствора натрий тиосульфата.

Ответ: 9,92 г

Задача 2: На титрование 20 мл 0,0195 н. раствора натрий тиосульфата израсходовано 20,1 мл раствора йода. Определите нормальность и титр раствора йода.

Ответ: 0,0194 моль/л
0,00246 г/мл

Задача 3: На титрование раствора, содержащего 2,5 г технического натрия тиосульфата, пошло 81,5 мл 0,100 н. раствора йода. Вычислите массовую долю $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в техническом образце.

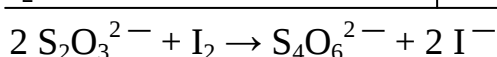
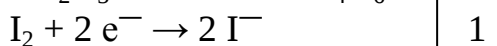
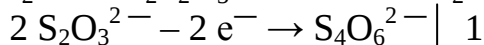
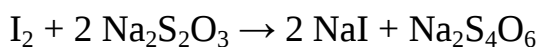
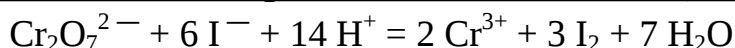
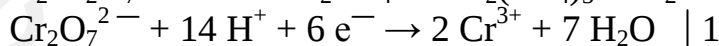
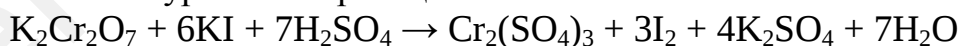
Ответ: 80,8 %

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: В раствор, содержащий калия йодид и подкисленный серной кислотой, ввели 25,00 мл 0,05 н. раствор калия дихромата. На титрование выделившегося йода затрачено 22,80 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислите молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора натрия тиосульфата.

Решение:

Запишем уравнения реакций:



Из полуреакций следует, что

$$f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1, \text{ поэтому } C_{\text{Н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_{\text{М}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

По закону эквивалентов: $v_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v_{\text{Э}}(\text{I}_2)$, а

$v_{\text{Э}}(\text{I}_2) = v_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, отсюда: $v_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и

$$\frac{C_{\text{Н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} = \frac{C_{\text{Н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}, \text{ из данной формулы}$$

выразим и рассчитаем молярную концентрацию эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$C_{\text{Н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,05000 \cdot 25,00}{22,80} = 0,0548 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_{\text{Н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0548 \text{ моль/л}$.

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 131–141.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие для мед. вузов / Е. В. Барковский; под ред. Е. В. Барковского. — Минск, 1997. — С. 141–157.

Дополнительная:

1. Ершов, Ю. А. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 1993. — С. 107–115.
2. Суворов, А. В. Общая химия: учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 411–428.

ТЕМА 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

- ознакомить студентов с выполнением термодинамических расчетов важнейших термодинамических функций: ΔH , ΔS , ΔG ; а также термохимических расчетов тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ;
- научить применять термодинамические методы для определения калорийности пищевых продуктов и составления диет и оценивать возможность самопроизвольного протекания процессов;
- научить рассчитывать константы химического равновесия: K_c , K_p , K_a , K_b , $K_{гидр}$.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Химическая термодинамика представляет раздел физической химии, изучающий законы взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы. Она является теоретической основой биоэнергетики — науки о превращениях энергии в живых организмах и специфических особенностях превращения одних видов энергии в другие в процессе жизнедеятельности.

В живом организме существует тесная связь между процессами обмена веществ и энергии. Обмен веществ является источником энергии всех жизненных процессов. Осуществление любых физиологических функций (движение, поддержание постоянства температуры тела, выделение пищеварительных соков и т. д.) требует затраты энергии. Источником всех видов энергии в организме являются питательные вещества (белки, жиры, углеводы), потенциальная химическая энергия которых в процессе обмена веществ превращается в другие виды энергии. Применение термодинамических методов дает возможность количественно оценить энергетику структурных превращений белков, нуклеиновых кислот, липидов и биологических мембран.

В практической деятельности врача термодинамические методы наиболее широко используются для определения интенсивности основного обмена при различных физиологических и патологических состояниях организма, а также для определения калорийности пищевых продуктов.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о тепловом эффекте химических реакций;
- б) экзо- и эндотермические реакции.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- основные понятия термодинамики: термодинамические системы и их классификация, термодинамические параметры и процессы, энергия и работа;

- формулировку и математическое выражение первого закона термодинамики для различных типов термодинамических систем;
- понятие об энтальпии и ее физический смысл;
- понятие о тепловых эффектах химических реакций, теплотах образования и сгорания химических соединений, закон Гесса как следствие первого закона термодинамики;
- калорийность питательных веществ (белков, жиров, углеводов), понятие о диетологии;
- понятие о самопроизвольных и несамопроизвольных, обратимых и необратимых процессах;
- второй закон термодинамики: постулаты и математическую формулировку (неравенство Клаузиуса), понятие об энтропии и энтропийном факторе реакции;
- понятие о свободной энергии Гиббса как критерии равновесия и возможности самопроизвольного протекания процесса, способы расчета $\Delta_r G$;
- понятие о химическом равновесии, константах равновесия (K_c и K_p), связь константы равновесия со стандартным изменением свободной энергии Гиббса; принцип смещения химического равновесия Ле Шателье.

2) уметь:

- решать расчетные задачи, используя первый и второй законы термодинамики;
- решать расчетные задачи, используя закон Гесса.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания, умения и навыки потребуются студентам лечебного факультета при изучении курсов биохимии, фармакологии и физиологии. Кроме того, они будут востребованы при изучении ряда клинических дисциплин. Умение выполнять термохимические и термодинамические расчеты может быть использовано при изучении медицинской физики, основ здорового образа жизни и питания (диетологии).

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1 Термодинамическая система. Термодинамические параметры и термодинамические функции. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Энтальпия.

3.2 Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Теплоты образования химических соединений. Стандартные теплоты образования. Теплоты сгорания. Стандартные теплоты сгорания. Калорийность питательных веществ. Термохимия как основа диетологии.

3.3 Характеристики процессов: самопроизвольные и несамопроизвольные; обратимые и необратимые. Второй закон термодинамики: формулировки и математическое выражение (неравенство Клаузиуса). Энтропия. Термодинамическое и статистическое толкование энтропии. Уравнение Больцмана.

3.4 Свободная энергия Гиббса как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях. Способы расчета $\Delta_r G$.

3.5 Химическое равновесие. Константы равновесия (K_c и K_p). Константы диссоциации слабых кислот и оснований (K_a и K_b), константы гидролиза солей ($K_{гидр.}$), ионное произведение воды (K_w). Связь константы равновесия с изменением стандартной свободной энергии Гиббса (уравнение химического сродства).

3.6 Принцип смещения химического равновесия Ле Шателье.

4. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Химическая термодинамика — это раздел химии, изучающий взаимные превращения энергии, теплоты и работы в термодинамических системах разных типов. Термодинамический метод познания является ведущим в современном естествознании. Он позволяет рассчитать:

- тепловые эффекты химических реакций и физико-химических превращений;
- направление преимущественного протекания процессов;
- максимальный выход продуктов реакции;
- максимальную работу, совершаемую в ходе процесса.

Основные понятия химической термодинамики

Энергия — это способность совершать работу. Она измеряется в кДж или ккал ($1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$). Различают потенциальную энергию (энергию взаимодействия) и кинетическую энергию (энергию движения).

Кроме того, по видам совершаемых работ различают химическую, электрическую, световую, механическую, звуковую, поверхностную и другие виды энергии.

Работа (A) — это способ превращения одного вида энергии в другой. В термодинамике различают:

- а) работу расширения газа $= p \cdot \Delta V$, где ΔV — это изменение объема системы;
- б) полезную работу A' .

Важнейшими видами полезной работы в организме являются: 1) механическая работа, выполняемая при сокращении мышц; 2) осмотическая работа почек и цитоплазматических мембран по переносу веществ против градиента концентраций; 3) электрическая работа нервной ткани и мозга по переносу заряженных частиц.

Теплота (Q) — это перенос энергии между двумя телами, имеющими разные температуры.

Термодинамическая система — это тело или группа тел, отделенных от окружающей среды термодинамической оболочкой, которая может быть реальной (физической) или абстрактной (математической). Различают три типа термодинамических систем.

Открытые системы — это системы, которые обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией (например, живая клетка, человек и другие биосистемы).

Закрываются системы — это системы, которые обмениваются с окружающей средой только энергией; обмен веществом отсутствует (например, запаянная ампула).

Изолированные системы — это системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Они не существуют в природе и являются удобными упрощенными моделями реальных процессов.

Важными характеристиками любой системы являются ее термодинамические параметры, такие как температура (T), давление (p), объем (V), химическое количество вещества (ν) и масса (m). Изменение хотя бы одного параметра свидетельствует о протекании термодинамического процесса.

Чтобы оценить способность системы совершать полезную работу, рассчитывают термодинамические функции, которые делятся на два вида: функции состояния и функции процесса. **Функции состояния** — это такие функции, изменения которых зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от числа промежуточных стадий процесса. Примером функции состояния служит **внутренняя энергия системы (U)**, являющаяся совокупностью потенциальной и кинетической энергии всех ее структурных единиц.

На приведенной диаграмме показано, что маршрут перехода системы из начального состояния с запасом внутренней энергии U_1 в конечное с запасом энергии U_2 может быть различным. Однако в любом случае изменение энергии ΔU (рисунок 1) зависит только от начального и конечного состояния системы: $\Delta U = U_2 - U_1$.

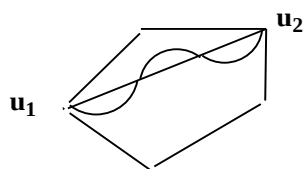


Рисунок 1 — Различные пути протекания процесса в термодинамической системе

В отличие от функций состояния, изменения функций процесса зависят от числа промежуточных стадий. К функциям процесса относятся теплота (Q) и работа (A).

Первый закон термодинамики

Энергия не создается и не разрушается; она превращается из одного вида в другой или переходит из одной системы в другую.

Математическое выражение первого закона термодинамики для различных типов систем:

1. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна:

$$U = \text{const}, \Delta U = 0.$$

2. Теплота, подводимая к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы:

$$Q = \Delta U + A \text{ или } Q = \Delta U + A' + p\Delta V,$$

где $p\Delta V$ — работа расширения газа;

A' — полезная работа.

Для изобарного процесса ($p = \text{const}$), при условии, что $A' = 0$

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

где:

$$U + pV = H,$$

где H — термодинамическая функция состояния, называемая **энтальпией** или **теплосодержанием системы**, кДж/моль.

Физический смысл энтальпии:

а) внутренняя энергия расширенной системы;

б) теплосодержание.

Соответственно:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

где: ΔH — тепловой эффект изобарного процесса.

Для *экзотермического процесса*, протекающего с выделением теплоты из системы в окружающую среду, $\Delta H < 0$.

Для *эндотермического процесса*, протекающего с поглощением теплоты из окружающей среды, $\Delta H > 0$.

3. Внутренняя энергия открытой системы возрастает как при ее нагревании, так и при увеличении в ней количества вещества:

$$\Delta U = Q \pm \mu \Delta v - A,$$

где μ — коэффициент пропорциональности, называемый химическим потенциалом;

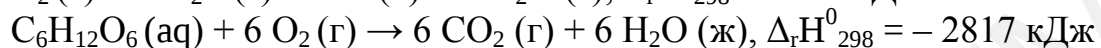
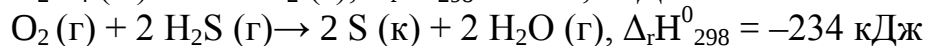
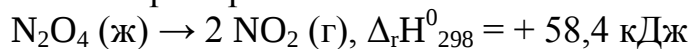
Δv — изменение количества вещества, моль.

Термохимия

Термохимия — это раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. Тепловой эффект (теплота) химической реакции обозначается $\Delta_r H$ и выражается в кДж или ккал.

$\Delta_f H^0_{298}$ — это обозначение **стандартной теплоты реакции**, т. е. теплоты, измеренной *при стандартных условиях*: $T = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$, $C_M = 1 \text{ М}$, $pH = 7$.

Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты и агрегатное состояние веществ, называются *термохимическими уравнениями*. Например:



Центральным законом термохимии является закон, сформулированный в 1840 г. профессором Санкт-Петербургского университета Г. Гессом.

Закон Гесса: *тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме, зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа промежуточных стадий процесса.*

Закон Гесса есть следствие первого закона термодинамики, так как энтальпия является функцией состояния и ее изменение определяется лишь энергетическим состоянием реагентов и продуктов:

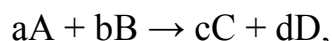
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Следствия из закона Гесса:

1. Расчет теплового эффекта реакции по теплотам образования индивидуальных веществ.

Теплота образования, обозначаемая $\Delta_f H$, — это тепловой эффект образования одного моль сложного вещества из простых веществ (кДж/моль). Стандартные теплоты образования простых веществ в их наиболее устойчивых формах равны нулю.

Для условной химической реакции:



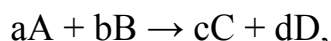
теплота реакции рассчитывается как сумма теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов:

$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - a \cdot \Delta_f H(A) - b \cdot \Delta_f H(B)$$

2. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания индивидуальных веществ.

Теплота сгорания, обозначаемая $\Delta_{cr} H$ — это тепловой эффект окисления одного моль вещества в чистом кислороде до высших оксидов.

Для условной химической реакции:



теплота реакции рассчитывается как сумма теплот сгорания реагентов за вычетом суммы теплот сгорания продуктов:

$$\Delta_r H = a \cdot \Delta_{cr} H(A) + b \cdot \Delta_{cr} H(B) - c \cdot \Delta_{cr} H(C) - d \cdot \Delta_{cr} H(D)$$

Термохимия является основой диетологии — науки о рациональном питании. Приведенные теплоты сгорания (кДж/г или ккал/г) пищевых продуктов характеризуют их энергетическую ценность (таблица 13).

Калорийность важнейших компонентов пищи:

Жиры ~ 9 ккал/г;

Белки ~ 4 ккал/г;

Углеводы ~ 4 ккал/г.

Таблица 13 — Химический состав и калорийность некоторых пищевых продуктов

Название продукта	Содержание, %				Калорийность, кДж/г
	белки	жиры	углеводы	вода	
Хлеб ржаной	6,3	1,3	46,1	43,9	9500
Макаронные изделия	11,0	0,9	74,2	13,6	14980
Сахар	—	—	99,9	0,1	17150
Масло сливочное	0,5	83,0	0,5	16,0	32470
Говядина	18,0	10,5	—	71,3	7150
Картофель	2,0	—	21,0	76	3930
Яблоки	0,4	—	11,3	87	2130

Суточная потребность человека в энергии составляет:

- при легкой мышечной работе — 2500 ккал;
- при умеренной и напряженной мышечной работе (студенты, врачи и др.) — 3500 ккал;
- при тяжелом физическом труде (литейщики, каменщики и др.) — 4500 ккал;
- при особо тяжелом физическом труде (спортсмены) — 7000 ккал.

Высокая физическая активность способствует увеличению энергозатрат организма на 30–50 %. Энергозатраты организма возрастают при различных заболеваниях. Например, при ревматоидном артрите энергетическая прибавка на болезнь составляет ~ 10 %.

Увеличение калорийности пищи при одновременном снижении мышечной активности являются главными причинами ожирения. Ожирение называют неинфекционной эпидемией XXI в. По данным ВОЗ в мире зарегистрировано 300 млн. больных ожирением. В развитых странах число страдающих от ожирения составляет 30 % от общего числа населения. Проверить состояние пациента можно, рассчитав индекс массы тела ИМТ:

$$\text{Индекс массы тела} = \frac{\text{Масса (кг)}}{\text{Рост}^2 (\text{м})}$$

Если ИМТ > 30, то имеет место ожирение, которое повышает риск сердечно-сосудистых заболеваний, диабета и некоторых форм рака.

Второй закон термодинамики. Энтропия

Формулировки второго закона:

- Невозможно полностью превратить теплоту в работу (У. Кельвин 1851).
- Невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в переходе энергии от холодного тела к горячему (Клаузиус, 1865).
- Самопроизвольные процессы протекают с ростом энтропии. Максимум энтропии достигается в состоянии равновесия (Л. Больцман).

Для математического описания второго закона термодинамики используется термодинамическая функция состояния, называемая *энтропией* (S , Дж/К). Термин «энтропия» был предложен Клаузиусом в 1865.

Энтропия (S) — это отношение теплоты, поступающей в систему, к температуре системы:

$$S = \frac{Q}{T}$$

Энтропия является единственной функцией состояния, имеющей два толкования: термодинамическое и статистическое.

Термодинамическое толкование энтропии: *энтропия является характеристикой тепловых потерь системы в данном интервале температур*. Она характеризует ту часть теплоты, которая рассеивается в пространстве, не превращаясь в полезную работу. Чем больше энтропия, тем ниже «качество энергии» (меньше к.п.д. процесса).

Взаимосвязь энтропии, теплоты и температуры описывается неравенством Клаузиуса:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Статистическое толкование энтропии было предложено Л. Больцманом в 1904 г. Статистическая термодинамика рассматривает энергетическое состояние системы, исходя из состояния ее структурных единиц.

Уравнение Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W,$$

где k — константа Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

W — термодинамическая вероятность системы, т. е. число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние.

Из уравнения Больцмана следует, что чем больше W , тем больше S . Таким образом, *энтропия — это количественная мера беспорядка в системе*. Чем больше энтропия системы, тем больше беспорядок в ней.

Расчет изменения энтропии в результате протекания химической реакции ($\Delta_r S$) выполняется на основе закона Гесса. Для условной реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, изменение энтропии может быть рассчитана как:

$$\Delta_r S = c \cdot S(C) + d \cdot S(D) - a \cdot S(A) - b \cdot S(B),$$

где S — мольная энтропия вещества, Дж/моль·К.

Если $\Delta_r S > 0$, то реакция протекает с увеличением беспорядка; если $\Delta_r S < 0$, реакция протекает с уменьшением беспорядка.

Свободная энергия Гиббса

При протекании химических процессов наблюдаются две противоположные тенденции: а) стремление отдельных частиц соединиться в более крупные агрегаты, что приводит к уменьшению запаса внутренней энергии системы ($H \rightarrow \min$); б) стремление агрегатов к разделению на более мелкие частицы, что приводит к увеличению энтропии ($S \rightarrow \max$).

Обе тенденции находят свое отражение в термодинамической функции состояния, называемой *свободной энергией Гиббса* или *изобарно-изотермическим потенциалом* (G):

$$G = H - TS$$

Физический смысл свободной энергии Гиббса становится понятен из совместного рассмотрения первого и второго законов термодинамики:

$$\begin{cases} Q = \Delta U + A' + p \cdot \Delta V \\ Q = T \cdot \Delta S \end{cases}$$

Отсюда, $A' = -(\Delta H - T\Delta S)$, где $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$

Таким образом, $A' = -\Delta G$

Соответственно, ΔG имеет смысл *полезной работы, выполненной в системе или над системой. Свободная энергия Гиббса (G) — это часть внутренней энергии системы, способная превращаться в полезную работу.*

Рассчитав ΔG , можно определить:

- характер процесса (само- или несамопроизвольный);
- величину полезной работы, совершаемой при протекании самопроизвольного процесса.

Способы расчета ΔG

1. Изменение свободной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S,$$

где $T\Delta_r S$ — энтропийный фактор химической реакции.

2. Изменение свободной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать на основе закона Гесса:

$$\Delta_r G = c \cdot \Delta_f G (C) + d \cdot \Delta_f G (D) - a \cdot \Delta_f G (A) - b \cdot \Delta_f G (B),$$

где $\Delta_f G$ — свободная энергия образования сложного вещества из простых веществ, кДж/моль.

3. Расчет ΔG переноса вещества из одной фазы в другую:

$$\Delta_r G = - \nu \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{C_{M2}}{C_{M1}},$$

где ν — количество переносимого вещества, моль;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

C_{M1} и C_{M2} — концентрации вещества в различных фазах, моль/л ($C_{M1} < C_{M2}$).

Данное уравнение можно использовать для расчета осмотической работы, выполняемой почкой.

Знак ΔG (+ или –) является критерием возможности протекания самопроизвольных процессов в закрытых системах. Так, если процесс является самопроизвольным, то при его протекании совершается полезная работа ($A' > 0$); соответственно $\Delta G < 0$. В состоянии термодинамического равновесия полезная работа не выполняется ($A' = 0$), следовательно, $\Delta G = 0$.

В ходе несамопроизвольного процесса работа выполняется над системой ($A' < 0$), соответственно $\Delta G > 0$. Таким образом, самопроизвольно осуществляются те процессы, протекание которых сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса.

Биоэнергетика — это раздел термодинамики, изучающий превращения энергии, теплоты и работы в живых системах. С точки зрения биоэнергетики, **человек — это открытая стационарная система, главным источником энергии для которой служит химическая энергия пищи (99 %).** Энергетические затраты человека обеспечиваются за счет:

- углеводов на 55–60 %;
- жиров на 20–25 %;
- белков на 15–20 %.

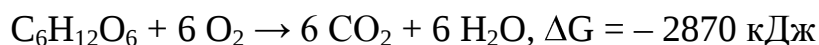
Получаемая энергия расходуется:

- на совершение работы внутренних органов, связанной с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков и т. д.;
- на выполнение внешней работы, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью;
- на нагревание вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи.

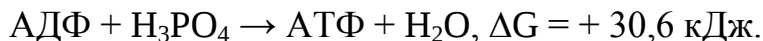
Коэффициент полезного действия превращения химической энергии пищи в организме человека составляет ~ 25 %. Таким образом, энтропийные потери организма составляют 75 %.

Биохимическими называются химические реакции, протекающие в биосистемах. Они могут быть как **экзергоническими** (самопроизвольными) $\Delta_r G < 0$, так и **эндергоническими** (несамопроизвольными) $\Delta_r G > 0$.

Окисление углеводов и жиров в организме протекает самопроизвольно и сопровождается выделением большого количества энергии:



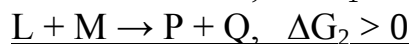
Часть энергии, выделяющаяся при окислении компонентов пищи, накапливается в макроэргических соединениях, таких как АТФ, АДФ, ацетилкофермент А и др. Получение АТФ из АДФ и фосфата описывается уравнением:



Реакция протекает несамопроизвольно, поглощая энергию, выделяющуюся при окислении глюкозы в клетках. Энергия, выделяющаяся при окислении одной молекулы глюкозы, достаточна для синтеза 36 молекул АТФ из АДФ и ортофосфорной кислоты. Такие реакции называются **сопряженными**.

Принцип энергетического сопряжения состоит в следующем: эндергонические реакции протекают за счет энергии экзергонических реакций. Как правило, сопряженные реакции катализируются общим ферментом.

Схема сопряженной реакции:



$$\Delta G_{\text{общ}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$$

Таким образом, обе реакции протекают как единый самопроизвольный процесс.

Пример энергетического сопряжения.



$$\Delta G_{\text{общ}} = -2870 + 1100 = -1770 \text{ кДж}$$

Приведенные данные позволяют рассчитать к.п.д. клетки:

выделилось 2870 кДж,

аккумулировано 1100 кДж,

энтропийные потери 1770 кДж

к.п.д = $1100/2870 = 0,38$ или 38 %.

Таким образом, клетка аккумулирует лишь 38 % химической энергии глюкозы, а оставшиеся 62 % рассеивается в пространстве как теплота.

В современной медицине широко применяются методы биоэнергетической диагностики и терапии. К биоэнергетическим методам лечения относятся: иглотерапия, гирудотерапия (лечение медицинскими пиявками), массаж, упражнения по системе Йоги и др.

Химическое равновесие

Химическое равновесие — это такое состояние обратимого процесса, в котором скорость прямой и обратной реакций равны между собой (рисунок 2).

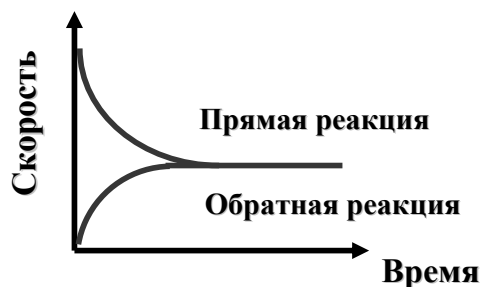


Рисунок 2 — Изменение скорости прямой и обратной реакций в ходе обратимого процесса

Признаком химического равновесия является постоянство во времени концентраций всех веществ, участвующих в процессе. Концентрации веществ в состоянии химического равновесия называются **равновесными**: $[\bar{A}]$, моль/л.

Кинетическое описание химического равновесия основано на законе действующих масс: скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (Гульдберг-Вааге, 1884).

Согласно закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{aligned} v_{\text{пр}} &= k_{\text{пр}} [A]^a \cdot [B]^b, \\ v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} [C]^c \cdot [D]^d. \end{aligned}$$

где $v_{\text{пр}}$ — скорость прямой реакции;

$v_{\text{обр}}$ — скорость обратной реакции;

$k_{\text{пр}}$ — константа скорости прямой реакции;

$k_{\text{обр}}$ — константа скорости обратной реакции.

В состоянии равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, следовательно можно записать, что:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\bar{C}]^c \cdot [\bar{D}]^d}{[\bar{A}]^a \cdot [\bar{B}]^b}$$

Отношение констант скорости является постоянной величиной, обозначаемой K_c :

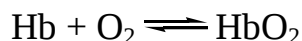
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_c,$$

где K_c — концентрационная константа равновесия.

Таким образом, закон действующих масс для обратимой реакции записывается так:

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

Например, для биохимической реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин:

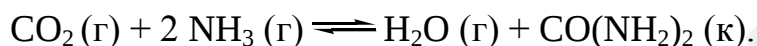


константа химического равновесия равна:

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2]}$$

Если в химической реакции участвуют газообразные, жидкие и твердые вещества, то для расчета K_c используют только равновесные концентрации газов.

Например, синтез кристаллической мочевины из углекислого газа и аммиака описывается уравнением:



В равновесии участвуют как газообразные, так и твердые вещества, но концентрацию кристаллической мочевины при составлении уравнения для K_c не учитывают:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{NH}_3]^2}$$

Если $K \gg 1$, то равновесие смещено вправо, ($v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$); если $K \ll 1$, то равновесие смещено влево ($v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$).

В основе **термодинамического описания обратимого процесса** лежит уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b}$$

где ΔG — это изменение свободной энергии Гиббса в ходе процесса, а ΔG° — стандартное изменение свободной энергии Гиббса.

В состоянии химического равновесия $\Delta G = 0$, а концентрации веществ А, В, С и D являются равновесными. Соответственно:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

$$\text{Отсюда } K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Таким образом, K зависит только от температуры и природы реагирующих веществ.

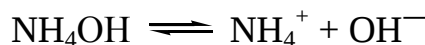
Частные случаи констант равновесия:

1) Константа диссоциации слабой кислоты :



$$K_a = \frac{C_M(H^+) \cdot C_M(CH_3COO^-)}{C_M(CH_3COOH)}$$

2) Константа диссоциации слабого основания:

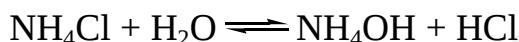


$$K_b = \frac{C_M(NH_4^+) \cdot C_M(OH^-)}{C_M(NH_4OH)}$$

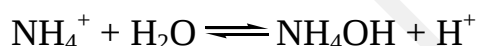
3) Константы гидролиза солей:

- Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой.

Примером такой соли является аммоний хлорид NH_4Cl . Гидролиз соли всегда протекает по иону слабого электролита, в данном случае — по катиону аммония:



или в ионном виде

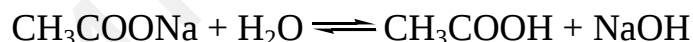


Данное равновесие описывается при помощи константы равновесия, называемой константой гидролиза (K_Γ). В соответствии с законом действующих масс K_Γ равна:

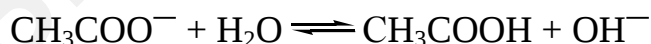
$$K_\Gamma = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_4OH] \cdot K_w}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

- Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием.

Примером такой соли является натрий ацетат CH_3COONa . Гидролиз соли протекает по аниону уксусной кислоты CH_3COO^- :



или в ионном виде

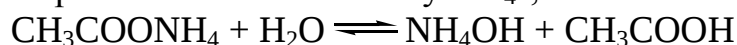


В соответствии с законом действующих масс, константа гидролиза данной соли равна:

$$K_\Gamma = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH] \cdot K_w}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

- Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой.

Примером такой соли является аммоний ацетат CH_3COONH_4 . Ее гидролиз протекает как по катиону NH_4^+ , так и по аниону CH_3COO^- :



В соответствии с законом действующих масс константу гидролиза этой соли можно рассчитать по уравнению:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Биологическая роль гидролиза солей заключается в том, что он является одним из факторов, регулирующих кислотность внутренней среды организма.

Гидролиз солей — это частный случай гидролиза вообще. Гидролизу подвергаются не только соли, но и многие органические вещества: сложные эфиры, амиды, алкоголяты и др. Трудно переоценить роль гидролиза в биохимических процессах. Прежде всего, это ферментативный гидролиз, благодаря которому три основных компонента пищи: жиры, белки и углеводы расщепляются водой на более мелкие фрагменты в желудочно-кишечном тракте. Без гидролиза не возможно усвоение пищи, так как всасываться в кишечнике способны только относительно небольшие молекулы. Например, усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после их полного гидролиза до моносахаридов.

Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)

Состояние химического равновесия является наиболее энергетически выгодным состоянием обратимого процесса, так как характеризуется минимальным запасом внутренней энергии системы ($U_{\min}$).

Любой обратимый процесс стремится к равновесию. В 1884 г. французский физико-химик и металлург Ле Шателье сформулировал общий закон смещения химического равновесия.

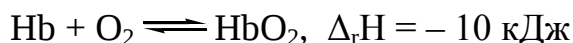
Принцип Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие (изменив температуру, давление или концентрации веществ), то положение равновесия сместится таким образом, чтобы ослабить внешнее воздействие».

Этот принцип позволяет предсказать качественные изменения в равновесной системе при изменении условий.

Частные случаи принципа Ле Шателье

1) Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической, а понижение температуры — в сторону экзотермической реакции.

Рассмотрим влияние температуры на равновесие обратимой биохимической реакции:



При повышении температуры равновесие смещается влево (кровь отдает кислород тканям), при понижении температуры равновесие смещается вправо (кровь обогащается кислородом).

2) При повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего количества газообразных веществ, а при понижении давления — в сторону их большего количества. Изменение давления не влияет на смещение химическо-

го равновесия, если: (а) в реакции не участвуют газы; (б) реакция протекает без изменения количества газообразных веществ. Например:



Используя данный принцип, можно рассмотреть влияние давления на равновесие обратимой реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин.

Венозная кровь поступает в легкие, где испытывает повышенное давление кислорода O_2 . В результате равновесие смещается вправо (кровь насыщается кислородом). Артериальная кровь, поступающая в ткани, оказывается при пониженном давлении кислорода, в результате чего равновесие смещается влево (кровь отдает кислород тканям).

3) При увеличении концентрации вещества, участвующего в обратимом превращении, равновесие смещается в сторону той реакции, которая протекает с уменьшением концентрации этого вещества (и наоборот).

Например, при увеличении содержания гемоглобина в крови равновесие смещается вправо (ткани обогащаются кислородом). При недостатке гемоглобина (анемия) равновесие смещается влево (больной страдает от кислородной недостаточности).

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

5.1 Термодинамическая система. Термодинамические параметры состояния и термодинамические функции состояния. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Энтальпия.

5.2 Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Теплоты образования химических соединений. Стандартные теплоты образования. Теплоты сгорания. Стандартные теплоты сгорания. Калорийность питательных веществ. Термохимия как основа диетологии.

5.3 Характеристики процессов: самопроизвольные и несамопроизвольные; обратимые и необратимые. Второй закон термодинамики: формулировки и математическое выражение (неравенство Клаузиуса). Энтропия. Термодинамическое и статистическое толкование энтропии. Уравнение Больцмана.

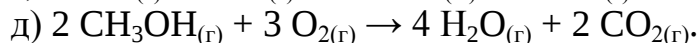
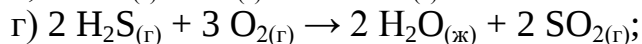
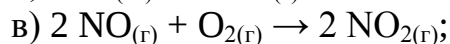
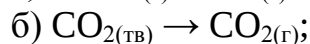
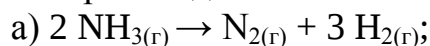
5.4 Свободная энергия Гиббса как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях. Способы расчета $\Delta_r G$.

5.5 Химическое равновесие. Константы равновесия (K_c и K_p). Константы диссоциации слабых кислот и оснований (K_a и K_b), константы гидролиза солей $K_{\text{гидр.}}$, ионное произведение воды (K_w). Связь константы равновесия с изменением стандартной свободной энергии Гиббса (уравнение химического сродства).

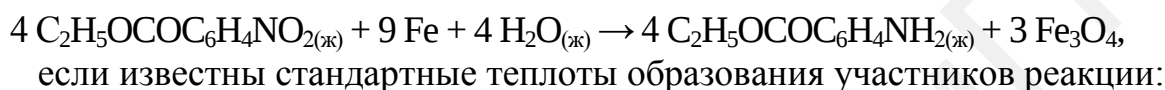
5.6 Принцип смещения химического равновесия Ле Шателье.

Упражнение.

Не производя вычислений, установите знак ΔS следующих процессов:



Задача 1. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения этилового эфира аминокислоты (полупродукта при получении анестезина) при стандартных условиях по уравнению реакции:



Вещество:	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_{(\text{ж})}$	-463,2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-273,2
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_{(\text{ж})}$	-1759,0
Fe_3O_4	-1068,0

Задача 2: Теплота сгорания бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ равна 3227,5 кДж/моль. Теплоты образования воды и диоксида углерода при тех же условиях соответственно равны -285,8 и -393,5 кДж/моль. Вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Задача 3: Рассчитайте $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции: $\text{CO}_{(\text{г})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$.

Может ли данная реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

Вещество:	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
CO	-110,5	197,4
H_2	0	130,6
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	-238,7	126,7

Задача 4: Недавними измерениями величин ΔH и ΔG для гидролиза АТФ было показано, что при 36°C и физиологических значениях pH они равны соответственно -4800 и -7000 ккал/моль. Вычислите величину ΔS для тех же условий. Каков смысл того, что ΔS имеет положительное значение?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: Вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_{2(\text{г})}$, если теплоты сгорания глюкозы и этилового спирта соответственно равны: -2816 кДж/моль и -1236 кДж/моль.

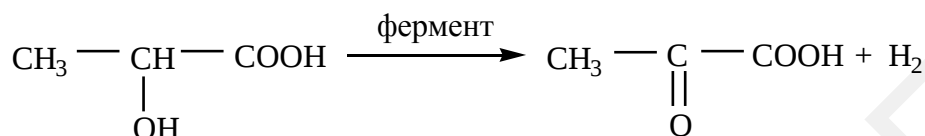
Решение: в соответствии со следствием из закона Гесса тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta_r H = \Delta_{\text{сг}} H(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 2 \cdot \Delta_{\text{сг}} H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -2816 - 2 \cdot (-1236) = -314 \text{ (кДж)}$$

Данная реакция является экзотермической, т. е. протекает с выделением тепла.

Ответ: тепловой эффект процесса брожения глюкозы равен -314 кДж, реакция экзотермическая.

Пример 2: Дайте заключение о возможности самопроизвольного протекания химической реакции при $T = 298$ К.



по следующим данным:

Вещество:	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/ К·моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CHON}-\text{COOH}$ (молочная к-та)	-673	192
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}$ (пировиноградная к-та)	-586	179
H_2	0	130

Решение: 1) Рассчитаем $\Delta_r H^\circ_{298}$ по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}) - \Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_3\text{C}-\text{CHON}-\text{COOH}) = -586 - (-673) = 87 \text{ (кДж)} \quad (\text{Реакция эндотермична})$$

2) Рассчитываем изменение энтропии в ходе химической реакции ($\Delta_r S^\circ_{298}$):

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298} (\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}) + S^\circ_{298} (\text{H}_2) - S^\circ_{298} (\text{H}_3\text{C}-\text{CHON}-\text{COOH}) = 179 + 130 - 192 = 117 \text{ Дж/К} = 0,117 \text{ кДж/К}$$

3) Рассчитаем $\Delta_r G^\circ_{298}$ по уравнению: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 87 - 298 \cdot (0,117) = 52 \text{ кДж} (\Delta G > 0)$$

Данная реакция в стандартных условиях протекает несамопроизвольно.

Ответ: Данная реакция в стандартных условиях протекает несамопроизвольно.

6. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 10–42.
3. Ленский, А. С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 6–54.

Дополнительная:

1. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 174–197.

2. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 107–126.

ТЕМА 6

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Сформировать представление о процессе растворения различных веществ в воде, а также о влиянии различных факторов на процессы растворения. Изучить гетерогенные равновесия в системе труднорастворимый электролит — его насыщенный раствор.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Изучение свойств растворов дает возможность будущему врачу сформировать представление о многогранной роли растворов и гетерогенных равновесий в жизнедеятельности организма. К важнейшим гетерогенным процессам, протекающим в организме человека, относится формирование костной ткани.

При патологических состояниях организма в различных средах может начаться образования твердой фазы. Например, образование мочевых камней (кальций оксалаты, фосфаты или ураты) при мочекаменной болезни, образование холестериновых отложений, билирубинокислого кальция, кальциноз (отложение кальций карбоната в стенке сосудов) и т. д.

Глубокое понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей в организме человека необходимо будущему врачу для осознанного принятия мер по профилактике и лечению нарушений минерального обмена при различных заболеваниях.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о растворах;
- б) способы выражения состава растворов;
- в) растворимость;
- г) теории слабых и сильных электролитов.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- основные положения теории растворов,
- классификацию растворов;
- факторы, влияющие на растворение;
- особенности процесса растворения газов, жидкостей и твердых веществ в воде.

2) *уметь*:

- объяснять влияние различных факторов на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде;
- определять условия образования и растворения осадков на основании значения констант растворимости;
- рассчитывать растворимость труднорастворимых электролитов в воде;
- приводить уравнения химических реакций образования минерального компонента костной ткани;
- объяснять причины нарушения образования костной ткани человека с химической точки зрения.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Умения и навыки, приобретенные при изучении физических свойств растворов, потребуются при изучении медицинской физики и биологии, общей и клинической фармакологии, клинической и лабораторной диагностики.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Растворы, растворимость, термодинамика растворения.

3.2. Растворимость газов в воде. Влияние температуры, давления и растворенных электролитов на растворимость газов. Сравнение растворимости газов в воде и плазме крови. Условия возникновения кессонной болезни.

3.3. Растворимость жидкостей друг в друге. Закон распределения Нернста-Шилова как теоретическая основа экстракции.

3.4. Растворимость твердых веществ в воде. Гетерогенное равновесие «труднорастворимый электролит — его ионы в насыщенном растворе». Константа растворимости. Условия формирования осадка труднорастворимого электролита.

3.5. Гетерогенные равновесия при образовании костной ткани и формировании конкрементов при мочекаменной и желчекаменной болезнях.

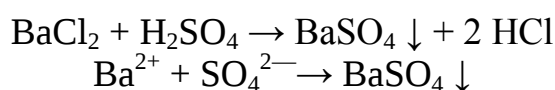
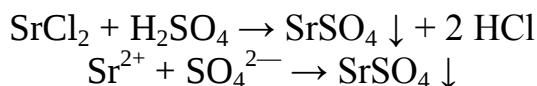
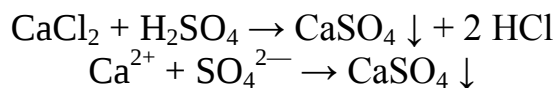
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Получение труднорастворимых сульфатов щелочноземельных металлов и сравнение их растворимости

Оснащение опыта: пробирки, штатив; растворы кальций хлорида, стронций хлорида, барий хлорида, серной кислоты и органический растворитель (ацетон, бензол или толуол).

Серная кислота и все растворимые в воде сульфаты образуют при взаимодействии с растворами солей кальция, стронция и бария белые кристаллические осадки сульфатов:



Методика проведения опыта: Внесите в три пробирки по 5–6 капель растворов солей, содержащих ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и добавьте по 2–3 капли раствора серной кислоты в каждую пробирку. Отметьте скорость появления осадков. Пользуясь значениями констант растворимости, объясните, почему осадок BaSO_4 выпадает практически мгновенно, осадок SrSO_4 — спустя некоторое время, а осадок CaSO_4 может выделиться только из концентрированных растворов солей кальция.

Добавьте в пробирку с раствором соли кальция 1–2 капли органического растворителя (бензола, этилового спирта или ацетона). Что наблюдаете? Почему добавление органических растворителей способствует выпадению осадка кальций сульфата?

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения взаимодействия солей кальция, стронция и бария с серной кислотой. Укажите аналитические эффекты выполненных реакций.

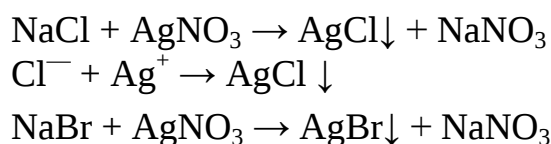
2. Сделайте вывод о растворимости сульфатов кальция, стронция и бария в воде на основании данных о значении K_s .

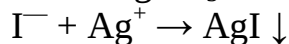
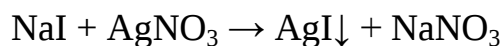
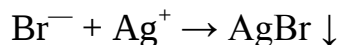
Лабораторная работа № 2

Получение труднорастворимых галогенидов серебра (I), их отношение к раствору аммиака.

Оснащение опыта: Пробирки, растворы калий хлорида, натрий бромида, калий иодида, серебро (I) нитрата, водный раствор аммиака.

Серебро (I) нитрат образует осадки со всеми галогенид-ионами, кроме фторид-ионов. В ионном виде эти реакции могут быть записаны как:

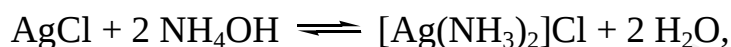




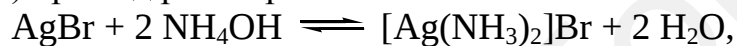
Методика проведения опыта: Внесите в три пробирки по 5–6 капель растворов солей, содержащих Cl^- , Br^- , I^- , и добавьте к ним по 2–3 капли раствора AgNO_3 . Отметьте цвет выпавших осадков.

Сравните значение K_S образовавшихся галогенидов и сделайте вывод о том, какой из них является наиболее растворимым, а какой — наименее.

В пробирки с осадками AgCl , AgBr и AgI добавьте избыток раствора аммиака. Что наблюдается? Объясните, почему осадок серебра (I) хлорида хорошо растворяется в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката:



Серебро (I) бромид растворяется в аммиаке в незначительной степени:



а серебро (I) иодид практически не растворяется, даже при большом избытке NH_4OH .

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения взаимодействия калий хлорида, натрий бромида, калий иодида с серебро (I) нитратом. Укажите аналитические эффекты выполненных реакций.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия серебро (I) хлорида и серебро (I) бромида с избытком водного аммиака. Сделайте вывод о растворимости серебро (I) галогенидов в воде и аммиаке.

Лабораторная работа № 3

Условия образования осадка труднорастворимого электролита магний карбоната

Оснащение опыта: пробирки, мерные цилиндры, химические стаканы, растворы магний сульфата и натрий карбоната с молярными концентрациями 0,5 моль/л и 0,005 моль/л.

Осадки труднорастворимых электролитов (солей, оснований или кислот) выпадают из насыщенных или пересыщенных растворов. Осадок не формируется только из ненасыщенного раствора. Для бинарных труднорастворимых электролитов выполняются следующие закономерности:

- в насыщенном растворе $[\text{A}^+][\text{B}^-] = K_S$;
- в пересыщенном растворе $[\text{A}^+][\text{B}^-] > K_S$;
- в ненасыщенном растворе $[\text{A}^+][\text{B}^-] < K_S$,

где K_S — константа растворимости труднорастворимого электролита.

Чем меньше K_S , тем ниже растворимость и легче формируется осадок труднорастворимого вещества.

Методика проведения опыта: Получите у лаборанта растворы магний сульфата и натрий карбоната с концентрацией 0,5 моль/л. Рассчитайте произведение концентраций ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-} в растворе, полученном при сливании равных объемов данных растворов. Сравните полученный результат со значением константы растворимости $MgCO_3$ и сделайте вывод о характере приготовленного раствора (ненасыщенный, насыщенный или пересыщенный).

Внесите в пробирку 5 мл 0,5 М раствора магний сульфата и добавьте 5 мл 0,5 М раствора натрий карбоната. Что наблюдаете? Отметьте цвет выпавшего осадка. Сделайте вывод о соответствии теории и эксперимента.

Выполните соответствующий расчет и сделайте вывод о возможности выпадения осадка $MgCO_3$ при сливании равных объемом 0,005 М растворов указанных солей. Внесите в пробирку по 5 мл 0,005 М растворов магний сульфата и натрий карбоната. Что наблюдаете?

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите молекулярное и молекулярно-ионное уравнение взаимодействия магний сульфата и натрий карбоната. Отметьте цвет выпавшего осадка.

2. Приведите расчеты произведения концентраций ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-} в растворах, полученных при сливании равных объемов исходных и разбавленных растворов $MgSO_4$ и Na_2CO_3 . Сделайте вывод о характере приготовленных растворов и возможности формирования из них осадка труднорастворимого $MgCO_3$. Совпадают ли теоретические расчеты с экспериментальными данными?

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Растворы — это гомогенные, устойчивые системы переменного состава, состоящие минимум из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества.

Классифицировать растворы можно по различным признакам: а) по агрегатному состоянию, б) по размеру частиц растворенного вещества, в) по степени насыщенности.

Растворение — это самопроизвольный обратимый физико-химический процесс, включающий 3 основные стадии:

1) стадия атомизации — разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества; процесс эндотермический ($\Delta_{ат} H > 0$);

2) стадия сольватации (гидратации) — образование сольватных (гидратных) оболочек вокруг частиц растворенного вещества; процесс экзотермический, ($\Delta_{сол} H < 0$);

3) стадия диффузии — равномерное распределение растворенного вещества по всему объему раствора, ($\Delta_{диф} H \approx 0$).

Таким образом, теплота растворения ($\Delta_p H$) является величиной интегральной:

$$\Delta_p H = \Delta_{at} H + \Delta_{сол} H + \Delta_{диф} H,$$

где $\Delta_p H$ — тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.

Как любой обратимый процесс, растворение доходит до равновесия, когда количество частиц, мигрирующих из растворяемого вещества в раствор, равно количеству частиц, перемещающихся из раствора в растворяемое вещество. Таким образом, скорость процесса растворения равна скорости кристаллизации. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным**.

Растворы, содержащие меньше растворенного вещества, чем насыщенные, называются ненасыщенными. Растворы, содержащие больше растворенного вещества, чем насыщенные, называются пересыщенными. Пересыщенные растворы неустойчивы.

Растворимость (S) — это способность вещества растворяться в данном растворителе. **Растворимость равна содержанию растворенного вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.**

К важнейшим факторам, влияющим на растворимость, относят:

1) природу веществ: «**Подобное растворяется в подобном**». Поэтому, полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества — в неполярных растворителях;

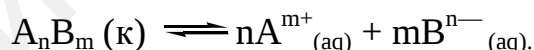
2) температуру;

3) давление (только для газообразных веществ).

Растворение твердых веществ описывается схемой:



Если растворяется труднорастворимый электролит (соль, основание или кислота), то гетерогенное равновесие между твердым веществом и его ионами в насыщенном растворе можно представить схемой:



Данное равновесие характеризуется при помощи константы растворимости K_s , являющейся константой гетерогенного равновесия:

$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

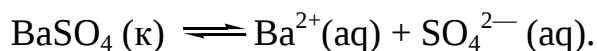
Для бинарных электролитов $n = m = 1$, следовательно

$$K_s = [A^+] \cdot [B^-].$$

Соответственно:

$$S^2 = K_s, \text{ и } S = \sqrt{K_s}$$

Например, при растворении в воде труднорастворимой соли $BaSO_4$ между осадком и раствором устанавливается равновесие, описываемое схемой



$$K_s = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

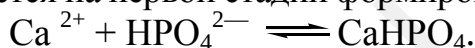
соответственно

$$S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

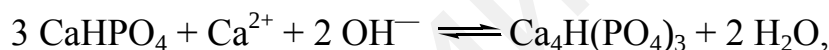
Чем меньше K_s , тем ниже растворимость вещества и легче формируется осадок труднорастворимого электролита. Условие образования осадка труднорастворимого электролита можно сформулировать следующим образом: в насыщенном растворе $[A^+] \cdot [B^-] = K_s$, а в пересыщенном — $[A^+] \cdot [B^-] > K_s$.

Одним из наиболее важных гетерогенных процессов *in vivo* является образование костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является кальций гидроксофосфат (гидроксоапатит) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Процесс формирования костной ткани можно представить следующим образом. В крови при $\text{pH} = 7,4$ в приблизительно равных количествах находятся анионы HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , а также катионы Ca^{2+} . После сравнения констант растворимости CaHPO_4 ($K_s = 2,7 \cdot 10^{-7}$) и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ($K_s = 1 \cdot 10^{-3}$), становится очевидным, что менее растворимой является соль CaHPO_4 . Вследствие этого, именно CaHPO_4 образуется на первой стадии формирования костной ткани:



Дальнейшее формирование гидроксоапатита протекает в соответствии с уравнениями:



Константа растворимости гидроксоапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ очень мала ($K_s = 10^{-58}$), что свидетельствует о высокой устойчивости костной ткани.

При избытке ионов Ca^{2+} в крови равновесие сдвигается вправо и наблюдается обызвествление костей. При недостатке Ca^{2+} равновесие сдвигается влево, происходит разрушение костной ткани. У детей это приводит к **рахиту**, у взрослых развивается **остеопороз**.

При недостатке кальция в костной ткани его место могут занять ближайшие электронные аналоги: бериллий и стронций. Их накопление вызывает соответственно **бериллиевый и стронциевый рахит** (повышенная ломкость и хрупкость костей).

Растворение газов в воде можно представить схемой:



В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры данное равновесие смещается влево, т. е. растворимость уменьшается, а при понижении температуры — вправо, растворимость увеличивается. В таблице 14 показано влияние температуры на растворимость некоторых газов в воде.

Таблица 14 — Растворимость газов (л/1л H_2O) при $p = 1$ атм.

Газ	Температура, °C		
	0	20	100
N ₂	0,0235	0,0154	0,0095
O ₂	0,0489	0,0310	0,0172
NH ₃	1150	690	95

Зависимость растворимости газа от давления описывается уравнением Генри (1803 г.):

$$S = k \cdot p,$$

где k — константа Генри;

p — давление газа над раствором.

Уравнение Генри позволяет вскрыть причины возникновения **кессонной болезни**. Она возникает у водолазов, летчиков и представителей других профессий, которые по роду деятельности быстро переходят из среды с высоким давлением в среду с низким давлением.

В период пребывания человека в среде с высоким давлением его кровь и ткани насыщаются азотом (N₂) и частично углекислым газом (CO₂). При быстром переходе человека в среду с низким давлением происходит выделение избыточных количеств растворенных газов, которые не успевают диффундировать через легкие и образуют газовые пробки в тканях и кровеносных сосудах. Это приводит к закупорке и разрыву кровеносных капилляров, накоплению пузырьков газа в подкожной жировой клетчатке, в суставах, в костном мозге. В тяжелых случаях кессонная болезнь может привести к гибели человека.

На растворимость газов влияет присутствие электролитов в растворе. Эта зависимость описывается уравнением Сеченова:

$$S = S_0 \cdot e^{-kc}$$

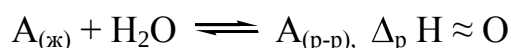
где S и S_0 — растворимость газа в растворе электролита и чистой воде;

c — концентрация электролита;

k — константа Сеченова.

Из уравнения следует, что чем выше концентрация электролита в растворе, тем ниже растворимость газов. Поэтому растворимость газов в воде больше, чем в плазме.

Растворение жидкости в воде можно представить схемой:



Основной стадией растворения жидкости в жидкости является диффузия, скорость которой возрастает с увеличением температуры. Соответственно, взаимная растворимость жидкостей усиливается с ростом температуры.

Различают три типа жидкостей:

- а) неограниченно растворимые друг в друге: H₂SO₄ / H₂O, C₂H₅OH / H₂O;
- б) ограниченно растворимые: C₆H₆ / H₂O;
- в) абсолютно нерастворимые: Hg / H₂O.

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей добавить третий компонент то отношение его концентраций в каждой жидкости есть величина постоянная при данной температуре (**закон распределения Нернста-Шилова**). Закон Нернста-Шилова — теоретическая основа экстракции, одного из способов разделения смесей.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Растворы, растворимость, термодинамика растворения.
2. Растворимость газов в воде. Влияние температуры, давления и растворенных электролитов на растворимость газов. Сравнение растворимости газов в воде и плазме крови. Условия возникновения кессонной болезни.
3. Растворимость жидкостей друг в друге. Закон распределения Нернста-Шилова как теоретическая основа экстракции.
4. Растворимость твердых веществ в воде. Гетерогенное равновесие «труднорастворимый электролит — его ионы в насыщенном растворе». Константа растворимости. Условия формирования осадка труднорастворимого электролита.
5. Гетерогенные равновесия при образовании костной ткани и появлении конкрементов при мочекаменной болезни.

Задача 1: Рассчитайте концентрацию катионов тяжелых металлов в их насыщенных растворах в моль/л и г/л при температуре 298 К?

- а) AgNCS , $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$
- б) AgI , $K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$
- в) BaCO_3 , $K_s = 1,0 \cdot 10^{-9}$
- г) PbS , $K_s = 2,5 \cdot 10^{-27}$

Задача 2: К раствору AgNO_3 с молярной концентрацией 0,005 М добавили равный объем раствора KNO_2 с молярной концентрацией 0,001 М. Выпадет ли осадок труднорастворимой соли AgNO_2 из приготовленного раствора? $K_s(\text{AgNO}_2) = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

Задача 3: Рассчитайте растворимость BaCO_3 (в г/л) в воде, если известно, что константа растворимости данной соли составляет $5,1 \cdot 10^{-9}$. Сравните растворимость BaCO_3 в воде и в растворе Na_2CO_3 .

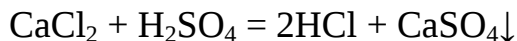
Задача 4: Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — это ядовитое вещество, присутствующее во многих растениях, включая шпинат. Кальций оксалат является трудно растворимой солью ($K_s = 3,0 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С), являющейся одним из компонентов почечных конкрементов, образующихся в почках при мочекаменной болезни. Рассчитайте растворимость CaC_2O_4 в воде (моль/л и г/л).

Ответ: $5,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 $7,01 \cdot 10^{-3}$ г/л

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: Будет ли образовываться осадок кальций сульфата, если к раствору, содержащему 0,02 М кальций хлорида прибавить равный объем раствора серной кислоты с концентрацией 0,2 М?

Решение:



Осадки труднорастворимых электролитов (солей, оснований или кислот) выпадают из насыщенных или пересыщенных растворов. Условием выпадения осадка является соотношение:

в насыщенном растворе: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_S$:

в пересыщенном растворе: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > K_S$,

где: $K_S (\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$ (*приложение К*).

Таким образом, для того, чтобы выпал осадок CaSO_4 , произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} должно быть больше или равно константе растворимости соли. Рассчитаем концентрацию указанных ионов в растворе:

$$C_M (\text{Ca}^{2+}) = C_M (\text{CaCl}_2) = 0,02 \text{ моль/л},$$

$$C_M (\text{SO}_4^{2-}) = C_M (\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/л}$$

В результате смешивания двух равных объемов растворов объем полученного раствора увеличился в 2 раза, а концентрация каждого вещества в 2 раза уменьшилась. Новые концентрации ионов после смешивания растворов CaCl_2 и H_2SO_4 составили:

$$C_M (\text{Ca}^{2+})' = 0,02/2 = 0,01 \text{ моль/л},$$

$$C_M (\text{SO}_4^{2-})' = 0,2/2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

Произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равно:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ или } 1 \cdot 10^{-3}.$$

Сравним найденное произведение концентраций с $K_S (\text{CaSO}_4)$:

$$1 \cdot 10^{-3} > 9,1 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, полученный раствор является пересыщенным и осадок CaSO_4 выпадает.

Ответ: осадок кальций сульфата будет выпадать.

Пример 2: Какова концентрация (моль/л и г/л) ионов кальция Ca^{2+} в насыщенном растворе CaHPO_4 ?

Решение:

Согласно справочным данным, $K_S (\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ (*приложение К*).

$$K_S (\text{CaHPO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Отсюда:

$$S(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_s}$$

$$S(\text{Ca}^{2+}) = 5,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{Ca}^{2+}) = 5,19 \cdot 10^{-4} \cdot 40 = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Ответ: концентрация ионов кальция в насыщенном растворе CaHPO_4 составляет $5,19 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $2,08 \cdot 10^{-2}$ г/л.

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 42–66.
3. Ленский, А. С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 93–112.

Дополнительная:

1. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 266–268.

ТЕМА 7

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Сформировать представления о коллигативных свойствах растворов электролитов и неэлектролитов. Изучение коллигативных свойств растворов веществ позволяет сформировать представление о процессах масспереноса в организме человека, а также о свойствах растворов, применяемых в медицине.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Коллигативные свойства растворов играют большую роль в поддержании организмом постоянства внутренних сред — обязательное условие его нормального функционирования. Осмотические явления, протекающие в организме, во многом определяют особенности водно-солевого обмена, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных пространств. Обилие воды необходимо для нормального протекания многообразных физических и химических процессов, таких как, гидратация и диссоциация веществ, реакции гидролиза, окисления и т. д.

Знания законов Рауля и закономерностей протекания процессов осмоса и диффузии позволяет понять:

- физико-химические процессы, лежащие в основе распределения жидкости между клетками и межклеточными структурами, сосудами и внесосудистым пространством;

- явления тургора клеток, их гемолиз и плазмолиз;
- принципы подбора компонентов для создания физиологических растворов, кровезаменителей;
- фармакологическое действие некоторых лекарственных препаратов;
- особенности использования гипертонических растворов в медицинской практике.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о растворах;
- б) способы выражения состава растворов;
- в) основные положения ТЭД, теории слабых электролитов, теории Дебая-Хюккеля.

В результате проведения занятия студент должен:

- 1) *знать*:
 - законы, описывающие коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.
- 2) *уметь*:
 - решать расчетные задачи на определение коллигативных свойств растворов различных веществ;
 - определять молярные массы неэлектролитов криоскопическим методом;
 - определять изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации электролитов криоскопическим методом.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания, умения и навыки потребуются студентам медико-диагностического факультета при анализе биологических объектов, при изучении аналитической химии, медицинской физики, фармакологии и биохимии.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

- 3.1. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.
 - а) понижение давления пара над раствором — 1 Закон Рауля;
 - б) криоскопический закон Рауля;
 - в) эбулиоскопический закон Рауля;
 - г) осмос и осмотическое давление.
- 3.2. Понятие о гипо-, гипер- и изотонических растворах. Их применение в медицине.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Определение молярной массы лекарственного вещества (неэлектролита) криоскопическим методом

Оснащение опыта: кристаллизатор, стакан на 200–250 мл, мерные цилиндры на 25 мл и 50 мл, термометр с делениями на 0,1–0,2°C, мешалка, металлический штатив, охлаждающая смесь, раствор глюкозы.

Методика проведения опыта: Определение молярной массы вещества по понижению температуры замерзания его раствора по сравнению с чистым растворителем выполняется с помощью криоскопа. Схема упрощенного криоскопа представлена на рисунке 3.

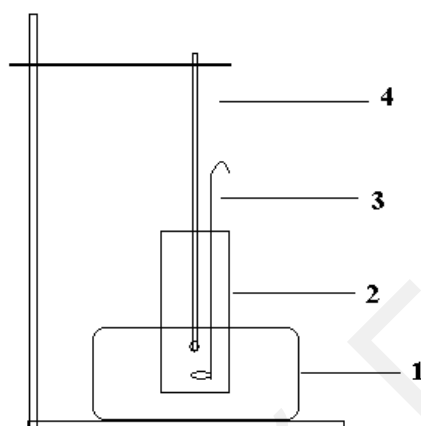


Рисунок 3 — Упрощенный криоскоп:

1 — кристаллизатор; 2 — стакан; 3 — мешалка; 4 — термометр

Приготовьте в кристаллизаторе (1) охлаждающую смесь из мелких кусочков льда и поваренной соли. Температура охлаждающей смеси не должна опускаться ниже -6°C .

С помощью мерного цилиндра отмерьте 25 мл раствора глюкозы с известной массовой долей (плотность раствора считать равной 1 г/мл). Перелейте в химический стакан (2) на 50–100 мл отмеренный раствор глюкозы. Поместите стакан с раствором глюкозы в охлаждающую смесь. Термометр (4) с делениями 0,1–0,2°C закрепите в лапке штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик с ртутью был погружен в раствор.

Наблюдайте за понижением температуры раствора в химическом стакане, перемешивая раствор при помощи мешалки (3). Отметьте температуру появления первых кристаллов льда (t_2), являющуюся температурой замерзания раствора в условиях данного опыта.

Запись экспериментальных данных

Масса раствора глюкозы	m
Масса глюкозы в растворе	m_1
Масса воды (растворителя)	m_2
Температура замерзания воды, °C	t_1 ($t_1 = 0^{\circ}\text{C}$)
Температура замерзания раствора, °C	t_2
Понижение температуры замерзания	$\Delta t = t_1 - t_2$
Используя математическое выражение криоскопического закона Рауля:	

$$\Delta t = K \frac{m_{\text{гл}} \cdot 1000}{M_{\text{эл}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})},$$

рассчитайте молярную массу глюкозы. Криоскопическая константа воды $K = 1,86$. Зная, что истинное значение молярной массы глюкозы 180 г/моль , рассчитайте абсолютную и относительную ошибки определения по уравнениям:

$$D = M_{\text{экс.}} - M_{\text{ист.}}$$

$$D_0 = \frac{D}{M_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

где D — абсолютная ошибка;

D_0 — относительная ошибка;

$M_{\text{экс.}}$ и $M_{\text{ист.}}$ — соответственно, экспериментальное и истинное значение молярной массы глюкозы.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Приведите схематический рисунок криоскопа.
2. Запишите экспериментальные данные опыта.
3. Приведите расчет молярной массы глюкозы по экспериментальным данным.
4. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки опыта.

Лабораторная работа № 2

Определение изотонического коэффициента и кажущейся степени диссоциации натрия хлорида криоскопическим методом

Методика проведения опыта: Соберите криоскоп (рисунок 3), описание которого приведено выше. С помощью мерного цилиндра отмерьте 25 мл раствора натрия хлорида с известной массовой долей (плотность раствора принять равной 1 г/мл). Перелейте в химический стакан (2) на $50\text{--}100 \text{ мл}$ отмеренный раствор натрия хлорида. Термометр (4) с делениями $0,1\text{--}0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ закрепите в лапке штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик с ртутью был погружен в раствор.

Наблюдайте за понижением температуры раствора в химическом стакане, перемешивая раствор при помощи мешалки (3). Отметьте температуру появления первых кристаллов льда (t_2), являющуюся температурой замерзания исследуемого раствора в условиях данного опыта.

Запись экспериментальных данных

Масса раствора натрия хлорида	m
Масса натрия хлорида	m_1
Масса воды	m_2
Температура замерзания воды, $^\circ\text{C}$	$t_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

Температура замерзания раствора,
Понижение температуры раствора, °С

$$t_2$$
$$\Delta t = t_1 - t_2$$

Определите изотонический коэффициент Вант-Гоффа по уравнению:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{эксп.}}}{\Delta t_{\text{теор.}}}$$

$\Delta t_{\text{теор.}}$ рассчитывается по уравнению:

$$\Delta t_{\text{теор.}} = 1,86 \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации натрия хлорида по уравнению:

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i - 1}{n - 1}$$

где n — число частиц, на которое распадается электролит (для NaCl $n = 2$).

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Запишите экспериментальные данные опыта.
2. Приведите расчет изотонического коэффициента Вант-Гоффа и кажущейся степени диссоциации натрия хлорида.
3. Сделайте вывод, для чего ответьте на следующие вопросы: (а) чему равна истинная степень диссоциации натрия хлорида; (б) почему кажущаяся степень диссоциации значительно меньше истинной?

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Коллигативными (общими) называются свойства растворов, зависящие только от их концентрации, точнее от соотношения числа частиц растворителя и растворенного вещества. Коллигативные свойства не зависят от природы веществ.

Важнейшими коллигативными свойствами растворов являются:

- 1) понижение давления пара над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора;
- 3) понижение температуры замерзания раствора;
- 4) осмос и осмотическое давление.

Первый закон Рауля: *давление пара над раствором нелетучего вещества меньше давления пара над чистым растворителем.* Это явление объясняется тем, что нелетучее растворенное вещество связывает часть молекул растворителя в виде сольватов (гидратов), тормозя процесс испарения.

Математическое описание первого закона Рауля для бинарной системы, состоящей из растворителя и растворенного вещества, представлено уравнениями:

- а) для неэлектролитов

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu(B - B_0)}{\nu(B - B_0) + \nu(p - ль)}$$

б) для электролитов

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i \cdot \nu(B - B_0)}{i \cdot \nu(B - B_0) + \nu(p - ль)}$$

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

P — давление пара над раствором нелетучего вещества;

P_0 — давление пара над чистым растворителем;

$P_0 - P$ — понижение давления пара над раствором;

$\nu(B - B_0)$ — химическое количество растворенного вещества, моль;

$\nu(p - ль)$ — химическое количество растворителя, моль.

Таким образом, относительное понижение давления пара над раствором нелетучего вещества равно мольной (молярной) доле растворенного вещества.

Эбулиоскопический закон Рауля: *раствор нелетучего вещества кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.* Температура кипения ($T_{кип}$) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно атмосферному давлению. Математическое выражение эбулиоскопического закона для бинарной системы представлено уравнениями:

а) для неэлектролитов: $\Delta T_{кип} = E \cdot C_m$

$$\text{где } C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), \text{ г}}$$

б) для электролитов: $\Delta T_{кип} = i \cdot E \cdot C_m$

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

$\Delta T_{кип} = T_{кип}(p - p) - T_{кип}(p - ль)$ — повышение температуры кипения раствора;

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

E — эбулиоскопическая константа растворителя $E(H_2O) = 0,52$.

Криоскопический закон Рауля: *раствор нелетучего вещества замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель.* Температура замерзания ($T_{зам}$) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению над твердым растворителем.

Математическое выражение криоскопического закона:

а) для неэлектролитов: $\Delta T_{зам} = K \cdot C_m$

б) для электролитов: $\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot C_m$

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ль}) - T_{\text{зам}}(\text{р-р})$ — понижение температуры замерзания раствора;

K — криоскопическая константа растворителя, $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$;

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

Для плазмы крови человека $\Delta T_{\text{зам}} = 0,56^\circ$, а для плазмы животных $\Delta T_{\text{зам}} = 0,58^\circ$.

Таким образом, повышение температуры кипения раствора или понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации.

Эбулиоскопия и криоскопия — это методы, позволяющие экспериментально определить молярные массы растворенных веществ, а также некоторые другие характеристики растворов. Определение молярной массы лекарственных препаратов криоскопическим методом широко применяется в фармакопейных анализах.

Осмоз — это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из разбавленного раствора в более концентрированный. Движущей силой осмоса является стремление к выравниванию концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны. Процесс протекает самопроизвольно и сопровождается увеличением энтропии. Пределом его протекания является состояние равновесия.

Давление, которое оказывает растворитель на мембрану, называется **осмотическим давлением** ($p_{\text{осм}}$). Осмотическое давление описывается **уравнением Вант-Гоффа**:

а) для неэлектролитов: $p_{\text{осм}} = C_m \cdot R \cdot T$

б) для электролитов: $p_{\text{осм}} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$,

где i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы;

$p_{\text{осм}}$ — осмотическое давление, кПа;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T — абсолютная температура, К;

C_m — молярная концентрация раствора, моль/л.

Давление плазмы в норме составляет 740 – 780 кПа (37°C) или 7,7 атм. Следует помнить, что **1 атм = 101,3 кПа**.

В медицинской практике используют растворы, изоосмотичные с кровью (физиологические растворы). Например, NaCl (0,9 %), глюкоза (4,5 %). Введение физиологических растворов в кровь, спинномозговую жидкость и другие биологические жидкости человека не вызывает осмотического конфликта.

При введении гипотонического раствора ($p_{\text{осм}} < 740$ кПа) в кровяное русло наблюдается *набухание эритроцитов вплоть до разрыва клеточной оболочки (гемолиз)*. Начальная стадия гемолиза наблюдается при падении осмотического давления до 360–400 кПа, а полный гемолиз происходит

при понижении давления до 260–300 кПа. **Гипотонические растворы в медицинской практике не получили применения!**

Плазмолиз (*сморщивание эритроцитов*) имеет место при введении в кровяное русло гипертонического раствора ($p_{\text{осм}} > 780$ кПа). Тем не менее, гипертонические растворы находят применение в медицине. Например, 10 %-ный раствор NaCl используется для лечения гнойных ран; 25 %-ный раствор MgSO_4 применяется как гипотензивное средство; различные гипертонические растворы используются для лечения глаукомы.

Важной характеристикой растворов, применяемых для внутривенных инъекций, является их **осмолярность** и **осмоляльность**. Они характеризуют содержание частиц, не способных диффундировать через клеточную мембрану.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.
2. Понятие о гипо-, гипер- и изотонических растворах. Их применение в медицине.

Задача 1: Рассчитайте молярную массу витамина С, если известно, что его раствор, содержащий 22,0 г витамина в 100 г воды, замерзает при температуре $-2,33$ °С.

Ответ: 175,6 г/моль

Задача 2: Кровь рыб изотонична морской воде; она замерзает при температуре $-2,30$ °С. Рассчитайте осмотическое давление крови при 15 °С.

Ответ: 2961 кПа

Задача 3: Осмотическое давление плазмы крови человека равно 7,7 атм. при 37 °С. Какую навеску сахарозы следует взять для приготовления 0,5 л раствора, изотоничного крови?

Ответ: 51,8 г

Задача 4: Изотонический коэффициент водного раствора соляной кислоты равен 1,66 ($\omega = 6,8$ %). Вычислите температуру замерзания этого раствора.

Ответ: $-6,17$ °С

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

Решение:

Молярную концентрацию раствора глюкозы находим по формуле:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega(\%) \cdot \rho}{M(\text{вещества})}.$$

Подставим численные значения и рассчитаем соляную концентрацию глюкозы:

$$C_M (\text{глюкозы}) = \frac{10 \cdot 2\% \cdot 1,006}{180} = 0,11 \text{ М.}$$

По уравнению Вант-Гоффа: $p_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$.

Рассчитаем осмотическое давление данного раствора:

$$p_{\text{осм}} = 0,11 \cdot 8,31 \cdot 310 = 283,37 \text{ кПа.}$$

Ответ: $P_{\text{осм}}$ 2%-го раствора глюкозы меньше осмотического давления крови, поэтому с эритроцитами в таком растворе произойдет гемолиз — эритроциты за счет осмоса набухают и разрушаются (лопаются).

Пример 2: Вычислите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 6,47 г нафталина ($C_{10}H_8$) в 90 г бензола (C_6H_6) при 20 °С. Давление насыщенного пара над бензолом при данной температуре 9953,82 Па.

Решение:

Согласно первого закона Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu(B - BO)}{\nu(B - BO) + \nu(p - ль)}$$

Рассчитаем количество вещества бензола и нафталина по формуле:

$$\nu_{C_{10}H_8} = \frac{6,4}{128} = 0,05 \text{ моль} \quad \nu_{C_6H_6} = \frac{90}{78} = 1,15 \text{ моль} \quad \nu = \frac{m}{M}$$

Подставим найденные значения в формулу закона Рауля:

$$\frac{9953,82 - P}{9953,82} = \frac{0,05}{0,05 + 1,15}$$

$$\frac{9953,82 - P}{9953,82} = 0,042$$

$$P = 9535,76 \text{ Па}$$

Ответ: давление насыщенного пара над раствором равно 9535,76 Па.

Пример 3: Вычислите температуру кипения водного раствора натрия хлорида с массовой долей равной 10 %. Считать, что степень диссоциации соли равна 95 %.

Решение:

Повышение температуры кипения раствора электролита можно рассчитывать по формуле:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m, \text{ где } C_m = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), \text{ г}}$$

Значение E для растворителя возьмем в справочнике (**приложение 3**):

$$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52^\circ \cdot \text{кг/моль}$$

Отсюда:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{M(\text{вещества}) \cdot m(\text{растворителя}), \text{ г}}$$

Рассчитаем массы соли и воды.

Для этого примем $m(\text{раствора}) = 100 \text{ г}$, тогда

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaCl})$$

$$m(\text{NaCl}) = 100 \cdot 0,1 = 10 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{NaCl})$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 10 = 90 \text{ г}$$

Рассчитаем изотонический коэффициент по формуле:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где n — число ионов, на которые диссоциирует NaCl .

Диссоциация соли может быть представлена как:



Из уравнения диссоциации видно, что в растворе соли образуется два типа ионов. Теперь рассчитаем изотонический коэффициент:

$$0,95 = \frac{i-1}{2-1}$$

Отсюда: $i = 1,95$

Подставим все значения в формулу для расчета $\Delta T_{\text{кип}}$:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 1,95 \cdot 0,52 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{58,5 \cdot 90} = 1,93^\circ$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-ра NaCl}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ля H}_2\text{O})$$

Отсюда:

$$T_{\text{кип}}(\text{р-ра NaCl}) = \Delta T_{\text{кип}} + T_{\text{кип}}(\text{р-ля H}_2\text{O})$$

$$T_{\text{кип}}(\text{р-ра NaCl}) = 1,93^\circ + 100^\circ\text{C} = 101,93^\circ\text{C}$$

Ответ: температура кипения 10% раствора натрия хлорида $101,93^\circ\text{C}$.

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 66–77.
3. Ленский, А. С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 112–125.

Дополнительная:

1. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 134–139.

ТЕМА 8

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ.
ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.
БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КРОВИ**

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Познакомить студентов-медиков с основными положениями теории электролитической диссоциации, с теориями сильных и слабых электролитов, а также с ролью электролитов в организме человека. Сформировать представления о кислотно-основном равновесии в организме человека и биологических буферных системах, поддерживающих кислотно-основной гомеостаз. Познакомить студентов с методами расчета pH растворов кислот и оснований.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Поддержание кислотно-основного и электролитного равновесия в тканях, биологических жидкостях крайне важно для нормального функ-

ционирования организма. Изменение электролитного состава приводит к изменению реакции среды биологических жидкостей. Во-первых, ионы H^+ оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения. Во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений pH (например, фермент пепсин, участвующий в расщеплении пищи в желудке, активен только при $pH = 1,5$). В-третьих, даже небольшие изменения концентрации катионов H^+ ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях. Поддержание постоянной кислотности крови и тканевых жидкостей регулируется с помощью нескольких буферных систем. Одним из способов диагностики заболеваний является определение pH желудочного сока, крови, мочи.

Различают физиологические и физико-химические механизмы регуляции кислотно-основного равновесия в организме. В основе физиологических механизмов регуляции лежат процессы метаболизма, дыхания и мочевыделения, которые изучаются в курсах биохимии, нормальной и патологической физиологии.

К физико-химическим механизмам поддержания постоянного кислотно-основного и электролитного гомеостаза в крови и тканевых жидкостях относятся буферные системы, которые представлены буферными системами крови, клеток и внеклеточных пространств тканей.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие об электролитах и неэлектролитах;
- б) сильные и слабые электролиты, степень электролитической диссоциации;
- в) теория электролитической диссоциации Аррениуса.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- основные положения теории слабых электролитов, теории Дебая-Хюккеля;
- определение для понятий: сильный электролит, слабый электролит;
- понятия: pH, буферный раствор, кислотно-основное равновесие в организме, электролитный гомеостаз;
- классификацию буферных систем;
- механизм действия буферных растворов;
- буферные системы организма.

2) *уметь*:

- решать расчетные задачи по вычислению степени диссоциации, концентрации катионов водорода и pH растворов сильных электролитов;
- решать расчетные задачи по вычислению степени диссоциации, концентрации катионов водорода и pH растворов слабых электролитов;

- описывать с помощью уравнений химических реакций механизм буферного действия;

- решать расчетные задачи на вычисление рН буферных растворов;
- определять рН сильных и слабых электролитов различными методами;
- выполнять расчетные задачи.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания по расчетам рН буферных растворов и буферной емкости необходимы студентам при изучении биохимии, нормальной и патологической физиологии, судебной медицины, анестезиологии, реаниматологии, а также общей и клинической фармакологии.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Кисотно-основное равновесие в растворах.

3.2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель и методы его определения.

3.3. Буферные системы: определение, классификация и механизм действия. Расчет рН буферных систем.

3.4. Определение буферной емкости системы. От каких факторов она зависит?

3.5. Буферные системы крови. Механизм кислотно-щелочного равновесия в организме человека.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение рН биологических жидкостей потенциометрическим методом

Определите приблизительное значение рН предложенных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Для этого погрузите полоску индикаторной бумаги в исследуемый раствор и сравните окраску со стандартной шкалой. Занесите данные в таблицу 15.

Затем определите значение рН тех же растворов при помощи рН-метра, используя стеклянный электрод с водородной функцией как измерительный. Рассчитайте концентрацию ионов водорода по формуле: $[H^+] = 10^{-pH}$. Результаты занесите в таблицу 15.

Таблица 15 — Определение рН биологических жидкостей потенциометрическим методом

Исследуемый раствор	Водопроводная вода	Произвольное подкисление	Произвольное подщелачивание	Контрольный раствор
№ пробирки	1	2	3	4
рН, измеренный универсальной индикаторной бумагой				

рН, измеренный потенциометрическим методом				
Концентрация ионов водорода [H ⁺], определенная потенциометрическим методом				

Лабораторная работа № 2

Приготовление буферных растворов

Приготовьте ацетатный буферный раствор по прилагаемой схеме в таблице 16.

Таблица 16 — Приготовление буферных растворов

Номер буферного раствора	1	2	3
Число мл 0,1 н. CH ₃ COOH	9,9	5	0,1
Число мл 0,1 н. CH ₃ COONa	0,1	5	9,9
рН опытное			
рН вычисленное			

Определите для каждого буферного раствора рН опытным путем и рассчитайте значения рН по формуле:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{соли}}},$$

где отношение концентраций можно заменить отношением объемов, т.к. в данном случае C_н кислоты и соли одинаковы. Данные внесите в таблицу 16.

Лабораторная работа № 3

Определение буферной емкости раствора

Проверьте буферное действие приготовленных ацетатных буферных растворов:

а) при разбавлении водой: в две пробирки налейте по 2 мл буферного раствора № 2. Затем в первую пробирку добавьте 2 мл, а во вторую — 4 мл воды. Растворы перемешайте и определите рН. Результаты занесите в таблицу 17.

Таблица 17 — Определение буферной емкости

Разведение раствора	Исходный р-р № 2	2 мл раствора № 2 + 2 мл воды	2 мл раствора № 2 + 4 мл воды
рН			

б) при добавлении кислоты: налейте в одну пробирку 2 мл буферного раствора № 3, а в другую — 2 мл воды и определите рН. Затем добавьте в обе пробирки по 2 капли 0,1 н. HCl, перемешайте и снова определите рН. Результаты занесите в таблицу 18.

Таблица 18 — Значение pH растворов после добавления кислоты

Системы	Исходное значение	pH после добавл. HCl
Буферный р-р № 3		
H ₂ O		

в) Определите буферную емкость двух ацетатных буферных растворов по отношению к щелочи. Для этого в колбах приготовьте две буферные смеси из 0,1 н. CH₃COOH и 0,1 н. CH₃COONa. Состав первой буферной системы:

$$\frac{\text{соль}}{\text{кислота}} = \frac{3\text{мл}}{7\text{мл}}, \text{ а другой } \frac{\text{соль}}{\text{кислота}} = \frac{7\text{мл}}{3\text{мл}}.$$

Рассчитайте первоначальное значение pH₀ каждого буферного раствора по формуле:

$$\text{pH}_0 = \text{pK}_a - \lg \frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{соли}}},$$

где отношение концентраций можно заменить отношением объемов, т. к. в данном случае C_н кислоты и соли одинаковы.

Титруйте каждую смесь 0,1 н. NaOH с индикатором фенолфталеином (4 капли) до появления розового окрашивания, которое соответствует pH = 8,5. Буферную емкость рассчитайте следующим образом: если на титрование 10 мл буферного раствора пошло A мл щелочи, нормальная концентрация которой C_н, то на титрование одного литра должно пойти:

$$\frac{A \cdot C_n}{10} \cdot 1000 = A \cdot T \cdot 100 \text{ моль щелочи,}$$

тогда

$$B = \frac{A \cdot T \cdot 100}{8,5 - \text{pH}_0},$$

где pH₀ — первоначальное значение водородного показателя исследуемой буферной смеси.

ФОРМА ОТЧЕТА:

- 1) Укажите цель работы.
- 2) Заполните все таблицы для каждого опыта.
- 3) Запишите химические уравнения соответствующих реакций.
- 4) По результатам выполнения каждого задания сделайте соответствующие выводы, проанализировав, от каких факторов зависит pH и емкость буферных растворов.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Теоретические основы кислотно-основного равновесия

Вода — слабый электролит, проявляющий как кислотные, так и основные свойства. Диссоциацию воды описывают так:



Константа диссоциации воды описывается уравнением:

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

Вода — очень слабый природный электролит; при комнатной температуре из 5 миллионов молекул воды диссоциирует только одна молекула. Таким образом, содержание молекул воды значительно превышает содержание катионов H^+ или анионов OH^- ($[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}^+]$).

Можно считать, что $C_M(\text{H}_2\text{O})$ — величина постоянная. Умножив левую и правую части уравнения для расчета K_c на концентрацию молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$, получим следующее выражение:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Заменив в последнем уравнении произведение $K_c[\text{H}_2\text{O}]$ новой константой K_w , будем иметь:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где K_w — **ионное произведение воды**, принимающее при 25°C значение, равное 10^{-14} .

Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Следовательно, молярные концентрации ионов H^+ и OH^- можно рассчитать так:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \qquad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Кислотность является важной характеристикой водных растворов. Она определяется соотношением концентраций ионов H^+ и OH^- . Мерой кислотности является **водородный показатель (pH)**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

где $[\text{H}^+]$ — молярная концентрация катионов водорода, моль/л.

Для расчета водородного показателя в растворах сильных кислот лучше использовать формулу

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+},$$

где a_{H^+} — активность катионов водорода.

Реже для характеристики реакции среды используется **гидроксильный показатель (pOH)**:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

где $[\text{OH}^-]$ — молярная концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

Для расчета гидроксильного показателя в растворах щелочей лучше использовать формулу:

$$pOH = -\lg a_{OH^-},$$

где a_{OH^-} — активность гидроксид-ионов.

Для одного раствора сумма водородного и гидроксильного показателей равна 14:

$$pH + pOH = 14$$

Используя уравнение

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14},$$

рассчитаем концентрацию ионов в нейтральном растворе:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Соответственно: $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ и $pOH = -\lg 10^{-7} = 7$

В кислой среде: $[H^+] > [OH^-]$, $pH < 7$, $pOH > 7$

В щелочной среде: $[H^+] < [OH^-]$, $pH > 7$, $pOH < 7$

На рисунке 4, приведенном ниже, представлена шкала pH.

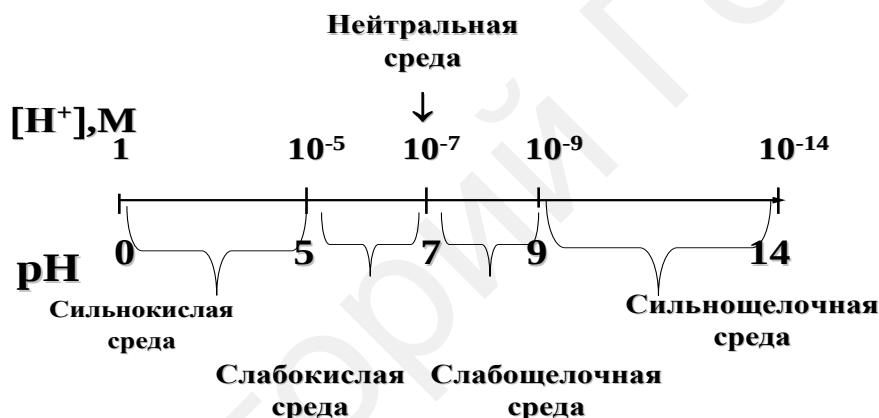
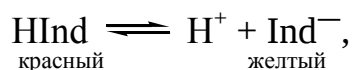


Рисунок 4 — Шкала значений pH для водных растворов

Для приблизительного определения pH среды служат КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ — слабые органические кислоты или основания, ионные и молекулярные формы которых имеют различную окраску. Например, в растворе индикатора метилового оранжевого устанавливается равновесие:



смещающееся в зависимости от pH среды.

Универсальный индикатор — это смесь нескольких индикаторов, интервал перехода окраски которых охватывают шкалу pH от 1 до 14. Точность определения pH не превышает 0,5 единиц pH.

Водородный показатель — это важная характеристика биологических жидкостей человека. Поддержание постоянной кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности организма первостепенное значение. Опасность изменения pH связана со снижением активности ферментов и гормо-

нов, активных в узком диапазоне рН; с изменением осмотического давления биологических жидкостей; с изменением скорости биохимических реакций, катализируемых катионами H^+ . При изменении рН крови на 0,3 единицы может наступить тяжелое коматозное состояние, а 0,4 единицы — смертельный исход. Наиболее опасными видами нарушения кислотно-щелочного равновесия организма являются: **ацидоз** — увеличение кислотности, и **алкалоз** — увеличение щелочности внутренней среды организма. Поддержание постоянного уровня рН в крови и тканевых жидкостях достигается с помощью регуляторных механизмов, включающих несколько буферных систем.

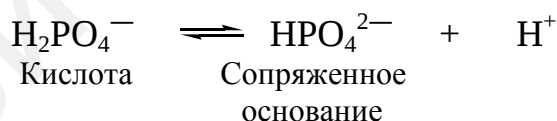
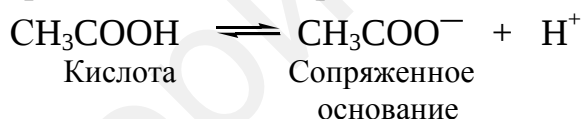
Буферными системами (растворами) называются растворы, поддерживающие определенную концентрацию катионов водорода при разбавлении водой и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей.

Механизм буферного действия можно объяснить с позиций протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Согласно этой теории, **кислота** — это донор протонов, а **основание** — это акцептор протонов.

Различают кислоты 3-х типов:

- кислоты-молекулы (CH_3COOH);
- кислоты-катионы (NH_4^+);
- кислоты-анионы ($H_2PO_4^-$).

Отдавая протон, кислота превращается в сопряженное с ней основание. Ниже приведены примеры нескольких сопряженных кислот и оснований:



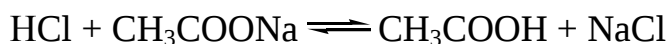
Буферный раствор содержит как кислоту, так и сопряженное с ней основание. Именно поэтому он способен нейтрализовывать как добавляемую кислоту, так и добавляемое основание.

Классификация буферных растворов

1) Слабая кислота / ее соль. Примером является ацетатный буфер: CH_3COOH/CH_3COONa

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавляемой кислоты:



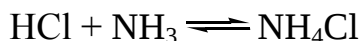
Нейтрализация добавляемой щелочи



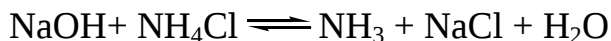
2) Слабое основание / его соль. Примером является аммиачный буфер: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавляемой кислоты:



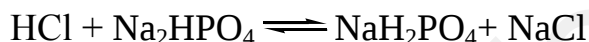
Нейтрализация добавляемой щелочи:



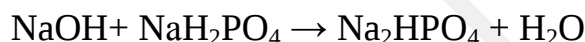
3) Две кислые соли. Примером является гидрофосфатный буфер: $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавляемой кислоты:



Нейтрализация добавляемой щелочи:



4) Кислая соль / средняя соль. Примером является гидрокарбонатный буфер: $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Механизм буферного действия:

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи:



Расчет pH буферного раствора выполняется по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{\text{[кислота]}}{\text{[опряженное основание]}}$$

где $\text{pK}_a = -\lg K_a$

БУФЕРНОЙ ЕМКОСТЬЮ (В) называется количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи (моль), необходимое для смещения pH 1 л буферного раствора на одну единицу. Она рассчитывается по уравнению:

$$B = \frac{C_n \cdot V}{|\text{pH} - \text{pH}_o| \cdot V_{\text{б.р.}}},$$

где C_n — нормальность добавляемых кислоты или щелочи, моль/л;

V — их объем, мл;

$V_{\text{б.р.}}$ — объем буферного раствора, л.

Буферная емкость раствора тем выше, чем больше концентрации компонентов и чем меньше эти концентрации различаются между собой. Чем

больше буферная емкость раствора, тем эффективнее он поддерживает кислотно-щелочное равновесие.

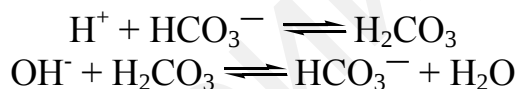
Характеристиками биологических буферных систем являются буферная емкость по кислоте (V_k) и буферная емкость по щелочи ($V_{щ}$). Как правило, $V_k > V_{щ}$. Это объясняется тем, что в организме человека количество кислотных метаболитов значительно превышает количество щелочных метаболитов. Например, в теле человека в спокойном состоянии ежедневно образуется количество кислоты, эквивалентное 2,5 л концентрированной HCl.

Буферные системы крови

Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови. **Гидрокарбонатная буферная система** состоит из слабой угольной кислоты и образующимися при ее диссоциации гидрокарбонат-ионами: H_2CO_3/HCO_3^- . Его образование описывается схемой:



В организме угольная кислота образуется при гидратации CO_2 — продукта окисления органических веществ. Процесс ускоряется ферментом карбоангидразой. Механизм буферного действия можно представить следующим образом:



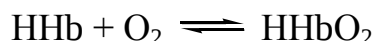
В крови гидрокарбонат-ионы присутствуют в большом избытке по сравнению с угольной кислотой:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{40}{1}.$$

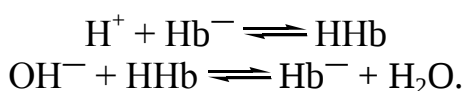
Избыток гидрокарбоната создает **щелочной резерв крови**. Для данного буфера $V_k = 40$ ммоль/л, а $V_{щ} = 1-2$ ммоль/л. Гидрокарбонатный буфер связан со всеми буферными системами вне- и внутриклеточных жидкостей. Всякие изменения в них сказываются на концентрации составляющих данного буфера. Анализируя содержание HCO_3^- в крови, можно диагностировать наличие дыхательных и метаболических нарушений.

Гидрофосфатная буферная система состоит из анионов ортофосфорной кислоты: $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. Механизм ее буферного действия рассмотрен в предыдущем разделе. Для этого буфера $V_k = 1-2$ ммоль/л, а $V_{щ} = 0,5$ ммоль/л. Низкая буферная емкость объясняется невысоким содержанием ионов в крови. Однако эта система играет решающую роль в других биологических жидкостях: в моче, соках пищеварительных желез, а также во внутриклеточных жидкостях.

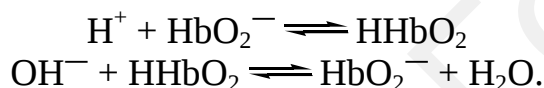
Буферная система гемоглобин-оксигемоглобин характеризуется равновесием между ионами гемоглобина Hb^- и самим гемоглобином HHb , являющимся слабой кислотой ($K_a = 6,37 \cdot 10^{-9}$), а также между ионами оксигемоглобина HbO_2^- и оксигемоглобином HHbO_2 , который является несколько более сильной, чем гемоглобин, кислотой ($K_a = 1,12 \cdot 10^{-7}$). Гемоглобин и оксигемоглобин связаны равновесием:



Механизм буферного действия гемоглобина описывается следующими уравнениями:



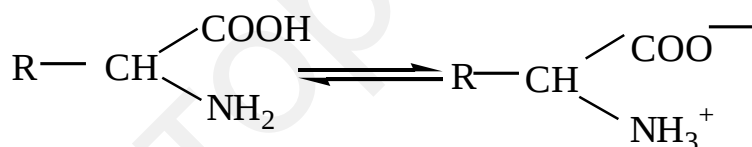
Аналогичные уравнения описывают механизм буферного действия оксигемоглобинового буфера:



На долю данной буферной системы приходится приблизительно 75 % буферной емкости крови.

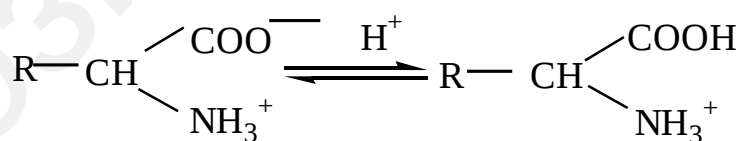
Белковая буферная система (альбумины, глобулины).

Белки являются амфотерными полиэлектролитами, существующими в виде биполярных ионов:

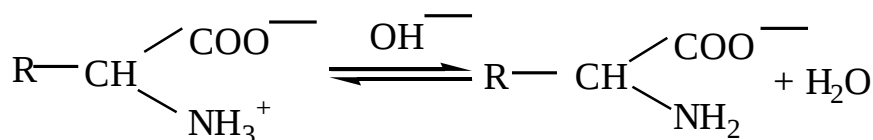


Механизм буферного действия:

(а) нейтрализация кислот:



(б) нейтрализация оснований:



B_k (альбуминов) = 10 ммоль/л, а B_k (глобулинов) = 3 ммоль/л. Белковые буферы содержатся не только в крови, но практически во всех биологических жидкостях. Таким образом, все буферные системы крови и тканевых жидкостей образуют единую взаимосвязанную систему.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Кисотно-основное равновесие в растворах.
2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель и методы его определения.
3. Расчет pH в растворах слабых и сильных кислот и оснований.
4. Буферные системы: определение, классификация и механизм действия. Расчет pH буферных систем.
5. Определение буферной емкости системы. Факторы, влияющие на буферную емкость.
6. Буферные системы крови. Механизм кислотно-щелочного равновесия в организме человека.

Задача 1: Константа кислотности уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (25°C). Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 М растворе и pH раствора.

Ответ: 6%
3,52

Задача 2: Рассчитайте ионную силу раствора, активность иона H^+ и pH 0,01 М раствора HCl.

Ответ: 0,01 моль/л
 $9,1 \cdot 10^{-3}$ М
2,04 М

Задача 3: Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равна 10,8?

Ответ: $6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Задача 4: Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH при добавлении к 1 л раствора: а) 0,001 моль HCl, б) 0,002 моль NaOH?

Ответ: а) pH уменьшиться на 0,05
б) pH увеличиться на 0,09

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: Рассчитайте степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и pH 0,1 М раствора азотистой кислоты.

Решение:

HNO_2 слабый электролит, степень диссоциации рассчитывается на основании закона разбавления Оствальда:

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \sqrt{\frac{K_a}{C_M}},$$

где $K_a(\text{HNO}_2) = 7,1 \cdot 10^{-4}$ (*приложение E*)

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 0,084 \text{ или } 8,4 \%$$

Концентрация ионов водорода рассчитывается по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 0,0084 \text{ М}$$

Рассчитаем pH раствора слабого электролита по формуле:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg 0,0084 = 2,08$$

Ответ: $\alpha(\text{HNO}_2) = 8,4\%$; $[\text{H}^+] = 0,0084 \text{ М}$; $\text{pH} = 2,08$

Пример 2: Рассчитайте ионную силу, активность гидроксид ионов и pH 0,3 М раствора калия гидроксида.

Решение:

КОН сильный электролит, его диссоциация может быть записана как:



Ионную силу раствора рассчитывают по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$$

$$I(\text{KOH}) = \frac{1}{2} \times [0,3 \times (+1)^2 + 0,3 \times (-1)^2] = 0,3 \text{ М}$$

Используя *приложение Ж*, найдем коэффициент активности ионов OH^- в растворе с ионной силой равной 0,3 моль/л: $\gamma(\text{OH}^-) = 0,63$, если $I(\text{KOH}) = 0,3 \text{ М}$

$$a(\text{OH}^-) = \gamma \cdot C_M(\text{OH}^-)$$

Подставим значения:

$$a(\text{OH}^-) = 0,63 \cdot 0,3 = 0,189 \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-).$$

Отсюда,

$$\text{pOH} = -\lg 0,189 = 0,72$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 0,72 = 13,28$$

Ответ: $I(\text{KOH}) = 0,3 \text{ М}$; $a(\text{OH}^-) = 0,189 \text{ М}$; $\text{pH} = 13,28$.

Пример 3: Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 1 моль CH_3COOH и 1 моль CH_3COOK в 1 л раствора. Как изменится pH данного раствора при добавлении 0,005 моль KOH ?

Решение:

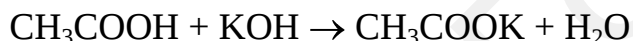
Рассчитаем pH буферного раствора согласно уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{\overline{\text{кислота}}}{\overline{\text{сопряженное основание}}},$$

где $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$ (*приложение E*)

$$\text{pH}(\text{исходного буферного раствора}) = 4,75 - \lg \frac{1}{1} = 4,75$$

Запишем уравнение реакции взаимодействия кислоты буферного раствора со щелочью:



Следовательно, в полученном растворе количество вещества кислоты уменьшится:

$$C_{\text{M}}'(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 - 0,005 = 0,995 \text{ моль}$$

Количество вещества сопряженного основания в буфере увеличится:

$$C_{\text{M}}'(\text{CH}_3\text{COOK}) = 1 + 0,005 = 1,005 \text{ моль}$$

Рассчитаем значение pH в новом буферном растворе по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH}_2 = 4,75 - \lg \frac{0,995}{1,005} = 4,7543$$

Таким образом, изменение pH буферного раствора составило:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}(\text{исходный раствор})$$

$$\Delta \text{pH} = 4,7543 - 4,75 = 0,0043$$

Ответ: pH (исходного буферного раствора) = 4,75, $\Delta \text{pH} = 0,0043$

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 95–119.
3. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 143–160.

Дополнительная:

1. *Суворов, А. В.* Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 251–260.
2. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / под ред. Е. В. Барковского. — Минск: Выш. шк., 1997. — С. 105–110.

ТЕМА 9

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ТИТРОВАНИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Ознакомить студентов с теоретическими основами электрохимии и с использованием электрохимических методов, в частности, в потенциометрии, медико-биологических исследованиях. Обучить экспериментальному определению рН растворов и потенциометрическому титрованию растворов.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Методы потенциометрии используются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. С помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении ферментных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов вести контроль состояния воздушной среды.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ потенциалов) позволяет разобраться в закономерностях многих биохимических процессов в организме, в частности, процессов биологического окисления. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистра-

ция биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы. При изучении явлений возбуждения в мышцах и координации мышечной деятельности у спортсменов применяется метод последовательной регистрации ряда отдельных токов действия мышцы (электромиография). Студенты-медики должны знать о том, что в медицинской практике широко используют материалы, в частности, металлы, применяемые для эндопротезирования костных тканей и зубов. Существенным недостатком этих материалов является то, что при их введении в организм на границе металл-раствор образуется скачек потенциала, и генерируются электрохимические процессы.

Потенциометрическое титрование применяется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ.

Таким образом, знание темы необходимо для изучения ряда вопросов в биохимии, нормальной и патологической физиологии, фармакологии, санитарии и гигиены и будущей практической деятельности врача.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие об ОВР. Важнейшие окислители и восстановители;
- б) способы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР: методы электронного баланса и полуреакций (ионно-электронных схем).

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- классификацию электродов и их устройство;
- устройство и принцип действия гальванических элементов;
- механизмы возникновения электродных, окислительно-восстановительных, диффузионных и мембранных потенциалов;
- сущность прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

2) *уметь*:

- составлять схемы гальванических элементов;
- прогнозировать направление протекания окислительно-восстановительных реакций;
- рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы;
- рассчитывать ЭДС гальванического элемента.
- определять направление протекания окислительно-восстановительных реакций;
- определять концентрации растворов слабых кислот и констант их диссоциации потенциометрическим методом.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания о теоретических основах электрохимических процессов и потенциометрических методах исследования потребуются студентам при изучении курсов медицинской физики, биологии, нормальной и патологической физиологии, функциональной диагностики.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнение Нернста для вычислений значений потенциалов.

3.2. Гальванические элементы (химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ потенциалов.

3.3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлорсеребряный). Ионоселективные электроды: стеклянный электрод, устройство и механизм возникновения потенциала.

3.4. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

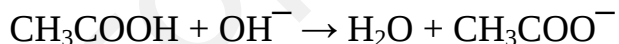
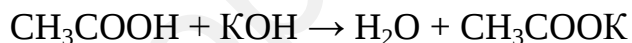
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Потенциометрическое определение концентрации раствора слабой кислоты

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определить молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе (моль/л).

С этой целью к раствору уксусной кислоты приливают небольшими порциями (по 1 мл) раствор калий гидроксида с известной концентрацией и после каждого добавления титранта измеряют значение pH. При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончанию реакции соответствует резкое изменение pH раствора (скачек титрования), что проявляется в виде почти вертикальной линии на кривой потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования выражает графическую зависимость pH раствора от объема приливаемой щелочи. Разделив прямолинейный отрезок на кривой титрования на две равные части и опустив из его середины перпендикуляр на ось абсцисс, получают эквивалентный объем титранта.

Из соотношения $V(\text{KOH}) \cdot C_m(\text{KOH}) = V(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C_m(\text{CH}_3\text{COOH})$ определяют концентрацию уксусной кислоты в растворе.

ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЫТА: В стакан для титрования с помощью аналитической пипетки добавьте 10 мл раствора уксусной кислоты. Опустите в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и измерьте исходное значение pH раствора (рисунок 5).

После измерения исходного значения pH титруйте раствор, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице 19. После добавления каждой порции титранта раствор тщательно перемешайте кру-

говыми движениями (или с помощью мешалки) и измерьте величину pH раствора. Результаты измерений запишите в таблицу 19.

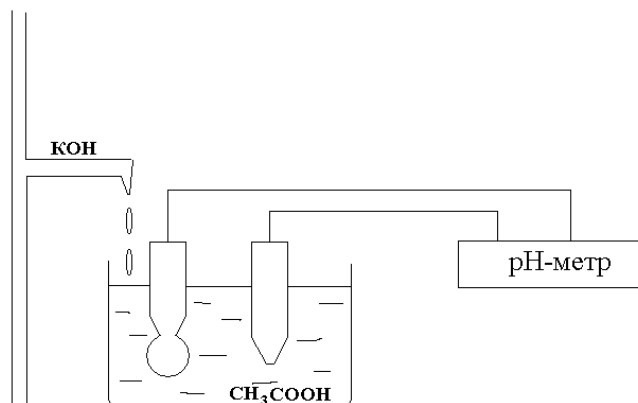


Схема ГЭ:

(-) Ag, AgCl / HCl / стекл. мемб. / иссл. р-р // KCl_{нас} / AgCl, Ag (+)

Рисунок 5 – Схема установки для потенциометрического титрования

Таблица 19 — Потенциометрическое определение концентрации раствора уксусной кислоты

№ п/п	Общий объем титранта, мл	Объем добавляемого титранта, мл	pH раствора
1.	0	0	
2.	1	1	
3.	2	1	
4.	3	1	
5.	4	1	
6.	5	1	
7.	6	1	
8.	7	1	
9.	8	1	

По данным таблицы постройте кривую потенциометрического титрования (рисунок 6).

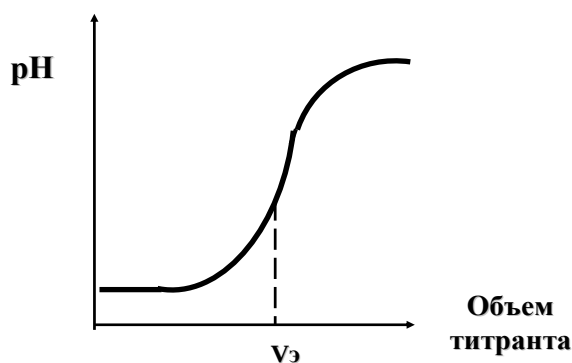


Рисунок 6 — Кривая потенциометрического титрования раствора уксусной кислоты раствором калий гидроксида

По кривой потенциометрического титрования определите объем щелочи, пошедшей на титрование кислоты до точки эквивалентности. Для этого из середины прямолинейного отрезка на кривой титрования опустите перпендикуляр на ось абсцисс. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, соответствует эквивалентному объему раствора щелочи КОН. Концентрацию кислоты рассчитайте по формуле:

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где $C_M(\text{KOH})$ — молярная концентрация щелочи, моль/л;

$V(\text{KOH})$ — эквивалентный объем щелочи, мл;

$V(\text{CH}_3\text{COOH})$ — объем взятой кислоты, мл.

Лабораторная работа № 2

Определение константы кислотности уксусной кислоты

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определить константу кислотности (K_a) уксусной кислоты.

Для определения K_a по кривой потенциометрического титрования находят рН раствора, соответствующий добавлению к раствору уксусной кислоты половины эквивалентного объема калий гидроксида. Для более точного определения K_a к раствору кислоты добавляют половину эквивалентного объема титранта и измеряют значение рН. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на 50 %, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т. е.

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_M(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

Соответственно:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

тогда из уравнения следует, что $K_a = [\text{H}^+]$, а $\text{pH} = \text{p}K_a$, где $\text{p}K_a = -\lg K_a$.

ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЫТА: В стакан с помощью пипетки налейте 10 мл раствора уксусной кислоты и добавьте из бюретки половину эквивалентного объема титранта калий гидроксида, пошедшего на титрование в первом опыте. Опустите электроды в раствор и измерьте рН раствора, значение которого равно $\text{p}K_a$. По значению $\text{p}K_a$ рассчитайте константу кислотности:

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

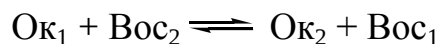
Электрохимическими называются процессы:

а) протекающие в растворе под воздействием электрического тока (электролиз);

б) протекающие в растворе и приводящие к возникновению электрического тока во внешней цепи (гальванический элемент).

Большинство электрохимических процессов являются окислительно-восстановительными.

СХЕМА ОВР:



$\text{Ок}_1 / \text{Вос}_1$ и $\text{Ок}_2 / \text{Вос}_2$ — сопряженные пары.

Если ОВР протекает в водном растворе, то характеристикой каждой сопряженной пары является ее окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), $\varphi_{\text{ок/вос}}$, В. Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель.

Сила окислителей и восстановителей зависит от их природы, концентрации, температуры, иногда от pH.

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\varphi_{\text{ок/вос}} = \varphi_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}$$

где: n — число отданных или принятых электронов;

F — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

R — универсальная газовая постоянная.

При 298 К уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{ок/вос}} = \varphi_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС) E , измеряемая в вольтах.

$$E = \varphi_{\text{Ок1/Вос1}} - \varphi_{\text{Ок2/Вос2}}$$

Рассчитав электродвижущую силу ОВ реакции, можно определить ее характер (само- или несамопроизвольный). Для этого необходимо установить взаимосвязь между ЭДС и изменением свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G$).

Электрическую работу, выполняемую при переносе электронов от восстановителя к окислителю $A_{\text{эл}}$, можно рассчитать двумя способами:

$$\begin{cases} A_{\text{эл}} = n \cdot F \cdot E \\ A_{\text{эл}} = -\Delta_r G \end{cases}$$

Соответственно $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot E$, то есть если $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$ (реакция протекает самопроизвольно), а если $E < 0$, то $\Delta_r G > 0$ (реакция протекает несамопроизвольно).

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа равновесия (K), численное значение

которой можно рассчитать как по термодинамическим, так и по электрохимическим данным:

$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$\Delta_r G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$$

Следовательно, $n \cdot F \cdot E^0 = RT \cdot \ln K$, тогда $\ln K = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{RT}$.

Отсюда

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

или

$$K = 10^{\frac{nFE^0}{0,0592}},$$

где n — наименьшее общее кратное числа отданных и принятых электронов.

Гальванический элемент (ГЭ) — это устройство для превращения химической энергии ОВР в электрическую энергию. Причиной возникновения и протекания электрического тока в ГЭ является разность ОВ (электродных) потенциалов.

ОВ потенциал возникает на границе раздела металл-раствор электролита вследствие того, что металл и раствор становятся разноименно заряженными.



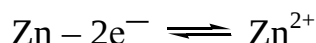
Для активных металлов равновесие смещено вправо, а для малоактивных — влево.

ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов).

Устройство и принцип действия медно-цинкового гальванического элемента

Медный и цинковый электроды соединены металлическим проводником, образующим внешнюю цепь гальванического элемента. Растворы солей $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента (рисунок 7).

Цинковый электрод является *анодом*, на нем протекает процесс окисления:



Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к медному электроду. Катионы Zn^{2+} переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод — отрицательный.

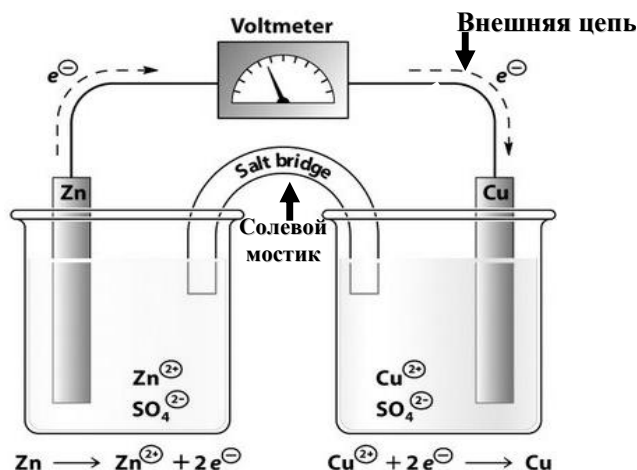
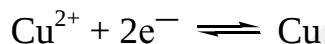


Рисунок 7 — Медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля

Медный электрод является *катодом*; на нем протекает процесс восстановления:



Катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, и, восстанавливаясь, осаждаются на медном электроде. В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод — положительный.

Схема медно-цинкового гальванического элемента



/ обозначает поверхность раздела металл-раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода из-за того, что металл и раствор имеют разноименные заряды.

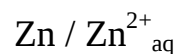
// обозначают границу раздела двух растворов, а так же диффузионный потенциал, возникающий из-за их разноименных зарядов.

Потенциометрия — совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении э.д.с специально составленных ГЭ.



Типы электродов, применяемых в потенциометрии:

Электроды 1-го рода — металл, опущенный в раствор своей соли, например:



Электроды 2-го рода — металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения и опущенный в раствор соли. Самым распространенным электродом этого вида является **хлорсеребряный электрод**, со-

стоящий из серебряной проволоки, покрытой слоем соли AgCl , и опущенной в насыщенный раствор KCl .

Схема хлорсеребряного электрода: $\text{Ag, AgCl} / \text{KCl (нас)}$.

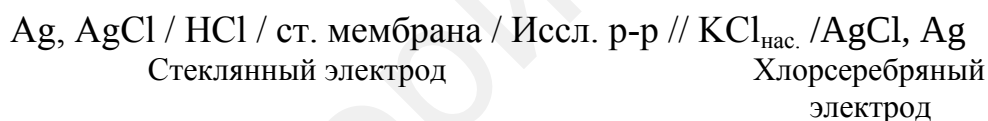
Потенциометрическое определение рН растворов

Гальванический элемент, предназначенный для измерения рН, состоит из *стеклянного электрода с водородной функцией* (измерительного) и *хлорсеребряного электрода* (вспомогательного).

Главной частью стеклянного электрода с водородной функцией является стеклянная мембрана (рисунок 8), проницаемая только для катионов водорода H^+ . Внутри содержится миниатюрный хлорсеребряный электрод, играющий роль токовода. Устройство данного электрода описывается схемой: $Ag, AgCl / HCl / \text{стеклянная мембрана}$.



Рисунок 8 — Устройство стеклянного электрода с водородной функцией
Схема ГЭ для определения pH



ЭДС данного гальванического элемента зависит от концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе:

$$E = E^0 + 0,059 \text{ pH}$$

Величина ЭДС фиксируется при помощи потенциометра, называемого рН-метром. Метод отличается быстротой и точностью.

Потенциометрическое титрование — это любой метод титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению э.д.с. гальванического элемента, опущенного в исследуемый раствор.

Потенциометрические методы анализа позволяют:

- анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели;
- получать точные результаты в короткое время (экспресс-анализ);
- анализировать состав биологических жидкостей человека без их разрушения, путем введения электродов в пораженные органы и ткани.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

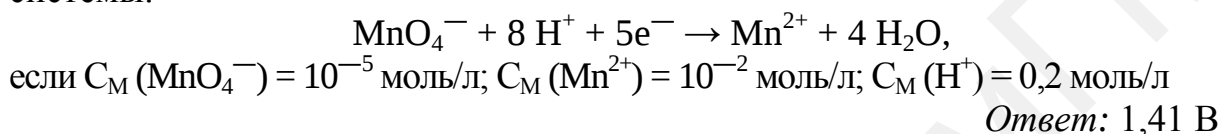
6.1. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнение Нернста для вычислений значений потенциалов.

6.2. Гальванические элементы (химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ потенциалов.

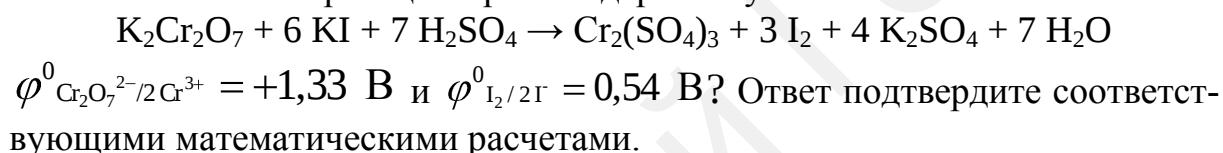
6.3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлорсеребряный). Ионоселективные электроды: стеклянный электрод, устройство и механизм возникновения потенциала.

6.4. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

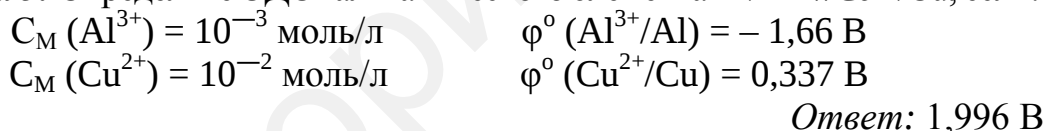
Задача 1: Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы:



Задача 2: Возможно ли самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях:



Задача 3: Определите ЭДС гальванического элемента $\text{Al}/\text{Al}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, если:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: Определите возможность протекания реакции:



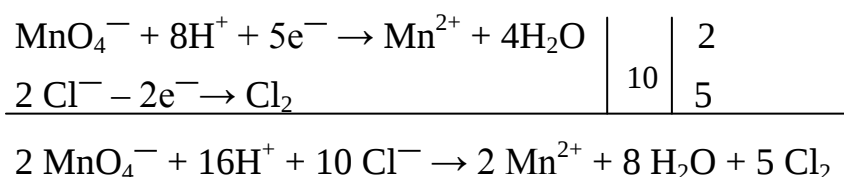
Какова константа равновесия данного процесса?

Решение:

Определим окислитель и восстановитель в данной ОВР:

- окислителем является перманганат-ион, восстанавливающийся до катиона Mn^{2+} ;
- восстановителем является хлорид-ион, окисляющийся до газообразного хлора.

Расставим коэффициенты в данной реакции методом полуреакций:



Перенесем полученные коэффициенты в уравнение:



Запишем стандартные потенциалы для окислителя и восстановителя из *приложения М*:

$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}; \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,359 \text{ В}$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила E (ЭДС):

$$E = \varphi_{\text{Ок1/Вос1}} - \varphi_{\text{Ок2/Вос2}}$$

Для нашего примера:

$$E = \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$$

Подставим значения:

$$E = 1,51 - (+ 1,359) = 0,151 \text{ В}$$

Т. к. $E > 0$, тогда $\Delta_r G < 0$, следовательно, реакция протекает самопроизвольно.

Константа равновесия рассчитывается по формуле:

$$K = 10^{\frac{n \cdot E^0}{0,0592}}$$

Подставим численные значения и получим:

$$K = 10^{\frac{10 \cdot 0,151}{0,0592}} = 10^{25}.$$

Так как $K > 1$, то равновесие реакции смещено вправо.

Ответ: реакция протекает самопроизвольно, так как $E = 0,151 \text{ В}$. Равновесие реакции смещено вправо, так как $K = 10^{25}$.

Пример 2: Гальванический элемент состоит из цинкового электрода, погруженного в 0,1М раствор цинка нитрата, и свинцового электрода, погруженного в 0,02 М раствор свинца нитрата. Вычислите ЭДС гальванического элемента, напишите уравнения реакций электродных процессов, составьте схему гальванического элемента.

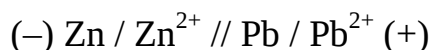
Решение:

Пользуясь *приложением Л*, находим:

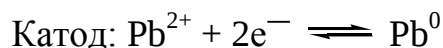
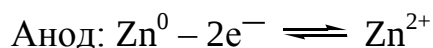
$$\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762 \text{ В}$$

$$\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$$

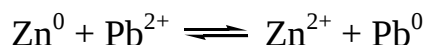
так как $\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, то катодом является свинцовый электрод, а анодом — цинковый электрод. Составим схему гальванического элемента:



Запишем уравнения процессов, протекающих на электродах:



Суммируя уравнения окислительно-восстановительных полуреакций, получаем уравнение суммарной токообразующей реакции:



ЭДС гальванического элемента рассчитывается по формуле:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

или для данного гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Рассчитаем окислительно-восстановительные потенциалы электродов по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg \frac{[Me^{n+}]}{[Me^0]}.$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 0,02 = -0,176 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,792 \text{ В}$$

$$\text{Отсюда: } E = -0,176 - (-0,792) = 0,616 \text{ В}$$

Ответ: ЭДС = 0,616 В.

На аноде протекает процесс окисления: $\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$

На катоде протекает процесс восстановления: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^0$

Схема свинцово-цинкового гальванического элемента:

$(-)\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Pb} / \text{Pb}^{2+}(+).$

Пример 3: Вычислите активность ионов водорода H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,082\text{В}$.

Решение:

Из уравнения $\varphi = -0,0592 \text{ рН}$

находим: $-0,082 = -0,0592 \text{ рН}$:

$$\text{рН} = \frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39$$

Следовательно $-\lg a(\text{H}^+) = 1,39$;

$$a(\text{H}^+) = 10^{-1,39} = 0,041 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $a(\text{H}^+) = 0,041 \text{ моль/л.}$

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 131–139, 450–488.
3. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 231–241.

Дополнительная:

1. *Зеленин, К. Н.* Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 184–225.

ТЕМА 10 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. КАТАЛИЗ. ПОНЯТИЕ О ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЯХ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Познакомить студентов с основными понятиями химической кинетики как науки о скорости и механизме протекания химических реакций; рассмотреть факторы, влияющие на скорость протекания химических реакций и биохимических процессов.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Химическая кинетика — это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций. Законы химической кинетики находят широкое применение при изучении биохимических реакций, протекающих в организме человека. Один из разделов фармакологии, называемый фармакокинетикой, изучает скорость всасывания и скорость выведения лекарственных препаратов из организма человека. Полученная информация позволяет оптимизировать процесс лечения путем повышения эффективности использования медикаментозных средств. Фармакокинетика имеет большое значение для медицинской науки и клинической практики.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о скорости химических реакций;
- б) влияние температуры на скорость химических реакций. Правило Вант-Гоффа;
- в) понятие о катализе и катализаторах.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- общие вопросы кинетики химических реакций;
- основные факторы, влияющие на скорость химических реакций;
- кинетические уравнения простых и сложных реакций;
- влияние температуры на скорость химических реакций;
- катализ и катализаторы;
- кинетическое описание ферментативных реакций.

2) *уметь*:

- объяснять механизм действия различных факторов, влияющих на скорость химической реакции;
- составлять кинетические уравнения простых реакций;
- рассчитывать константы скорости химических реакций нулевого, первого и второго порядков;
- рассчитывать изменение скорости химических реакций при изменении температуры;
- рассчитывать энергию активации химических реакций по кинетическим данным.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Знания о скоростях и механизмах протекания химических и биохимических реакций потребуются студентам при изучении биохимии, медицинской физики, общей и клинической фармакологии (выполнение фармакокинетических исследований).

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Предмет химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скорости и механизма биохимических процессов.

3.2. Скорость химической реакции по веществу для гомогенных и гетерогенных превращений. Кинетические кривые.

3.3. Закон действующих масс. Выражение для скорости химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции. Молекулярность.

3.4. Кинетические уравнения необратимых реакций 0, 1, 2 порядков. Время полуреакции.

3.5. Понятие о течении сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных.

3.6. Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных соударений. Температурный коэффициент. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

3.7. Теория активного комплекса. Объяснение действия катализатора с позиций данной теории. Катализ и катализаторы.

3.8. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Молекулярная активность фермента.

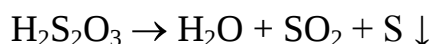
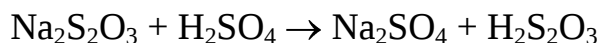
3.9. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа химического равновесия, факторы, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Опыт сводится к измерению времени образования заметного на глаз количества серы в результате реакции:



В 10 пробирок, помеченных карандашом, налить растворы натрия тиосульфата, серной кислоты и воды в количествах, указанных в таблице 20.

Сливая попарно растворы двух пробирок 1 и 2; 3 и 4; 5 и 6; 7 и 8; 9 и 10; отметьте время сливания растворов в пробирку и время появления помутнения в них (с).

Вычислите условную скорость реакции по формуле:

$$v = \frac{1}{\tau},$$

где τ — время протекания реакции, с.

Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации (ось ординат — шкала скорости, ось абсцисс — шкала концентраций). Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

Таблица 20 — Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходные растворы:										
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 М раствор, мл	1		2		3		4		5	
Вода, мл	4		3		2		1		0	
H_2SO_4 , 1 М раствор, мл		5		5		5		5		5
Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в начале опыта, моль/л	0,1		0,2		0,3		0,4		0,5	
Время появления мутного раствора, с										

Лабораторная работа № 2

Зависимость скорости реакции от температуры

Для опыта используются растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 тех же концентраций, что и в работе № 1.

Налейте в 4 пробирки по 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в другие 4 пробирки по 5 мл серной кислоты и разделите их на четыре пары по пробирке с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 в каждой паре.

Измерьте и запишите в таблицу 21 температуру воздуха в лаборатории. Отметьте время сливания растворов первой пары пробирок и время

появления помутнения раствора; остальные три пары пробирок поместите в химический стакан с водой и, нагревая его, проведите реакции еще трех пар пробирок при повышении температуры на каждые 10° . Температуру наблюдайте по термометру, опущенному в стакан с водой. Полученные результаты опыта занесите в таблицу 21.

Таблица 21 — Зависимость скорости реакции от температуры

№ пробирки	Кол-во $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Кол-во H_2SO_4 , мл	Температура $^\circ\text{C}$	Время появления мутного раствора, с	$\nu = \frac{1}{\tau}$

Постройте график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры, для чего на оси абсцисс обозначьте в определенном масштабе температуру опыта, а на оси ординат — величину, обратную времени появления помутнения раствора. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость протекания химических реакций.

Лабораторная работа № 3

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

В пробирку, наполненную водой, добавьте 2–3 капли железа (III) хлорида, аммоний роданида и перемешайте. Полученный раствор разлейте в 4 пробирки.

В первую пробирку прибавьте 2–3 капли NH_4CNS , во вторую — FeCl_3 , в третью — NH_4Cl . Раствор в четвертой пробирке оставьте для контроля.

Растворы каждой пробирки перемешайте и сравните с контрольной. Составьте уравнение реакции и объясните изменение окраски растворов во всех трех пробирках.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите уравнения всех проделанных реакций.
2. Заполните таблицу 20.
3. Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ по данным таблицы 20.
4. Заполните таблицу 21.
5. Постройте график зависимости скорости реакции от температуры по данным таблицы 21. Рассчитайте температурный коэффициент реакции.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Кинетика — это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химических реакций.

Скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации вещества в единицу времени:

$$v = \pm \frac{[A] - [A]_0}{\tau}; \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

где v — скорость;

$[A]_0$ и $[A]$ — концентрации вещества в начальный и конечный момент времени, моль/л;

τ — время протекания реакции, с, мин.;

(+) — вещество образуется;

(–) — вещество расходуется.

Скорость гетерогенной реакции равна изменению количества вещества в единицу времени на единицу площади поверхности фаз:

$$v = \pm \frac{v - v_0}{\tau \cdot S}; \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

где v и v_0 — количества вещества в начальный и конечный момент времени, моль;

S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 .

На скорость химических реакций влияет:

- а) природа реагирующих веществ;
- б) их агрегатное состояние;
- в) природа растворителя (если реакция протекает в растворе);
- г) площадь поверхности реагирующих веществ (для гетерогенных реакций);
- д) концентрация реагирующих веществ;
- е) давление (для газофазных реакций);
- ж) температура;
- з) катализатор.

Закон действующих масс (ЗДМ): *скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.*

Для реакции, записанной в общем виде: $A + B + C \rightarrow P$, ЗДМ может быть записан так:

$$v = k [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c,$$

где k — константа скорости, являющаяся фундаментальной кинетической характеристикой реакций: k зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации;

$[A]$, $[B]$, $[C]$ — концентрации реагирующих веществ, моль/л;

a , b и c — порядки реакции по веществам.

Общий порядок реакции (n) равен: $n = a + b + c$.

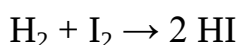
Порядок реакции — величина формальная, лишенная физического смысла. Он может принимать любые значения: положительные и отрицательные, целые и дробные, 0.

Механизм химической реакции — это последовательность элементарных стадий процесса. Характеристикой механизма является молекулярность элементарной стадии процесса. **Молекулярность** — это число частиц, участвующих в элементарном превращении.

Различают:

- а) мономолекулярные превращения, например $I_2 \rightarrow 2 I$;
- б) бимолекулярные превращения, например $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$;
- в) тримолекулярные превращения, например $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$.

Если химическая реакция протекает в одну стадию, то она является простой, а если в несколько стадий, то сложной (по механизму). Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают. Примером простой по механизму реакции является синтез иодоводорода, описываемой уравнением:



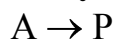
Кинетическое уравнение этой реакции имеет следующий вид:

$$v = k [H_2] \cdot [I_2]$$

Кинетическое уравнение описывает влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

Кинетическое описание простых реакций:

Реакции нулевого порядка ($n=0$)



$$v = k [A]^0 = k$$

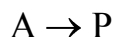
Константа скорости:

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{\tau}$$

Время полуреакции ($\tau_{1/2}$) — это время, необходимое для уменьшения концентрации исходного вещества в два раза:

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Реакции первого порядка ($n=1$):



$$v = k [A]^1$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

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

Реакции второго порядка ($n=2$):



$$v = k [A]^2$$

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 \cdot [A]}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Зависимость скорости реакции от температуры для большинства химических реакций выражается **правилом Вант-Гоффа**: *при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции возрастает в 2-4 раза.*

Математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где T_1 и T_2 — начальная и конечная температура;

γ — температурный коэффициент реакции, принимающий значения от 2 до 4, а для биохимических реакций от 1,5 до 3.

Значительно точнее влияние температуры на скорость описывается уравнением Аррениуса:

$$v = v_0 e^{-E_{ак} / RT}$$

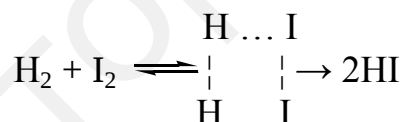
$$k = k_0 e^{-E_{ак} / RT}$$

где v_0 и k_0 — коэффициенты пропорциональности, называемые предэкспоненциальными множителями,

$E_{ак}$ — энергия активации, кДж/моль.

С точки зрения теории активного комплекса, **энергия активации** — это энергия образования активного комплекса из реагирующих веществ.

Активный комплекс — промежуточная частица, в которой старые связи еще не полностью разорвались, а новые — не полностью образовались.



Энергия активации ($E_{ак}$) — это энергетический барьер реакции. Она зависит от природы реагирующих веществ и в узком интервале температур не зависит от температуры. С повышением температуры в реакционной смеси возрастает доля активных молекул, способных преодолеть энергетический барьер реакции. Таким образом, скорость большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры.

Катализ — это явление изменения скорости реакции под влиянием веществ, называемых катализаторами. **Катализаторы** — это вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не изменяющиеся в ходе процесса ни качественно, ни количественно.

С точки зрения теории активного комплекса механизм действия катализаторов в том, что они изменяют высоту энергетического барьера химической реакции.



Под воздействием положительного катализатора в реакционной смеси возрастает доля активных молекул при данной температуре. Скорость реакции увеличивается.

Под воздействием отрицательного катализатора в реакционной смеси снижается доля активных молекул при данной температуре. Скорость реакции уменьшается.

Практически все биохимические реакции являются ферментативными. Ферменты (биокатализаторы) — это вещества белковой природы, активированные катионами металлов. Механизм ферментативной реакции можно представить схемой:



где: E — фермент;

S — субстрат;

ES — фермент-субстратный комплекс;

P — продукт;

K_M — константа Михаэлиса, величина, обратная константе равновесия, характеризует устойчивость фермент-субстратного комплекса.

Кинетическое уравнение ферментативной реакции имеет следующий вид:

$$v = k_2 [ES],$$

где k_2 — константа скорости, называемая числом оборотов или *молекулярной активностью фермента*.

Молекулярная активность фермента (k_2) равна числу молекул субстрата, претерпевающих превращение под воздействием одной молекулы фермента за 1 минуту при 25 °C. Она принимает значения в диапазоне от $1 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^6$ мин⁻¹.

Существенным недостатком приведенного выше кинетического уравнения ферментативной реакции является невозможность экспериментального определения концентрации фермент-субстратного комплекса ([ES]). Выразив [ES] через другие величины, получаем кинетическое уравнение ферментативных реакций, называемое **уравнением Михаэлиса-Ментен (1913)**:

$$v = k_2 \frac{[E]_{\text{общ}}[S]}{K_M + [S]}.$$

где произведение $k_2[E]_{\text{общ}}$ является величиной постоянной, которую обозначают v_{max} и называют максимальной скоростью.

Соответственно:

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}$$

Рассмотрим частные случаи уравнения Михаэлиса-Ментен.

1) При низкой концентрации субстрата $K_M \gg [S]$, поэтому

$$v = \frac{v_{\max}}{K_M} [S],$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции первого порядка.

2) При высокой концентрации субстрата $K_M \ll [S]$, поэтому

$$v = v_{\max},$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции нулевого порядка. На приведенном рисунке 9 представлена кинетическая кривая ферментативной реакции.

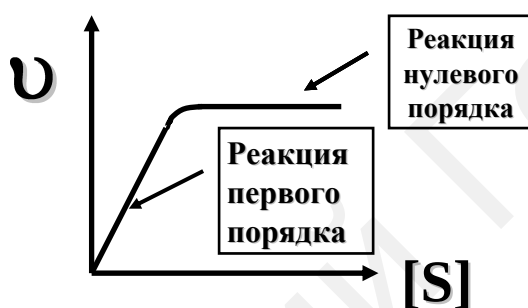


Рисунок 9 — Кинетическая кривая ферментативной реакции

На активность ферментов оказывают влияние температура, кислотность среды и наличие ингибиторов.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Предмет химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скорости и механизма биохимических процессов.

6.2. Скорость химической реакции по веществу для гомогенных и гетерогенных превращений. Кинетические кривые.

6.3. Закон действующих масс. Выражение для скорости химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции. Молекулярность.

6.4. Кинетические уравнения необратимых реакций 0, 1, 2 порядков. Время полуреакции.

6.5. Понятие о течении сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных.

6.6. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

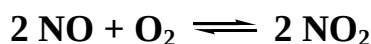
6.7. Теория активного комплекса. Объяснение действия катализатора с позиций данной теории. Катализ и катализаторы.

6.8. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Молекулярная активность фермента.

Задача 1. В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора — от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

Ответ: в 12 раз

Задача 2. Как изменится скорость прямой химической реакции:



а) при увеличении давления в 2 раза;

б) при уменьшении объема в 3 раза?

Ответ: а) увеличится в 8 раз;

б) увеличится в 27 раз.

Задача 3. Константа скорости реакции первого порядка равна $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какое количество вещества останется не прореагировавшим через 10 ч после начала реакции? Начальная концентрация равна 1 моль/л.

Ответ: 0,407 моль/л

Задача 4. Температурный коэффициент реакции равен 2. Как изменится скорость химической реакции:

а) при повышении температуры от 0 °С до 40 °С;

б) при понижении температуры от 5 °С до –15 °С?

Ответ: а) увеличится в 16 раз;

б) уменьшится в 4 раза.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: В системе протекает реакция между газообразными веществами:



Во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если концентрацию водорода увеличить в 2 раза?

Решение:

Согласно закону действующих масс запишем выражение для начальной скорости реакции (v_0):

$$v_0 = k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2].$$

Выразим скорость реакции (v) после увеличения концентрации водорода в 2 раза:

$$v = k \cdot (2 \cdot [\text{H}_2])^3 \cdot [\text{N}_2] = 8 \cdot k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$$

$$\text{или } v = 8 \cdot v_0$$

Ответ: скорость химической реакции возрастет в 8 раз.

Пример 2: Время распада антибиотика пенициллина при 36 °С равно $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а при 41 °С — $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент реакции.

Решение:

Поскольку время протекания химической реакции обратно пропорционально ее скорости, то уравнение Вант-Гоффа можно записать в следующем виде (используя время протекания реакции):

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Подставим данные из условия задачи:

$$1,2 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

следовательно

$$\gamma^{\frac{41-36}{10}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2$$

$$\gamma^{1/2} = 2, \gamma = 4$$

Ответ: температурный коэффициент реакции равен 4.

Пример 3: При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид золото-198 (период полураспада 2,69 суток). Рассчитайте, какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 суток.

Решение:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k},$$

согласно данным условия задачи $\tau_{1/2} = 2,69$ суток, отсюда

$$k = \frac{0,693}{2,69} = 0,258 \text{ сутки}^{-1}$$

Из формулы для расчета константы скорости первого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]},$$

найдем отношение

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{k\tau}:$$

соответственно

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k\tau} = e^{-0,259 \cdot 10} = 0,075 \text{ или } 7,5 \%$$

Ответ: 7,5 % введенного радионуклида останется в опухоли через 10 суток.

Пример 4: В некоторой реакции первого порядка при 298 К за 49 мин разлагается 34,5% исходного вещества. Рассчитайте константу скорости данной реакции.

Решение:

Пусть исходная концентрация вещества равна 100%, тогда конечная концентрация этого вещества через 49 мин. равна $100\% - 34,5\% = 65,5\%$. Используя формулу:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C},$$

рассчитаем k .

$$k = \frac{1}{49} \cdot \ln \frac{100}{65,5} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

Ответ: константа скорости реакции равна $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Пример 5: Гидролиз ацетилхолина катализируется ацетилхолинестеразой. Число оборотов этого фермента равно 25000 с^{-1} . Рассчитайте время необходимое для реакции с одной молекулой ацетилхолина.

Решение:

Число оборотов фермента k_2 , показывает число молекул субстрата превращаемых молекулой фермента в единицу времени.

По условию задачи $k_2 = 25000 \text{ с}^{-1}$, следовательно, за 1 секунду превращается 25000 молекул ацетилхолина. Время превращения (τ) одной молекулы ацетилхолина:

$$\tau = \frac{1}{25000} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

Ответ: время превращения 1 молекулы ацетилхолина $4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$.

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 398–422.
3. Ленский, А. С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 55–79.

Дополнительная:

1. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 198–217.

ТЕМА 11

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Изучить строение комплексных соединений, а также реакции комплексообразования, которые являются основополагающими для понимания структуры и роли природных комплексов (хелатов) в жизнедеятельности живых организмов.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Комплексные соединения играют важную роль в биологии и медицине. Так, например, большинство металлов, входящих в состав живых тканей организма, находятся в виде прочных комплексных соединений, называемых хелатами. Многие лекарственные препараты также имеют хелатную структуру.

Использование комплексных соединений лежит в основе комплексонометрии, которая находит широкое применение в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа.

Некоторые комплексные соединения применяют как консерванты для хранения крови, а другие используются как лекарственные препараты для выведения из организма ионов токсичных металлов, в том числе, радиоактивных изотопов.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

а) понятие о комплексных соединениях, комплексообразователях и лигандах;
б) составление уравнений реакций получения гидроксокомплексов при взаимодействии амфотерных гидроксидов со щелочами.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- сущность координационной теории Вернера;
- классификацию и номенклатуру комплексных соединений;
- понятие об устойчивости комплексных соединений;
- природу и механизм образования связей в комплексных соединениях с точки зрения метода ВС и теории кристаллического поля;
- строение молекул внутрикомплексных соединений.

2) *уметь*:

- записывать уравнения реакций комплексообразования в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- уметь классифицировать комплексные соединения;
- рассматривать механизм образования связей в комплексных соединениях;
- уметь рассчитывать константы нестойкости и константы устойчивости для комплексных соединений.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Теоретические основы знаний о строении и свойствах комплексных соединений необходимы студентам при изучении курсов биохимии, нормальной и патологической физиологии, онкологии, клинической лабораторной диагностики (комплексометрия).

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Сущность координационной теории А. Вернера и развитие ее школой Л. А. Чугаева.

3.2. Комплексообразующая способность s-, p-, d- и f-элементов.

3.3. Природа и механизм образования связей в комплексах с точки зрения МВС.

3.4. Способы получения комплексных соединений, их химические свойства.

3.5. Классификация и номенклатура комплексных соединений.

3.6. Устойчивость комплексных соединений. Константы нестойкости комплексов. Двойные соли.

3.7. Строение молекул внутрикомплексных соединений.

3.8. Взаимодействие Трилона-Б с ионами металлов. Применение комплексометрии в медицине и санитарно-гигиенических исследованиях.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Получение КС с катионным комплексом

ОПЫТ 1. Получите осадок медь (II) гидроксида, внеся в пробирку 2–3 капли раствора медь (II) сульфата и такой же объем раствора натрий гидроксида.

К осадку добавьте 25 % раствор аммиака до растворения осадка. Сравните окраску ионов Cu^{2+} в растворе медь (II) сульфата с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Напишите уравнения реакций: а) образования медь (II) гидроксида; б) его взаимодействия с водным аммиаком; в) первичной и вторичной диссоциации образовавшегося комплексного основания. Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

ОПЫТ 2. Получите осадок никель (II) гидроксида, внеся в пробирку 3–4 капли раствора никель (II) сульфата и такой же объем раствора натрий гидроксида.

К осадку добавьте 25 % раствор аммиака до его растворения. Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе никель (II) сульфата с окраской полученного раствора. Присутствием, каких ионов обусловлена окраска раствора?

Напишите уравнение реакций: а) образования никель (II) гидроксида; б) взаимодействия никель (II) гидроксида с раствором аммиака; в) первичной и вторичной диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным 6); г) какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

Лабораторная работа № 2

Получение КС с анионным комплексом

ОПЫТ 3. В пробирку к 3–4 каплям раствора висмут (III) нитрата добавьте по каплям раствор калий иодида до выпадения темно-бурого осадка висмут (III) иодида. Растворите этот осадок в избытке раствора калий иодида. Каков цвет полученного раствора? Чем обусловлена окраска полученного раствора? Ответ обоснуйте.

Напишите уравнения реакций: а) образования висмут (III) иодида; б) его взаимодействия с избытком калий иодида; в) первичной и вторичной диссоциации полученного комплексного соединения; г) приведите выражение для K_n полученного комплексного иона.

ОПЫТ 4. В 2 пробирки внесите по 2–3 капли раствора ртути (II) нитрата. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте раствор калий иодида до образования оранжевого осадка ртути (II) иодида. Затем растворите полученный осадок в избытке раствора калий иодида. Каков цвет полученного раствора? Испытайте растворы в обеих пробирках на присутствие ионов Hg^{2+} , добавив в каждую пробирку по 2 капли раствора натрий гидроксида.

Из какого раствора выпадает желтый осадок ртути (II) оксида? Почему во второй пробирке при действии щелочи осадок не выпадает?

Напишите уравнения проведенных реакций: а) образования ртути (II) иодида; б) его взаимодействия с избытком калий иодида (координационное число иона Hg^{2+} равно 4); г) первичной и вторичной диссоциации полученного комплексного соединения; д) приведите выражение для K_n полученного комплексного иона.

ОПЫТ 5. В 3 пробирки поместите отдельно по 3–4 капли растворов солей цинка, хрома (III) и алюминия. В каждую из пробирок добавляйте по каплям раствор щелочи до выпадения осадка. Затем в каждой пробирке растворите полученные осадки в избытке раствора щелочи.

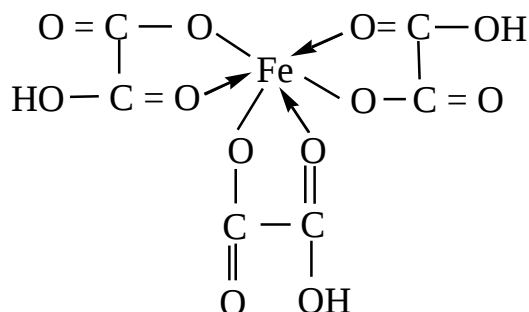
Напишите уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Лабораторная работа № 3

Внутрикомплексные соединения

ОПЫТ 6. В две пробирки внесите по 3 капли раствора железа (III) хлорида. Одну оставьте в качестве контрольной, а в другую добавьте 3 капли раствора щелочи. К образовавшемуся осадку добавьте 12–15 капель 2 н. раствора щавелевой кислоты до его полного растворения. Добавьте в обе пробирки 1–2 капли 0,01 н. раствора аммоний роданида, который образует с ионами Fe^{3+} ярко окрашенный раствор соли железа (III) роданида $Fe(CNS)_3$. В какой пробирке наблюдается окрашивание?

При растворении железо (III) гидроксида в щавелевой кислоте образуется внутрикомплексное соединение, в котором карбоксильные группы кислоты связаны с комплексообразователем. Для оксалатного комплекса железа формула имеет вид:



Какова дентантность щавелевой кислоты?

Лабораторная работа № 4

Прочность комплексных ионов. Разрушение комплексов

ОПЫТ 7. Внесите в пробирку 3–4 капли раствора серебра (I) нитрата и 4–5 капли раствора натрия хлорида. Полученный осадок обработайте избытком раствора аммиака до его полного растворения.

Объясните, почему растворяется выпавший вначале осадок серебра (I) хлорида?

Разделите полученный раствор на 2 пробирки. В первую добавьте избыток раствора азотной кислоты, а во вторую — избыток раствора калий иодида. Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакций: а) образования серебра (I) хлорида; б) образования комплексной соли; в) разрушения комплексной соли под действием азотной кислоты; г) разрушения комплексной соли под действием раствора калий иодида. Сравните численные значения $K_S(\text{AgI})$, $K_S(\text{AgCl})$ и $K_n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и объясните причины разрушения комплексного иона серебра.

ОПЫТ 8. Получите аммоний тетрароданокобальтат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Для этого в пробирку добавьте 2–3 капли раствора кобальт (II) хлорида и 8–10 капель насыщенного раствора аммоний роданида.

Разделите полученный раствор на 2 пробирки. В первую пробирку добавьте 5–6 капель амилового спирта, а во вторую — 10 капель воды. Как изменяется окраска в каждой пробирке? В воде или в спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее? Чем это объясняется?

Напишите уравнения реакций: а) образования комплексного соединения; б) первичной и вторичной диссоциации полученного комплекса.

ОПЫТ 9. Получите в пробирке натрий гексагидроксоалюминат. Для этого в пробирку добавьте 5–6 капель раствора алюминий хлорида и избыток раствора щелочи до полного растворения белого осадка. К раствору

полученного комплексного соединения прибавьте насыщенный раствор NH_4Cl . Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакций: а) образования комплексного соединения; б) разрушения гидроксокомплекса под воздействием аммоний хлорида.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Комплексными (координационными) соединениями называют вещества, в структурных единицах которых число связей, образованных центральным атомом, превышает его валентность.

Комплексные соединения состоят из:

- комплексообразователя (Me, реже неметаллы Si, P и др.);
- лигандов (Lig): ионов или полярных молекул;
- ионов внешней сферы (могут отсутствовать).

Координационное число (к.ч.) — число связей, образованных комплексообразователем с Lig.

Дентантность — число связей, образованных лигандом с комплексообразователем.

Различают:

- монодентантные лиганды;
- бидентантные лиганды;
- полидентантные лиганды (важнейшие из них — комплексоны).

Номенклатура комплексных соединений

1) Вначале называют катионы, а затем анионы. Названия комплексных анионов заканчиваются суффиксом **–ат**.

2) В комплексном ионе сначала называют лиганды-анионы, затем лиганды-молекулы, затем лиганды-катионы. Лиганды — молекулы имеют специфические названия. Например, NH_3 — **аммин**, H_2O — **аква**, CO — **карбонил**.

Названия лигандов-анионов заканчиваются на **–о**:

OH^- — **гидроксо**

NO_2^- — **нитро**

NO_3^- — **нитрато**

CN^- — **циано**

CNS^- — **родано**

SO_4^{2-} — **сульфато**

Катион-лиганд NH_2NH_3^+ имеет название гидразиниум.

Названия некоторых комплексообразователей зависят от того, в состав катиона или аниона они входят (таблица 22).

Таблица 22 — Названия некоторых комплексообразователей

Металл	Название комплексообразователя	
	в комплексном катионе	в комплексном анионе
Fe	Железо	Феррат
Hg	Ртуть	Меркурат
Au	Золото	Аурат
Ag	Серебро	Аргентат
Cu	Медь	Купрат
Sn	Олово	Станнат
Pb	Свинец	Плюмбат

3) Степень окисления комплексообразователя указывают, если у металла их несколько.

Ниже приведены названия некоторых комплексных соединений:

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — натрий тетрагидроксоалюминат;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — тетраамминмедь (II) сульфат;

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ — аммоний тетранитродиаминокобальтат (III);

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина.

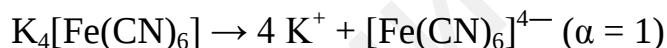
4) В комплексных соединениях без внешней сферы степень окисления комплексообразователя не указывают.

Металло-лигандное равновесие в растворах

Комплексные соединения можно разделить на две группы: электролиты и неэлектролиты. Комплексы-электролиты содержат ионы внешней сферы, а у комплексов-неэлектролитов они отсутствуют.

Электролитами являются комплексные кислоты ($\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$), комплексные основания ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$) и комплексные соли ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Примером комплексного неэлектролита может служить $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Для комплексных электролитов различают первичную (необратимую) диссоциацию:



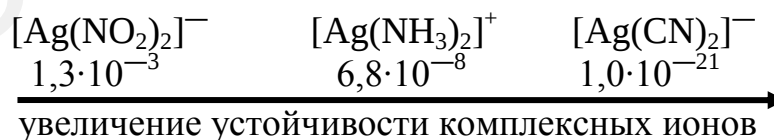
и вторичную (обратимую) диссоциацию комплексных ионов:



Константа равновесия, описывающая вторичную диссоциацию комплексов, называется константой нестойкости (K_n). В соответствии с законом действующих масс K_n для приведенного иона можно рассчитать следующим образом:

$$K_n = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

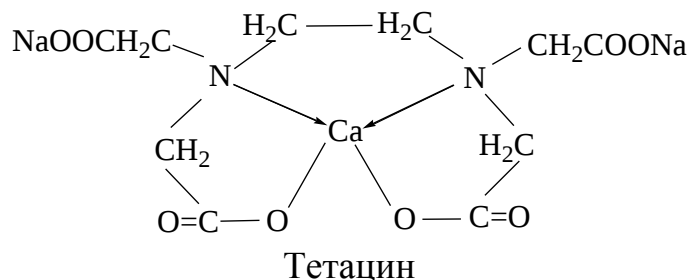
Чем меньше K_n , тем устойчивее комплексное соединение:



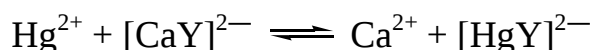
Устойчивость комплексов можно охарактеризовать при помощи константы устойчивости (K_y):

$$K_y = \frac{1}{K_n}$$

Особую группу составляют внутрикомплексные КС, в которых часть связей Me-Lig образована по обменному, а часть — по донорно-акцепторному механизму:



Комплексоны находят применение в медицине. Тетацин – лекарственный препарат при отравлении солями тяжелыми металлами:

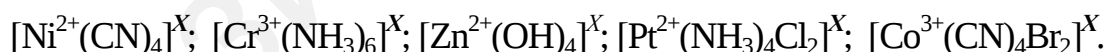


6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Сущность координационной теории А. Вернера и развитие ее школой Л. А. Чугаева.
2. Комплексообразующая способность ионов s-, p-, d-, f-элементов.
3. Природа и механизм образования связей в комплексах с точки зрения МВС.
4. Способы получения комплексных соединений, их химические свойства.
5. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
6. Устойчивость комплексных соединений. Константы нестойкости комплексов. Двойные соли.
7. Строение молекул внутрикомплексных соединений.
8. Взаимодействие Трилона Б с ионами металлов. Применение комплексонометрии в медицине и санитарно-гигиенических исследованиях.

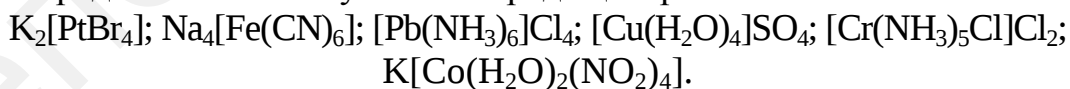
Упражнение 1.

Определите величину и знак заряда комплексного иона и составьте формулы КС, дописав ионы внешней сферы:



Упражнение 2.

Определите величину и знак заряда центрального атома КС:



Назовите комплексные соединения.

Упражнение 3.

Что такое константа нестойкости комплексного иона (K_n)? Напишите выражение K_n для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Упражнение 4.

Какие соединения называются внутрикомплексными? Что такое дентантность лиганда? Приведите примеры.

Упражнение 5.

Напишите формулы КС:

- а) хлоропентаамминплатина (IV) хлорид;
- б) калий тетрагидрохсохромат (III);
- в) гексаамминкобальт (III) бромид.

Упражнение 6.

Составьте формулы комплексных ионов и определите их заряд:

- а) для Ag^+ с к.ч. = 2 и лигандами NH_3 ;
- б) для Au^{3+} с к.ч. = 4 и лигандами NO_2^- и Br^- .

Допишите ионы внешней сферы. Назовите комплексные соединения.

ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ УПРАЖНЕНИЙ

Пример 1: Определите величину и знак заряда центрального атома в $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$. Назовите комплексное соединение (КС).

Решение:

Для определения заряда центрального атома рассчитаем заряды всех ионов, которые присутствуют в соли:

у иона калия: K^+ , два иона калия дадут заряд в два раза больший.

у иона брома: Br^- , четыре иона брома дадут заряд в четыре раза больший.

Составим уравнение, где заряд центрального атома примем за x . Помним, что заряд молекулы всегда равен нулю:

$$(+1) \cdot 2 + (-1) \cdot 4 + x = 0$$

Решим уравнение:

$$+2 - 4 + x = 0$$

$x = (+2)$. Заряд центрального атома Pt равен +2.

Назовем вещество.

Предложенное КС является КС анионного типа, т. к. заряд внешней сферы равен +2 (заряд двух ионов калия), тогда заряд комплексного иона равен (-2). Согласно правилам номенклатуры первым назовем катион внешней сферы, затем назовем комплексный ион. Порядок названия комплексного иона для анионного КС таков:

- называется число лигандов;
- называется лиганд;
- называется латинским названием комплексообразователь с суффиксом **-ат** и указанием валентности, если она переменная.

В нашем случае это выглядит так:

Внешняя сфера — *калий*.

Комплексный ион:

- называется число лигандов — *тетра*;
- называется лиганд — *бромо*;

• латинское название комплексообразователя с суффиксом **-ат** — *платинат(II)*.

Итак, $K_2[PtBr_4]$ — калий тетрабромоплатинат(II).

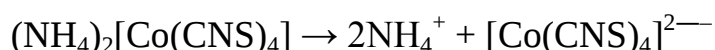
Ответ: заряд центрального атома в КС: Pt^{+2} ,
название КС: калий тетрабромоплатинат(II).

Пример 2: Приведите уравнения диссоциации $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ и напишите выражение K_n для данного вещества.

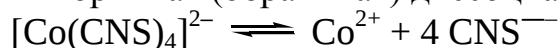
Решение:

Запишем уравнения диссоциации аммоний тетрароданокобальтата (II):

• первичная (необратимая) диссоциация:



• вторичная (обратимая) диссоциация комплексного иона:



Запишем выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_n = \frac{[Co^{2+}] \cdot [CNS^-]^4}{[Co(CNS)_4]^{2-}}$$

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 191–203.
3. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию: учеб. пособие для студ. мед. вузов / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 219–230.

Дополнительная:

1. *Зеленин, К. Н.* Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 71–84.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов медицинских спец. вузов / Ю. А. Ершов, А. М. Кононов, С. А. Пузаков. — С. 115–120.

ТЕМА 12

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. S-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Сформировать системные знания об особенностях строения атомов s-элементов во взаимосвязи с их свойствами, ознакомить с биогенной ролью s-элементов и применением в медицине лекарственных препаратов на основе их соединений, научить выполнять качественные реакции на катионы s-элементов в растворе.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Изучение темы «Основы качественного анализа. s-Элементы и их соединения» имеет для студентов-медиков большое теоретическое и практическое значение. Такие s-элементы, как водород, калий, натрий, магний, кальций являются важнейшими биогенными макроэлементами. Недостаток или избыток в организме ионов натрия, кальция, магния вызывает нарушение протекания различных физиологических процессов и приводит к патологическим состояниям. Поэтому для студента-медика представляет существенный интерес специфическая биологическая роль каждого s-элемента в организме человека.

В медицине широко применяется ряд лекарственных средств, в состав которых входят s-элементы. Приобретенные знания о биологической роли s-элементов и их соединений, о применении лекарственных препаратов на основе s-элементов в медицинской практике необходимы будут студентам при изучении курсов биологической химии, фармакологии, нормальной и патологической физиологии и т. д.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие об s-элементах, их электронные формулы;
- б) описание элемента, исходя из его положения в ПС;
- в) важнейшие соединения s-элементов (оксиды, гидроксиды, соли);
- г) химические свойства s-элементов и их соединений.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- строение атомов и ионов s-элементов, их физико-химические характеристики (изменение атомных радиусов в подгруппах, изменение энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности);
- положение s-элементов в ПС, закономерности изменения их свойств в группах и периодах;
- строение и свойства важнейших соединений s-элементов: гидридов, оксидов, гидроксидов, солей;

- химические свойства s-элементов и их важнейших соединений: окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования, реакции гидролиза солей; химико-аналитические реакции на катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ;

- топографию биогенных макроэлементов Na, K, Mg, и Ca в организме и их биогенные функции;

- некоторые лекарственные препараты, содержащие s-элементы.

2) уметь:

- составлять электронные формулы s-элементов и их катионов;

- находить в справочнике физико-химические характеристики атомов s-элементов и с их помощью проводить сравнение свойств;

- составлять уравнения ОВР с участием s-элементов методом полуреакций и определять их направление, пользуясь таблицей стандартных ОВ потенциалов;

- составлять уравнения гидролиза солей s-элементов и, пользуясь справочными данными, рассчитывать константы гидролиза;

- составлять уравнения реакций комплексообразования с участием катионов s²-элементов, а также уметь дать оценку их термодинамической устойчивости с помощью констант нестойкости;

- писать уравнения химико-аналитических реакций катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} и описывать их аналитические эффекты;

- составлять описание биогенных элементов;

- выполнять качественные (аналитические) реакции на катионы s-элементов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} .

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания о топографии и химии биогенных элементов необходимы студентам-медикам при изучении биохимии, физиологии и блока клинических дисциплин (лекарственные препараты).

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Положение s-элементов в ПС. Электронное строение атомов и катионов s-элементов. Физико-химические характеристики атомов s-элементов (R, I, E, ОЭО) и закономерности их изменения в группах и периодах.

3.2. Химические свойства s-элементов и их важнейших соединений (гидридов, оксидов, гидроксидов и солей). Особые свойства амфотерного металла бериллия.

3.3. Биогенная роль и топография s-элементов в организме человека. Применение соединений s-элементов в медицине.

3.4. Химико-аналитические свойства катионов s-элементов.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

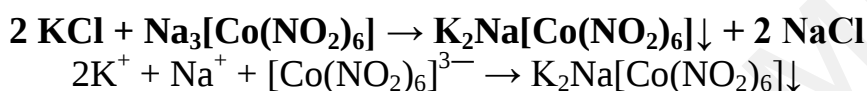
Химико-аналитические свойства ионов s-элементов

I аналитической группы

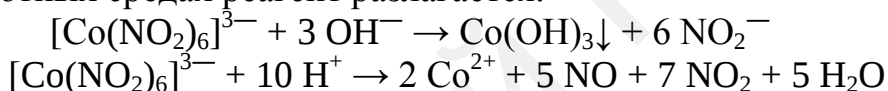
Катионы Na^+ , K^+ относятся к первой аналитической группе катионов. Эта группа характеризуется отсутствием группового реактива, т. е. реактива, способного осаждать все катионы этой группы из их растворов.

РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛИЯ (K^+)

1. Натрий гексанитрокобальтат (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образует с ионами калия желтый кристаллический осадок калий-натрий гексанитрокобальтата(III):

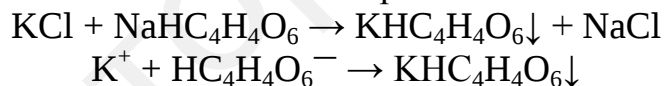


Обнаружение иона K^+ с помощью натрий гексанитрокобальтата (III) проводят в нейтральном или слабо кислом растворе, т.к. в щелочных и сильно кислотных средах реагент разлагается:

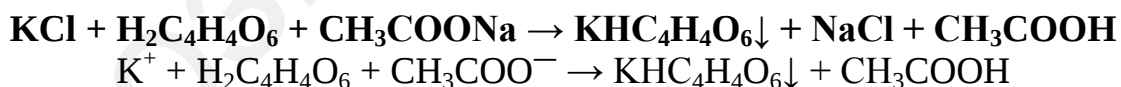


ОПЫТ 1. В пробирку внести 2 капли раствора соли калия, прибавить одну каплю разбавленного раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора натрий гексанитрокобальтата (III). Что наблюдается?

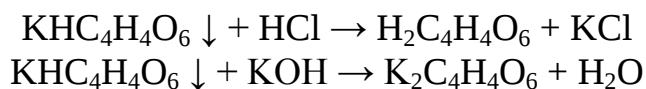
2. Натрий гидротартрат $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или винная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образуют с ионами калия белый мелко-кристаллический осадок:



Если реагентом является винная кислота, то реакцию необходимо проводить в присутствии натрий ацетата CH_3COONa :



Обнаружение иона K^+ с помощью натрий гидротартрата и винной кислоты проводят в нейтральных или слабокислых средах, т.к. в присутствии щелочей и сильных кислот происходит растворение калий гидротартрата:

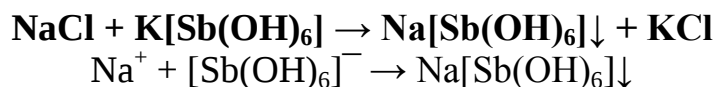


Кроме того, реакцию ведут на холоде, т.к. повышение температуры способствует растворению осадка калий гидротартрата.

ОПЫТ 2. В пробирку внести 2 капли раствора соли калия и 2 капли раствора натрий гидротартрата. Для лучшей кристаллизации осадка необходимо потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНА НАТРИЯ (Na^+)

Калий гексагидроксостибиат (Y) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ образует с ионом натрия белый кристаллический осадок натрий гексагидроксостибиата (Y):



ОПЫТ 3. Поместить в пробирку 3 капли нейтрального или слабо щелочного раствора соли натрия. Прилить 3 капли раствора калий гексагидроксостибиата (V). Если осадок не выпадает, охладить пробирку в струе водопроводной воды и потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой.

Во вторую пробирку поместить 3 капли раствора соли натрия, подкислить 2 каплями раствора соляной кислоты (проба на лакмус) и к полученной смеси добавить 3 капли раствора калий гексагидроксостибиата (V). Что выпадает в осадок?

Затем в обе пробирки с осадками добавить по несколько капель раствора щелочи до сильно щелочной реакции (проба на лакмус). Почему исчезают осадки?

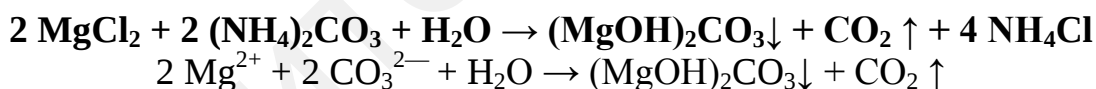
Лабораторная работа № 2

Ионы II аналитической группы

Катионы магния, кальция, бария и стронция относятся ко II аналитической группе катионов, которая характеризуется наличием группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, осаждающего любой из приведенных катионов из его раствора.

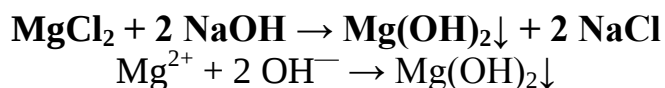
РЕАКЦИИ КАТИОНА МАГНИЯ (Mg^{2+})

1. Аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с раствором соли магния образует белый аморфный осадок основной соли $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$:

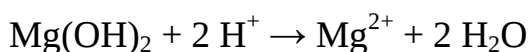


ОПЫТ 4. В две пробирки поместите по 2 капли раствора соли магния, в первую прибавьте 2 капли раствора NH_4Cl , а затем в обе пробирки добавьте по 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Объясните, почему в первой пробирке (в присутствии NH_4^+) осадок не выпадает?

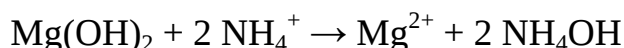
2. Растворы щелочей и аммоний гидроксид с растворами солей магния образуют аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, хорошо растворимый в кислотах и растворах аммонийных солей:



Растворение в кислотах:

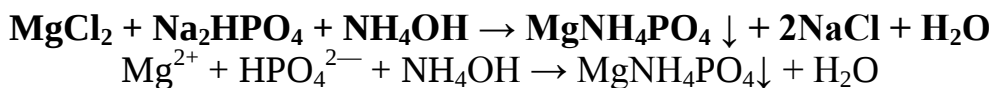


Растворение в растворах аммонийных солей:



ОПЫТ 5. Поместить в пробирку 2 капли раствора соли магния и прилить равный объем раствора щелочи. Испытать образовавшийся осадок на растворимость в NH_4Cl и HCl . Что наблюдается?

3. Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 в присутствии растворов NH_4Cl и NH_4OH образует с растворами солей магния белый кристаллический осадок двойной соли:

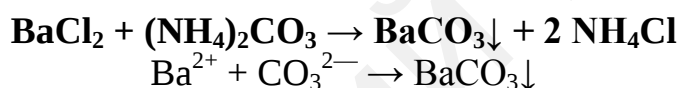


Раствор NH_4Cl препятствует образованию осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при добавлении NH_4OH . Добавление же NH_4OH препятствует образованию кислой соли MgHPO_4 .

ОПЫТ 6. К 3 каплям исследуемого раствора прибавить 3 капли 2 н. раствора NH_4Cl и 2 или более капель раствора NH_4OH . Раствор хорошо перемешать. Прибавить 3 капли 2 н. раствора Na_2HPO_4 и перемешать. Испытать осадок на растворимость в соляной кислоте. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНА БАРИЯ (Ba^{2+})

1. Аммоний карбонат ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждает катион Ba^{2+} из растворов его солей в виде белого аморфного, постепенно кристаллизующегося осадка BaCO_3 :

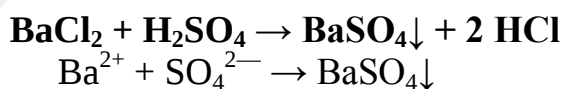


Осадок хорошо растворим в кислотах, в том числе слабых:



ОПЫТ 7. В пробирку внести 2 капли раствора BaCl_2 и прибавить 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытать осадок на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Что наблюдается?

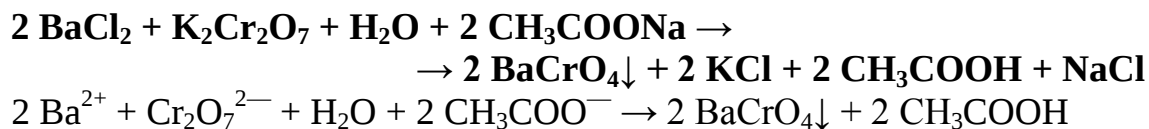
2. Серная кислота H_2SO_4 и ее растворимые соли образуют с растворами солей бария белый кристаллический осадок барий сульфата:



Осадок BaSO_4 , как и SrSO_4 , и CaSO_4 не растворяется в кислотах.

ОПЫТ 8. В пробирку внести 3 капли раствора соли бария и столько же раствора разбавленной H_2SO_4 . Испытать осадок на растворимость в растворах кислот. Что наблюдается?

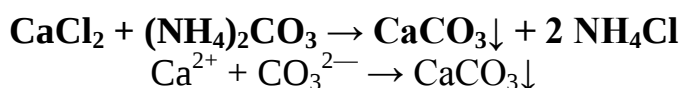
3. Калий дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с растворами соли бария желтый осадок BaCrO_4 , нерастворимый в уксусной кислоте, в отличие от стронция хромата (кальция хромат хорошо растворяется в воде). Реакцию проводят в присутствии избытка CH_3COONa , который реагирует с образующимися ионами H^+ , смещая равновесие вправо, вследствие образования мало диссоциированной уксусной кислоты:



ОПЫТ 9. В пробирку поместить 2 капли раствора BaCl_2 , прилить 3 капли раствора CH_3COONa и 2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛЬЦИЯ (Ca^{2+})

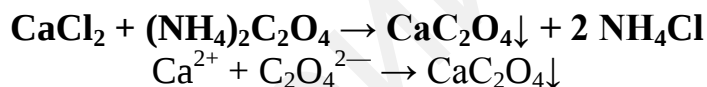
1. Аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждает из растворов солей кальция белый осадок CaCO_3 , который при нагревании переходит в кристаллический:



Осадок легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах.

ОПЫТ 10. В пробирку влить 2 капли раствора CaCl_2 и прибавить 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытать осадок на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Что наблюдается?

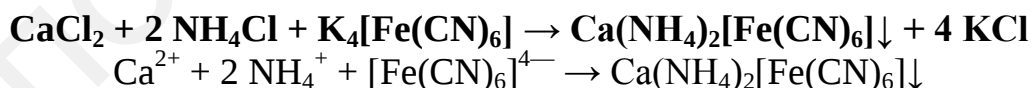
2. Аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с раствором соли кальция белый кристаллический осадок, растворимый в соляной, но нерастворимый в уксусной кислотах:



Аналогичный осадок дают ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} . Поэтому этой реакцией можно обнаружить Ca^{2+} только в отсутствии ионов бария и стронция.

ОПЫТ 11. К 2 каплям раствора CaCl_2 прибавить 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образовавшийся белый осадок разделить на две части и испытать на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Какой вывод следует из опыта?

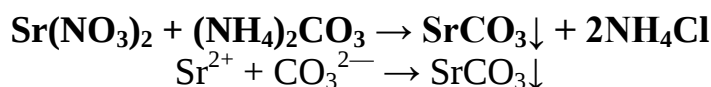
3. Калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии солей аммония образует с солями кальция белый кристаллический осадок кальций и аммоний гексацианоферрат (II) $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



ОПЫТ 12. В пробирку поместить 3 капли раствора CaCl_2 , прибавить по 3–4 капли растворов NH_4Cl и NH_4OH и 4–5 капель раствора калий гексацианоферрата (II). Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ СТРОНЦИЯ (Sr^{2+})

1. Аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает стронций карбонат в виде осадка белого цвета:

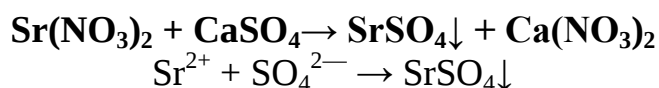


который, растворим в уксусной, соляной и азотной кислотах:



ОПЫТ 13. 2 капли раствора соли стронция поместить в пробирку и прибавить 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытать растворимость образовавшегося осадка в соляной и уксусной кислотах. Что наблюдается?

2. Насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовая вода) образует с ионами Sr^{2+} белый осадок стронций сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только белую взвесь, появляющуюся не сразу из-за образования пересыщенного раствора. Появление мутного раствора ускоряют нагреванием.

Реакция служит для обнаружения Sr^{2+} только в присутствии Ba^{2+} , который с гипсовой водой дает муть барий сульфата, появляющуюся сразу, т. к. растворимость BaSO_4 меньше растворимости SrSO_4 ($K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$; $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Этим ион Ca^{2+} отличается от ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

ОПЫТ 14. Внести в первую пробирку 2 капли раствора соли Sr^{2+} , во вторую — 2 капли раствора соли Ba^{2+} . Прибавить в каждую по 2 капли раствора гипсовой воды. Содержимое первой пробирки подогреть на водяной бане. Что наблюдается?

ФОРМА ОТЧЕТА:

Представить описание качественных реакций катионов металлов s-элементов, которое должно включать:

- а) уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- б) условия проведения реакций;
- в) результаты наблюдения (цвет осадка, окраска раствора и т. д.)

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Биогеохимия — это наука, изучающая распределение химических элементов и их миграцию в биосфере. Основным вопросом биогеохимии является вопрос о взаимосвязи живого и неживого вещества. Становление биогеохимии как науки произошло в 30-е годы XX века. Ее основоположником является академик В. И. Вернадский.

Биосфера — это единственная область Земли, занятая жизнью. Она включает в себя литосферу, гидросферу и атмосферу, состоящую из тропосферы и стратосферы. Все живые существа в биосфере образуют биомассу, причем человечество составляет лишь небольшую ее часть. Анализируя содержание элементов в земной коре и в живых организмах, Вернадский

пришел к выводу, что качественный состав этих объектов близок. Он предполагал, что в живом организме когда-нибудь будут найдены все элементы ПС, обнаруженные в неживой природе.

Однако простой взаимосвязи между содержанием элементов в живой и неживой природе не существует. Так, 98 % земной коры составляют лишь восемь химических элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. В живом организме преобладают шесть химических элементов: C, H, O, N, P, S, на которые приходится 97,4 % массы тела человека. В земной коре преобладают металлы, а в живых организмах — неметаллы.

Согласно теории А. П. Виноградова, живые организмы легко накапливают те химические элементы, которые образуют газы и пары атмосферы или водорастворимые соединения с главными ионами гидросферы: H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , I^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Биогенными называются химические элементы, в той или иной форме входящие в состав биомассы и выполняющие в ней определенные жизненные функции. К **ВАЖНЕЙШИМ БИОГЕННЫМ ЭЛЕМЕНТАМ** ОТНОСЯТСЯ:

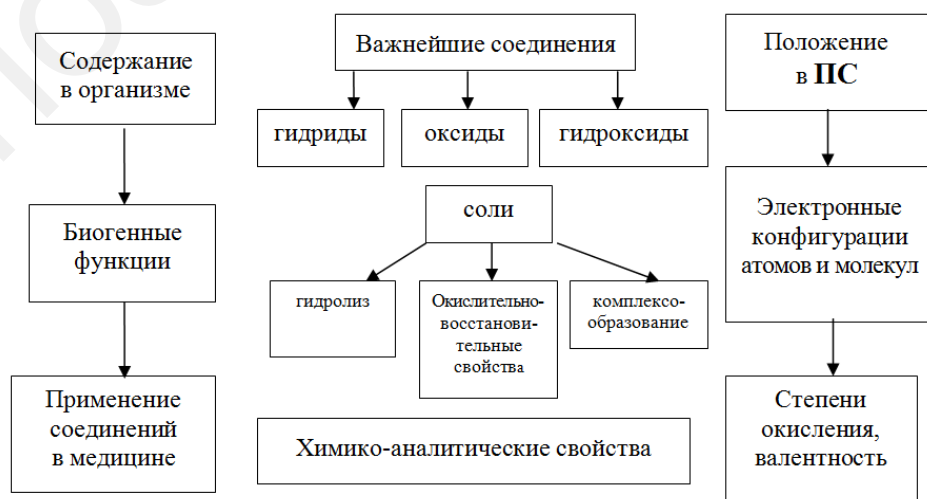
- 6 неметаллов-органогенов: C, O, H, N, P, S;
- 10 биометаллов (металлов жизни): Na, K, Mg, Ca (s-элементы) и Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Mo (d-элементы).

По содержанию в биомассе химические элементы делятся на:

- **макроэлементы** (более 10^{-2} %). К ним относятся неметаллы-органогены и хлор, а так же биометаллы, относящиеся к s-блоку;
- **микроэлементы** (10^{-5} – 10^{-3} %). Например, Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Mo, а так же Ni, Cr, Si, B и др.;
- **ультрамикроэлементы** (менее 10^{-5} %). Например, Hg, Au и др. (Приложение Н)

Описание химии каждой группы или характеристика биогенного элемента лучше приводить по следующему плану:

Характеристика группы элементов или биогенного элемента



Установлена взаимосвязь между содержанием элемента в организме и его положением в ПС. В подгруппах сверху вниз происходит увеличение токсичности химических элементов и их соединений и, как следствие, уменьшение содержания в биомассе. На токсичность химического элемента влияет степень его окисления в соединении. Чем выше степень окисления элемента, тем выше его токсичность. Так, ионы хрома Cr^{3+} являются малотоксичными, а анионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащие Cr^{6+} , характеризуются высокой токсичностью.

А. П. Виноградов сформулировал понятие о **биогеохимической провинции**. Это часть биосферы, характеризующаяся экстремальными геохимическими условиями и определенными постоянными реакциями организмов на них (эндемические заболевания, возникновение мутантов и врожденных уродств).

Биогеохимия явилась фундаментом для современной экологической химии, изучающей вопросы, связанные с характеристикой основных химических токсикантов, методами борьбы с ними, изысканием новых экологически чистых источников энергии.

Химия s-элементов

Исходя из современной квантово-механической интерпретации периодической системы, классификация химических элементов производится в соответствии с их электронной конфигурацией. Она основана на характере заполнения орбиталей электронами. В соответствии с этим принципом все элементы делятся на s-, p-, d- и f- блоки или семейства. Элементы с одинаковым электронным строением внешнего энергетического уровня называются электронными аналогами. Общность электронного строения обуславливает общность их свойств. Электронными аналогами являются элементы, относящиеся к одной подгруппе. Элементы второго периода являются неполными электронными аналогами в своих подгруппах, так как не содержат валентных d-орбиталей.

К s-блоку относятся химические элементы с электронной формулой ns^x , где: $x = 1, 2$. Различают s^1 -элементы (щелочные металлы и водород) и s^2 -элементы (Be, Mg, щелочноземельные металлы и гелий). Физико-химические характеристики s^1 -элементов приведены в таблице 23.

Таблица 23 — Физико-химические характеристики s^1 -элементов

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Строение внешнего слоя	$2S^1$	$3S^1$	$4S^1$	$5S^1$	$6S^1$	$7S^1$
Энергия ионизации, ЭВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
Сродство к электрону, эВ	0,591	0,54	0,47	0,42	0,39	-
Относительная ЭО	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86
R, нм	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,280
$R_{\text{ион}}$, нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	0,175
Содержание в организме, %	10^{-4}	0,15	0,35	10^{-5}	$1 \cdot 10^{-4}$	?
Содержание в коре, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,00	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	?

Элементы s-блока являются металлами (исключение составляют H и He). Самыми активными из них являются щелочные металлы, легко отдающие валентный электрон и превращающиеся в устойчивые однозарядные катионы: $Me - e^- \rightarrow Me^+$.

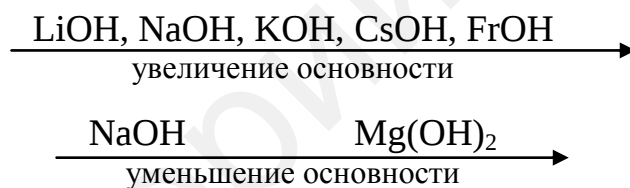
Их высокая металличность обусловлена большими атомными радиусами и лишь одним валентным электроном на внешнем уровне.

s²-Элементы уступают им по металличности, так как имеют меньшие радиусы и большее число валентных электронов. В подгруппах s-элементов сверху вниз металличность атомов усиливается (таблица 26), что обусловлено увеличением атомных радиусов и уменьшением энергии ионизации.

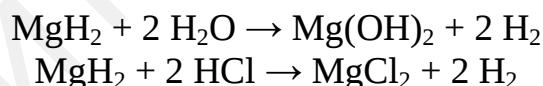
В своих соединениях s-металлы проявляют степени окисления +1 (щелочные) и +2 (Be, Mg и щелочноземельные металлы). К их важнейшим соединениям относятся:

- оксиды Me_2O и MeO ;
- гидроксиды $MeOH$ и $Me(OH)_2$;
- гидриды MeH и MeH_2 ;
- соли.

Оксиды и гидроксиды s-металлов имеют основной характер, усиливающий с ростом металличности элементов:



Гидриды s-металлов — это твердые солеподобные вещества ионного типа, легко разлагающиеся водой и кислотами:



Особое положение среди s-элементов занимает водород. Согласно современным представлениям, водород с электронной конфигурацией $1s^1$ нельзя отнести к какой-либо группе; его следует считать просто первым элементом периодической системы.

К важнейшим биогенным элементам s-блока, кроме H, относятся Na, K, Ca и Mg. Все они являются макроэлементами. К высокотоксичным элементам относится барий. Например, высшей летальной дозой $BaCl_2$ является 1 г на 70 кг массы тела человека.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

s-элементы I группы периодической системы

6.1. Какой из s-элементов I группы периодической системы в виде простого вещества является газом? В чем проявляется его сходство и различие с остальными элементами этой группы?

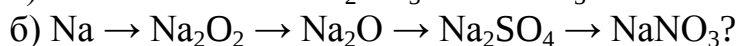
6.2. Сравните щелочные металлы с другими элементами по значению таких параметров, как радиусы атомов, ионизационные потенциалы и электроотрицательность. Как изменяются эти величины для s^1 -элементов в пределах группы?

Упражнение 1.

Приведите примеры реакций, иллюстрирующих большую химическую активность щелочных металлов. В каком направлении она усиливается и по каким причинам?

Упражнение 2.

При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



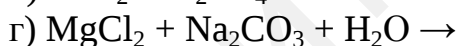
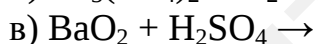
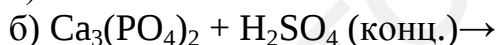
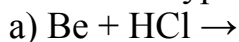
s-элементы II группы периодической системы

Упражнение 3.

Напишите электронные формулы и назовите все s-элементы II группы периодической системы. Какой из них радиоактивен и какие составляют триаду щелочно-земельных элементов? Объясните причину различия в химических свойствах бериллия и бария.

Упражнение 4.

Закончите уравнения реакций:



Упражнение 5.

При качественном анализе образца раствора получены следующие результаты аналитических проб исследуемый раствор:

1) с раствором аммоний карбоната $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, образует белый осадок, нерастворимый в NH_4Cl ;

2) с растворами серной кислоты, калий дихромата и гипсовой водой CaSO_4 осадков не образует;

3) с раствором калий гексацианоферрата (II) в присутствии буферного раствора $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$ выпадает белый осадок, скорость образования которого увеличивается при нагревании.

Определите, какой катион содержится в исследуемом растворе? Приведите уравнения выше названных реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

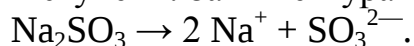
ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ УПРАЖНЕНИЙ

Пример 1: Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза для следующих солей:

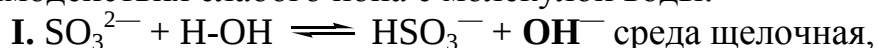
а) Na_2SO_3 ; б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Решение:

а) Na_2SO_3 — соль растворима в воде и имеет слабый двухзарядный сульфит-ион, его заряд его равен (2—), поэтому гидролиз этой соли включает 2 ступени. Запишем уравнение диссоциации соли:

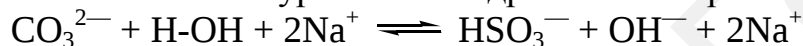


Выделяем слабый сульфит-ион и записываем обратимую реакцию взаимодействия слабого иона с молекулой воды:

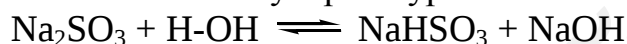


т.к. накапливаются ионы OH^- .

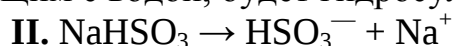
Теперь в правую и левую части добавим ионы натрия, при этом получится полное ионное уравнение гидролиза по первой ступени:



Составим молекулярное уравнение:



Аналогично запишем вторую ступень, где ионом, обратимо реагирующим с водой, будет гидросульфит-анион:

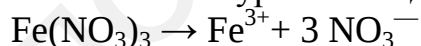


т. к. накапливаются ионы OH^- .



Соли, образованные катионами сильного гидроксида и анионами слабой кислоты, подвергаются обратимому гидролизу. Среда раствора такой соли — щелочная.

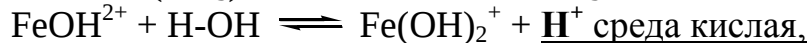
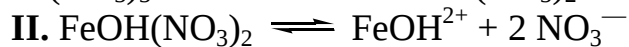
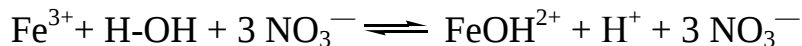
б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — соль растворима в воде и имеет слабый трехзарядный ион Fe^{3+} , его заряд его равен (3+), поэтому гидролиз этой соли включает 3 ступени. Запишем уравнение диссоциации соли:



Выделяем слабый ион Fe^{3+} и записываем обратимую реакцию взаимодействия слабого иона с молекулой воды:

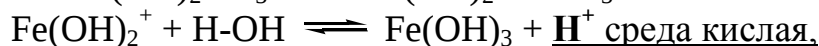
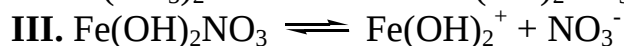
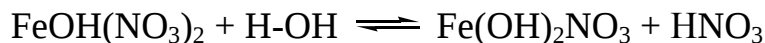


т.к. накапливаются ионы H^+ .

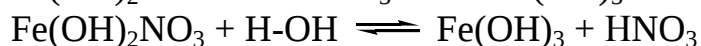
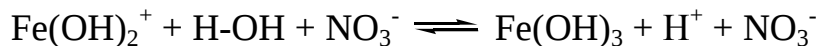


т. к. накапливаются ионы H^+ .





т. к. накапливаются ионы H^+



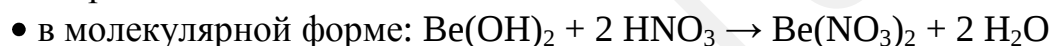
Соли, образованные катионами слабого гидроксида и анионами сильной кислоты, подвергаются обратимому гидролизу. Среда раствора такой соли — кислая.

Пример 2: Приведите уравнения химических реакций в молекулярной и ионной формах, доказывающие амфотерный характер гидроксида бериллия.

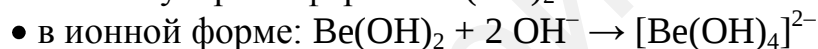
Решение:

Амфотерность — это кислотнo-основная двойственность, т. е. амфотерный гидроксид может реагировать с растворами кислот и щелочей.

Запишем реакцию с кислотой:



Запишем реакцию со щелочью NaOH с образованием КС — натрий тетрагидроксобериллат:



7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 223–254.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие для мед. вузов / Е. В. Барковский; под ред. Е. В. Барковского. — Минск, 1997. — С. 7–11, 23–27, 56–63.

Дополнительная:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. — Л.: Химия, 1988. — С. 543–550, 587–599.
2. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 451–465.
3. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 292–319.

ТЕМА 13

p-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Сформировать системные знания об особенностях строения атомов p-элементов во взаимосвязи с их физическими и химическими свойствами; ознакомить студентов с биогенной ролью p-элементов и применением в медицине лекарственных препаратов на основе их соединений; научить выполнять качественные реакции на катионы и анионы p-элементов в растворе.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

К p-элементам относятся все органогены, кроме водорода: углерод, азот, кислород, фосфор, сера. Кроме того, биогенными элементами являются алюминий, кремний, фтор, хлор, бром и йод. Это предопределяет важность изучения их содержания в живых организмах, преимущественного накопления в органах и тканях и, наконец, участия в реализации как физиологических, так и патологических процессов в биологических системах. Основная масса лекарственных средств является соединениями p-элементов, поэтому знакомство студентов 1 курса с рядом лекарственных соединений, содержащих p-элементы, способствует развитию у них положительных мотиваций, необходимых для успешного изучения данной темы, а так же указывает на взаимосвязь изучаемого предмета с фармакологией.

При изучении темы «p-Элементы и их соединения» студенты знакомятся с некоторыми аспектами защиты биосферы от загрязнения. Полученные данные имеют огромное значение для последующего изучения ряда вопросов биологии, физиологии, токсикологии, санитарии и гигиены.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о p-элементах, их электронные формулы;
- б) описание элемента, исходя из его положения в ПС;
- в) важнейшие соединения p-элементов (оксиды, гидроксиды, соли);
- г) химические свойства p-элементов и их соединений.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- строение атомов и ионов p-элементов, их физико-химические характеристики;
- строение некоторых моно- и гетероатомных молекул: O_2 , N_2 , CO , NO , NH_3 ;
- положение p-элементов в ПС; закономерности изменения их свойств в группах и периодах (изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности);
- строение и свойства важнейших соединений p-элементов: гидридов, оксидов, гидроксидов, солей;

- химические свойства р-элементов и их важнейших соединений: окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования, реакции гидролиза солей;

- топографию биогенных р-элементов в организме человека и их биологические функции;

- лекарственные препараты, содержащие р-элементы.

2) уметь:

- составлять электронные формулы атомов р-элементов;
- находить в справочнике физико-химические характеристики атомов р-элементов и с их помощью проводить сравнение свойств;

- выполнять описание молекул F_2 , N_2 , O_2 , NO , CO позиций методов ВС и МО;

- составлять уравнения ОВ реакций с участием р-элементов методом полуреакций и определять их направление, пользуясь таблицей стандартных ОВ потенциалов;

- составлять уравнения гидролиза солей р-элементов и, пользуясь справочными данными, рассчитывать константы гидролиза;

- составлять уравнения реакций комплексообразования с участием катионов р-металлов, а также уметь дать оценку их термодинамической устойчивости с помощью констант нестойкости;

- составлять уравнения химико-аналитических реакций катионов: Al^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и анионов: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, CO_3^{2-} , CNS^- , CH_3COO^- ;

- выполнять качественные реакции на катионы: Al^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и анионы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, CO_3^{2-} , CNS^- , CH_3COO^- .

- составлять описание биогенных элементов (O, H, C, N, S, P, Cl) по предложенной схеме.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания о топографии и химии биогенных элементов необходимы студентам-медикам при изучении биохимии, нормальной и патологической физиологии, а также фармакологии и блока клинических дисциплин.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Положение р-элементов в ПС. Электронное строение атомов, катионов и анионов р-элементов. Физико-химические характеристики атомов р-элементов (атомные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, относительная электроотрицательность) и закономерности их изменения в группах и периодах.

3.2. Химические свойства р-элементов и их важнейших соединений (оксидов, гидроксидов, солей и водородных соединений).

3.3. Биогенная роль и топография р-элементов в организме человека. Применение соединений р-элементов в медицине.

3.4. Химико-аналитические свойства катионов и анионов р-элементов.
р-Элементы способны образовывать как катионы, так и анионы. К первым относятся: Al, Bi, Sn, Pb, Sb, N. Ко вторым: B, C, N, O, P, S, Cl, Br, I.

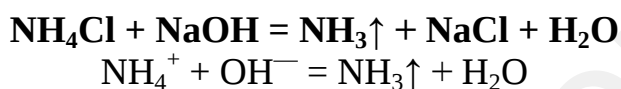
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Качественные реакции катионов р-элементов

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ АММОНИЯ (NH_4^+)

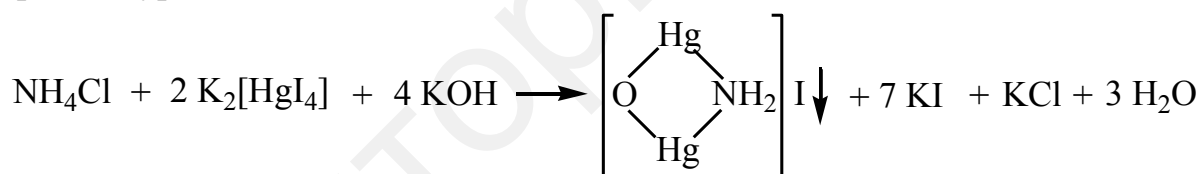
Гидроксиды щелочных металлов выделяют из растворов солей аммония газообразный аммиак, который окрашивает влажную красную лакмусовую бумажку в синий цвет:



ОПЫТ 1. В пробирку внесите 4-5 капель раствора соли аммония. Внесите туда же 2-3 капли раствора NaOH. Опустите в пробирку, не касаясь раствора в ней, влажную лакмусовую бумажку. Что наблюдается?

Обнаружение катиона аммония можно проводить с помощью специфической реакции с реактивом Несслера, представляющего собой смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH.

Реактив Несслера при взаимодействии с солями аммония образует красно-бурый осадок:

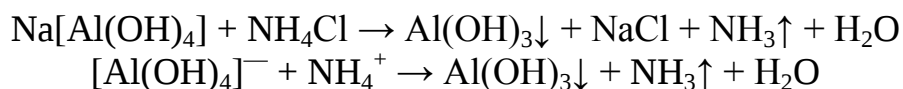
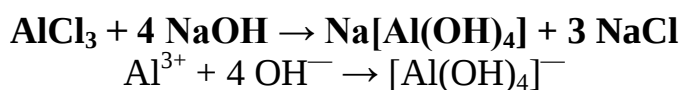


ОПЫТ 2. В пробирку поместите 3-4 капли раствора соли аммония и добавить 1–2 капли реактива Несслера. Что наблюдается?

Ионы р-элементов III группы

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ АЛЮМИНИЯ (Al^{3+})

Кристаллический аммония хлорид NH_4Cl или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает $\text{Al}(\text{OH})_3$ из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплексы (гидроксокомплекс алюминия получается при прибавлении раствора щелочи к раствору соли алюминия до полного растворения выпадающего осадка):



При этом $\text{Al}(\text{OH})_3$ в присутствии NH_4Cl не растворяется, т.к. $K_S(\text{Al}(\text{OH})_3)$ — величина сравнительно небольшая.

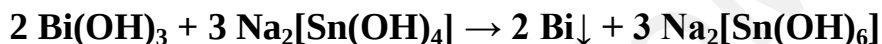
ОПЫТ 3. В пробирку поместите 5 капель раствора соли алюминия и прибавьте 1 каплю раствора NaOH . Что наблюдается? Прибавьте в пробирку щелочь до полного растворения осадка. Затем к раствору образовавшегося гидроксокомплекса прибавьте насыщенный раствор NH_4Cl .

Ионы p-элементов IV группы

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ОЛОВА (Sn^{2+})

В солянокислом растворе олово (II) находится в виде комплексного иона $[\text{SnCl}_4]^{2-}$. Поскольку соли олова легко подвергаются гидролизу, растворы SnCl_2 готовят на соляной кислоте.

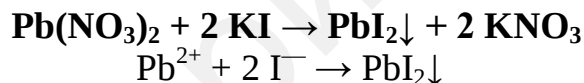
Висмут (III) нитрат при взаимодействии с раствором соли Sn (II) в сильно щелочной среде образует черный осадок металлического висмута:



ОПЫТ 4. В пробирку поместите 2 капли соли олова (II). Прибавьте раствор щелочи до выпадения белого осадка, а затем до полного его растворения. Туда же добавьте 2-3 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ СВИНЦА (Pb^{2+})

Калий иодид KI образует с раствором соли свинца желтый осадок PbI_2 :



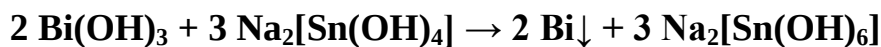
Осадок растворяется при нагревании в воде и 2 н. растворе уксусной кислоты. При медленном охлаждении раствора выпадают характерные золотистые чешуйки кристаллов PbI_2 . Медленное охлаждение благоприятствует росту крупных кристаллов.

ОПЫТ 5. К 2 каплям раствора соли свинца прибавьте 2 -3 капли раствора калий иодида. Образовавшийся желтый осадок перенесите в чистую пробирку, туда же прилейте равный объем 2 н. раствора уксусной кислоты и нагрейте пробирку на водяной бане до полного растворения осадка. Затем пробирку медленно охладите. Что наблюдается?

Ионы p-элементов V группы

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ВИСМУТА (Bi^{3+})

Восстановители (SnCl_2) восстанавливают Bi^{3+} до металлического висмута, выпадающего в виде осадка черного цвета. Реакцию проводят в сильно щелочной среде:



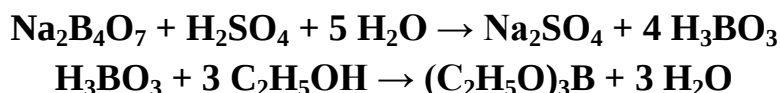
ОПЫТ 6. В пробирку поместите 2 капли раствора соли Sn^{2+} . Прибавьте туда же раствор щелочи до выпадения белого осадка, а затем до полного его растворения. Туда же добавьте 2-3 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Что наблюдается?

Лабораторная работа № 2

Качественные реакции анионов р-элементов

Ионы р-элементов III группы РЕАКЦИИ БОРАТ-ИОНОВ ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)

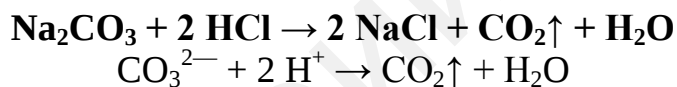
В присутствии серной кислоты и этилового спирта борат-ионы образуют борный эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:



ОПЫТ 7. В фарфоровую чашку поместите один шпатель кристаллов борной кислоты H_3BO_3 . Туда же прибавьте несколько капель концентрированной серной кислоты и 2 мл этилового спирта. Смесь перемешайте стеклянной палочкой и подожгите. Что наблюдается?

Ионы р-элементов IV группы РЕАКЦИЯ КАРБОНАТ-ИОНА (CO_3^{2-})

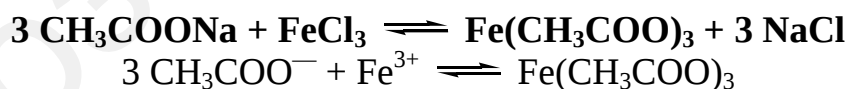
Важнейшей реакцией на карбонат-ион является реакция разложения карбонатов с помощью разбавленных минеральных кислот.



ОПЫТ 8. В пробирку поместите 5 капель раствора натрия карбоната и прилейте 2 капли раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Приведите уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

РЕАКЦИИ АЦЕТАТ-ИОНА (CH_3COO^-)

Железо (III) хлорид FeCl_3 образует с раствором соли уксусной кислоты растворимую соль железа (III) ацетата чайно-красного цвета:



ОПЫТ 9. К 5 каплям раствора натрия ацетата прибавьте равный объем раствора железа (III) хлорида. Что наблюдается?

Ионы р-элементов V группы РЕАКЦИЯ НИТРАТ-ИОНОВ (NO_3^-)

Раствор дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте образует с нитрат-ионами интенсивно-синее окрашивание, вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

ОПЫТ 10. На предметное стекло или в пробирку поместите 3 капли дифениламина в концентрированной серной кислоте и 2 капли раствора нитрата. Растворы смешайте стеклянной палочкой. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ (NO_2^-)

1. Разбавленные кислоты вытесняют из нитритов азотистую кислоту, которая разлагается при этом на воду и оксиды азота:



Составьте электронный баланс или ОВ полуреакции данного превращения.

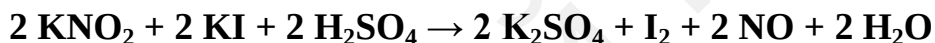
ОПЫТ 11. К 4–5 каплям раствора натрия нитрита прибавьте 8–10 капель серной кислоты. Что наблюдается?

2. Калий перманганат KMnO_4 в присутствии разбавленной серной кислоты взаимодействует с солями азотистой кислоты:



ОПЫТ 12. К 4–5 каплям раствора калий нитрита прилейте 5–6 капель серной кислоты. К раствору добавьте по каплям раствор KMnO_4 . Что наблюдаете? Составьте полуреакции для данного процесса.

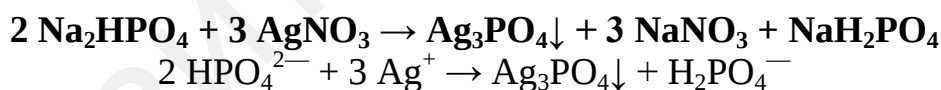
3. Калий иодид в присутствии серной кислоты взаимодействует с солями азотистой кислоты с образованием молекулярного йода:



ОПЫТ 13. К 4–5 каплям раствора калий нитрита прилейте 5–6 капель серной кислоты. К раствору добавьте по каплям раствор KI . Что наблюдаете? Составьте полуреакции для данного процесса.

РЕАКЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ (PO_4^{3-})

Раствор серебро нитрата AgNO_3 образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок серебро (I) фосфата, растворимый в азотной кислоте:



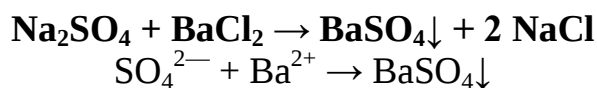
Напишите уравнение реакции в молекулярно-ионной форме.

ОПЫТ 14. В пробирку поместите 4–5 капель раствора натрия гидроортофосфата и добавьте 5–7 капель раствора серебро (I) нитрата. Что наблюдаете?

Ионы р-элементов VI группы

РЕАКЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ (SO_4^{2-})

Раствор барий хлорида BaCl_2 осаждает сульфат-ионы в виде белого мелкокристаллического осадка:



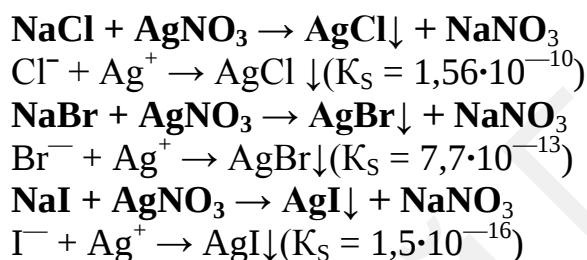
Напишите уравнение реакции в молекулярно-ионной форме.

ОПЫТ 15. Поместите в пробирку 2–3 капли раствора Na_2SO_4 и добавьте 2–3 капли раствора BaCl_2 . При выполнении опыта обратите внимание на цвет выпадающего осадка. Проверьте, будет ли выпавший осадок BaSO_4 растворяться в растворах сильных кислот. Для этого добавьте в пробирку с осадком 3–4 капли раствора 2 н. HCl . Объясните, почему барий сульфат нерастворим в растворе HCl и каким образом это свойство BaSO_4 используется в клинических исследованиях?

Ионы p-элементов VII группы

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ (Cl^- , Br^- , I^-)

Действие серебра (I) нитрата на галогенид — ионы. Серебро (I) нитрата образует осадки со всеми галогенид — ионами:



ОПЫТ 16. Внесите в три пробирки по 5–6 капель растворов солей, содержащих Cl^- , Br^- , I^- и 2–3 капли раствора AgNO_3 . Отметьте цвет выпавших осадков. Сравните значение констант растворимости (K_s) выпавших осадков и сделайте вывод о том, какой из галогенидов является наиболее растворимым, а какой — наименее.

Отношение галогенидных соединений серебра к раствору аммиака широко используется для обнаружения галогенид-ионов в их растворах.

ОПЫТ 17. В пробирки с осадками AgCl , AgBr и AgI добавьте избыток раствора аммиака. Что наблюдается? Объясните, почему осадок серебра (I) хлорида хорошо растворяется в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката:



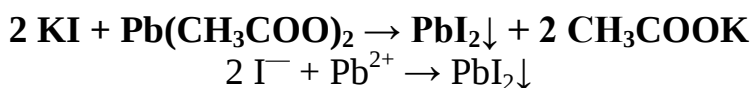
серебро (I) бромид растворяется в аммиаке в незначительной степени:



а серебро (I) иодид практически не растворяется, даже при большом избытке NH_4OH .

РЕАКЦИИ ИОДИД-ИОНОВ (I^-)

Одной из наиболее чувствительных реакций на иодид-ион является реакция с растворимой солью свинца:



Чаще эта реакция рассматривается как специфическая на катион свинца (II), позволяющая «открывать» его в присутствии катионов всех остальных катионов.

ОПЫТ 18. В пробирку внести 5–6 капель раствора KI и 2–3 капли раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Что наблюдается?

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Химия p-элементов

К p-блоку относятся элементы с общей электронной формулой ns^2np^x , где $x = 1-6$. Они расположены в III A – VIII A группах. Элементы каждой подгруппы являются электронными аналогами:

- халькогены (VI A группа);
- галогены (VII A группа);
- инертные газы (VIII A группа);
- элементы подгрупп бора, углерода и азота.

Диагональ В–Ат условно делит p-элементы на металлы (под диагональю) и неметаллы (над диагональю). В подгруппах сверху вниз металлические свойства p-элементов усиливаются, а неметаллические ослабевают. Об этом свидетельствует уменьшение энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности. В периодах слева направо усиливаются неметаллические свойства и ослабевают металлические. Наиболее активными неметаллами являются галогены и халькогены.

К важнейшим соединениям p-элементов относятся:

1) оксиды:

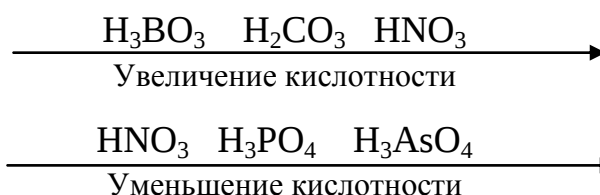
- а) кислотные (например, SO_3 , Cl_2O_7);
- б) амфотерные (например, SnO , Al_2O_3);
- в) основные (Bi_2O_3).

Кроме того, неметаллы p-блока образуют несолеобразующие оксиды, имеющие высокую физиологическую активность. К ним относятся N_2O , NO , CO и SiO .

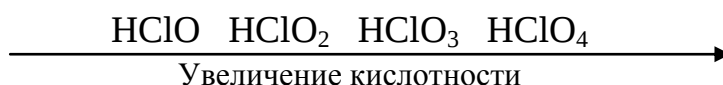
2) гидроксиды:

- а) кислотные (например, H_2SO_4 , HClO_4);
- б) амфотерные (например, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$);
- в) основные ($\text{Bi}(\text{OH})_3$).

С увеличением металличности атомов усиливается основность оксидов и гидроксидов, а с увеличением неметалличности атомов возрастает кислотность указанных соединений:



Подобно d-элементам, p-элементы характеризуются многообразием степеней окисления атомов в их соединениях. С увеличением степени окисления атомов возрастает кислотность оксидов и гидроксидов элементов p-блока:

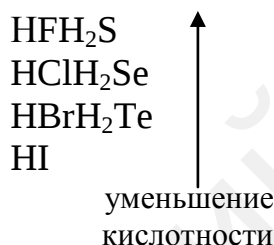


3) гидриды p-металлов, например $(\text{AlH}_3)_n$, SnH_2 , — это твердые кристаллические вещества, разлагаемые водой и кислотами. *Водородные соединения* p-неметаллов — это газы, растворяющиеся в воде с образованием:

- а) бескислородных кислот (HCl , H_2S и др.);
- б) оснований (NH_3 , PH_3 , AsH_3).

Кроме того, неметаллы IV A группы углерод и кремний образуют водородные соединения метан (CH_4) и силан (SiH_4), не растворяющиеся в воде и не взаимодействующие с ней.

В подгруппах сила бескислородных кислот уменьшается с ростом активности соответствующих неметаллов:



Важнейшими биогенными элементами p-блока являются неметаллы-органогены углерод, кислород, азот, фосфор и сера. Они, а также хлор, содержатся в организме человека в макроколичествах.

Ковалентная связь (КС) — самый распространенный тип химической связи. В органических соединениях практически все связи являются ковалентными. Существует два квантово-механических подхода к описанию КС: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Оба метода разработаны в 30-е гг. XX в. и имеют свои достоинства и недостатки.

Основные положения метода молекулярных орбиталей ММО

1. В образовании ковалентной связи участвуют все электроны в атоме.
2. Электроны в молекулах занимают молекулярные орбитали (МО) подобно тому, как в атомах они занимают атомные орбитали (АО).
3. Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с принципом минимальной энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

Молекулярные орбитали есть результат сложения или вычитания волновых функций атомных орбиталей взаимодействующих атомов. При сложении АО образуется **связывающая МО** энергия, которой меньше энергии исходных атомных орбиталей. При вычитании АО образуется **разрыхляющая МО**, энергия которой больше энергии исходных атомных орбиталей (рисунок 10).

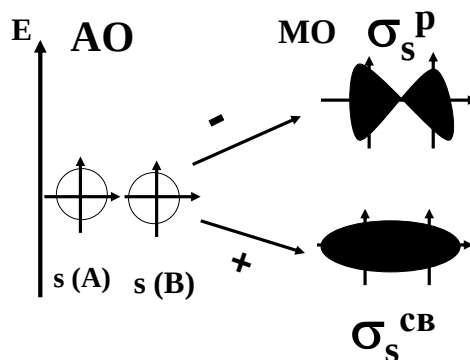


Рисунок 10 — Образование связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей в результате сложения и вычитания 1s атомных орбиталей

Прочность двухатомных молекул определяется кратностью связи, которая рассчитывается по уравнению:

$$n = \frac{N - N'}{2},$$

где N — число электронов на связывающих орбиталях;

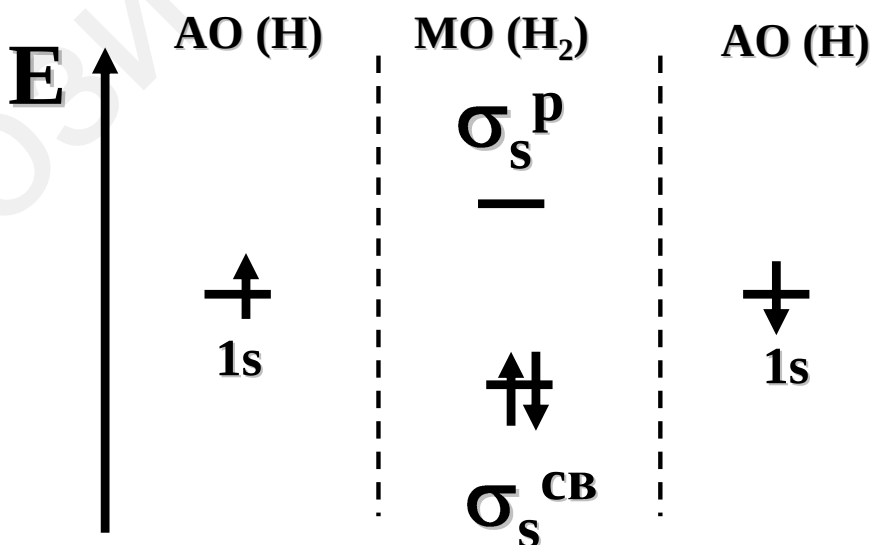
N' — число электронов на разрыхляющих орбиталях.

Молекула не образуется, если $n = 0$.

Метод МО позволяет определить магнитные свойства молекул. **Парамагнитные молекулы** — это молекулы, генерирующие электромагнитное поле. Они содержат неспаренные электроны на МО. **Диамагнитные молекулы** — это молекулы, не генерирующие собственное электромагнитное поле. Они не содержат неспаренных электронов на МО.

Для описания молекул используются энергетические диаграммы.

Энергетическая диаграмма молекулы H_2



Молекула H_2 диамагнитна, так как не содержит неспаренных электронов на МО. Кратность связи равна единице:

$$n = \frac{2-0}{2} = 1$$

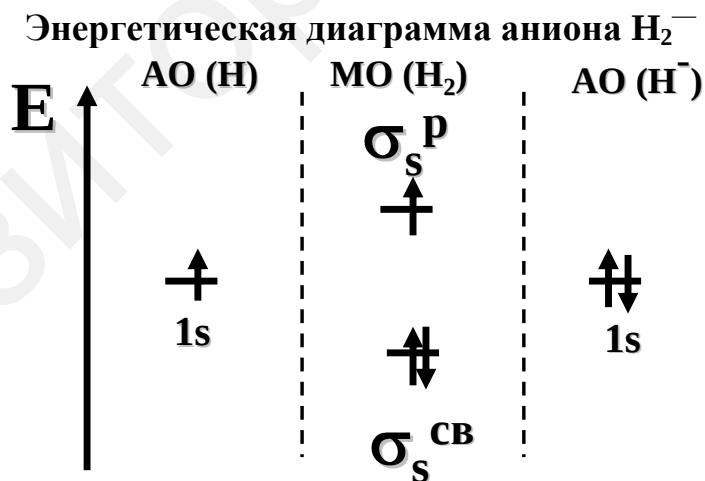
Образование данного молекулярного иона можно представить как результат взаимодействия атома водорода и его катиона ($H + H^+$).



Катион H_2^+ парамагнитен, так как содержит неспаренный электрон на МО. Кратность связи равна $1/2$:

$$n = \frac{1-0}{2} = 1/2$$

Образование следующего иона можно представить как результат взаимодействия атома водорода и гидрид-иона ($H + H^-$).



Анион парамагнитен, так как содержит неспаренный электрон на МО. Кратность связи равна $1/2$:

$$n = \frac{2-1}{2} = 1/2$$

В образовании молекул, состоящих из атомов 2-го периода, участвуют молекулярные орбитали, полученные путем сложения и вычитания атомных орбиталей р-подуровня (рисунок 11).

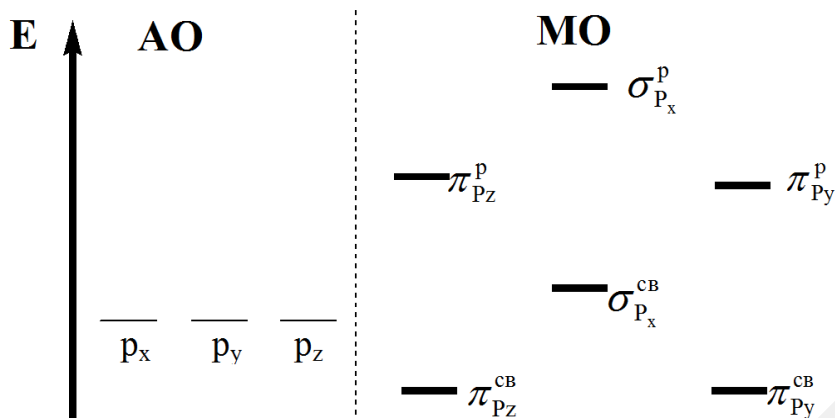


Рисунок 11 — Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей в результате сложения и вычитания p_x , p_y и p_z атомных орбиталей

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Положение р-элементов, образующих анионы и катионы, в периодической системе Д. И. Менделеева.

6.2. Электронные и электронно-структурные формулы строения нейтральных атомов и ионов р-элементов.

6.3. Валентность и степень окисления р-элементов, образующих анионы и катионы.

6.4. Закономерность изменения атомных, ионных радиусов и относительной электроотрицательности атомов р-элементов, образующих анионы и катионы.

6.5. Химические свойства р-элементов (кислотно-основные, амфотерные, окислительно-восстановительные, способность к комплексообразованию и гидролизу).

6.6. Важнейшие соединения р-элементов (оксиды, гидроксиды, соли) и их свойства.

6.7. Биологическая роль ионов р-элементов в организме человека. Применение соединений р-элементов в медицине.

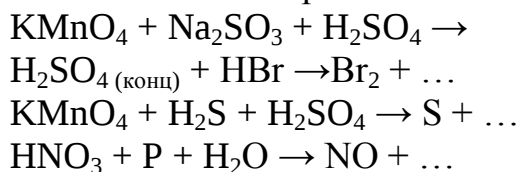
6.8. Аналитические реакции на анионы и катионы р-элементов.

6.9. Какие анионы проявляют свойства окислителей? Каким анионам присущи восстановительные свойства?

6.10. Назовите лекарственные средства на основе р-элементов и их биологическое действие на организм.

Упражнение 1.

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, составив электронный или ионно-электронный баланс:



Упражнение 2.

Запишите уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах и перечислите все возможные продукты при пропускании оксида углерода (IV):

- а) через раствор барий гидроксида,
- б) через суспензию кальций гидроксида.

Упражнение 3.

В четыре пробирки, содержащие, соответственно, разбавленную серную кислоту, очень разбавленную азотную кислоту, концентрированный раствор аммоний хлорида и концентрированный раствор щелочи, вносят немного порошкообразного алюминия. Укажите, в каких пробирках будет происходить реакция:

- а) с выделением осадка;
- б) с выделением газа;
- в) с образованием алюминийсодержащих катионов;
- г) с образованием алюминийсодержащих анионов;
- д) с образованием алюминийсодержащих молекул?

Упражнение 4.

Висмут растворяется в разбавленной азотной кислоте, но не растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах. Какой вывод можно сделать о положении висмута в ряду напряжений? Напишите уравнение реакции взаимодействия висмута с разбавленной азотной кислотой.

Упражнение 5.

Дайте определение понятию амфотерность. Приведите уравнения реакций, доказывающие амфотерность следующих элементов: Al, Pb, Sn, Bi, Sb. Назовите анионы, в состав которых входят атомы этих элементов.

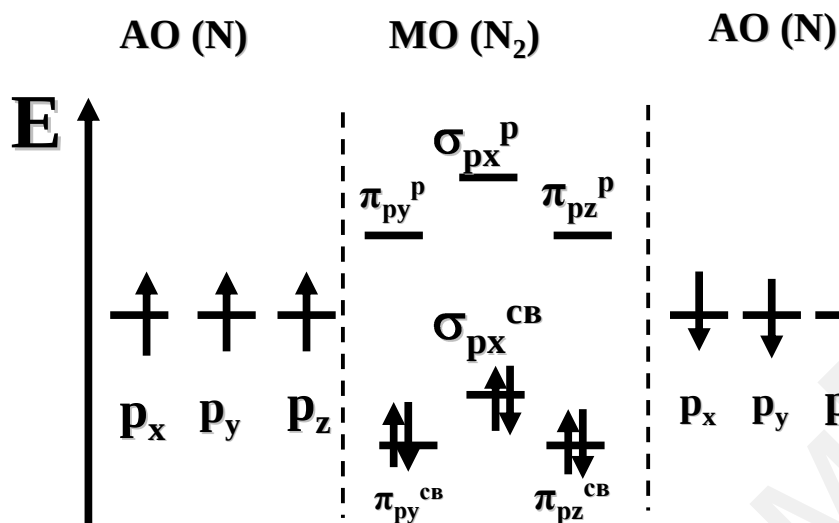
ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ УПРАЖНЕНИЙ

Пример 1: Составьте энергетическую диаграмму молекулы азота N_2 . Объясните магнитные свойства данной молекулы. Какова кратность химической связи в молекуле N_2 ?

Решение:

Запишем электронную конфигурацию атома азота: $N 1s^2 2s^2 2p^3$. Из электронной конфигурации видно, что наиболее значащими электронами для ММО являются электроны 2р-подуровня. Поэтому составим энергетическую диаграмму для 2р-подуровня. При этом следует помнить, что p_x орбиталь образует σ -связь, а p_y и p_z орбитали образуют π -связи. Энергия σ -связи всегда выше энергии π -связи.

Энергетическая диаграмма молекулы N₂



Молекула N₂ диамагнитна, так как не содержит неспаренных электронов на МО. Кратность связи равна трем:

$$n = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2006. — С. 305–390.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие для мед. вузов / Е. В. Барковский; под ред. Е. В. Барковского. — Минск, 1997. — С. 27–33, 71–79.

Дополнительная:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. — Л.: Химия, 1988. — С. 338–434.
2. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 293–450.
3. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 306–318.

ТЕМА 14

d-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Сформировать системные знания об особенностях строения атомов d-элементов во взаимосвязи с их физическими и химическими свойствами; ознакомить студентов с биологической ролью d-элементов и применением их соединений в медицине. Познакомить студентов с методикой проведения качественных реакций, выполняемых для обнаружения катионов d-элементов в водных растворах.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Для поддержания жизнедеятельности организма нужны не только белки, жиры, углеводы, витамины и аминокислоты, но и определенный набор микроэлементов. Из d-элементов важную роль в организме играют железо, кобальт, марганец, медь, цинк и молибден. В настоящее время установлена тесная связь между микроэлементами и ферментами, витаминами, гормонами, нуклеиновыми кислотами. Минеральные вещества либо повышают, либо понижают активность ферментов, влияют на обмен веществ и функции желез. Избыток или недостаток некоторых d-элементов в организме человека является причиной возникновения патологических состояний. Соединения d-элементов широко используются в качестве лекарственных препаратов. В избыточных концентрациях они ядовиты.

Данная тема позволяет выявить взаимосвязь между химическими свойствами d-элементов и их биологическими функциями в живых системах, что, в свою очередь, является теоретической базой для изучения биохимии, фармакологии и некоторых клинических дисциплин.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о d-элементах, их электронные формулы;
- б) описание элемента, исходя из его положения в ПС;
- в) важнейшие соединения d-элементов (оксиды, гидроксиды, соли);
- г) химические свойства d-элементов и их соединений;
- д) строение комплексных соединений (метод валентных связей и теория кристаллического поля).

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- строение атомов и ионов d-элементов, их физико-химические характеристики;
- положение d-элементов в ПС, закономерности изменения их свойств в группах и периодах (изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности);

- строение и свойства важнейших соединений d-элементов: гидридов, оксидов, гидроксидов и солей;
- строение комплексных соединений d-элементов;
- химические свойства d-элементов и их важнейших соединений: окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования, реакции гидролиза солей;
- топографию и биогенные функции биометаллов в организме человека;
- некоторые лекарственные препараты, содержащие d-элементы.

2) уметь:

- составлять электронные формулы атомов и катионов d-элементов;
- находить в справочнике физико-химические характеристики атомов d-элементов и с их помощью проводить сравнение свойств;
- составлять уравнения ОВР с участием d-элементов методом полуреакций и определять их направление, пользуясь таблицей стандартных ОВ потенциалов;
- составлять уравнения гидролиза солей d-элементов и, пользуясь справочными данными, рассчитывать константы гидролиза;
- составлять уравнения реакций комплексообразования с участием катионов d-элементов, а также уметь дать оценку их термодинамической устойчивости с помощью констант нестойкости;
- составлять уравнения химико-аналитических реакций катионов d-элементов: Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и описывать их аналитические эффекты;
- составлять описание биометаллов (Cu, Fe, Zn, Mn, Mo, Co) по предложенной схеме;
- выполнять качественные (аналитические) реакции на катионы d-элементов: Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания о топографии и химии биогенных элементов необходимы студентам-медикам при изучении биохимии, нормальной и патологической физиологии, а также фармакологии и блока клинических дисциплин.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1 Положение d-элементов в ПС. Электронное строение атомов и катионов d-элементов. Физико-химические характеристики атомов d-элементов (атомные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону и относительная электроотрицательность) и закономерности их изменения в группах и периодах. Эффект d-сжатия.

3.2 Химические свойства d-элементов и их важнейших соединений (оксидов, гидроксидов и солей).

3.3 Строение комплексных соединений d-элементов с позиций метода ВС и теории кристаллического поля.

3.4 Химико-аналитические свойства катионов d-элементов.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Химико-аналитические свойства ионов d-элементов

Катионы элементов I В группы

К d-элементам IB группы относятся Cu, Ag, Au. Электронную конфигурацию атомов этих элементов можно представить формулой:

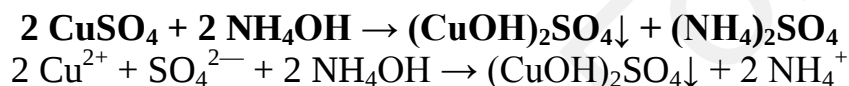
$$ns^1 (n-1)d^{10},$$

где n — номер периода, в котором находится данный элемент.

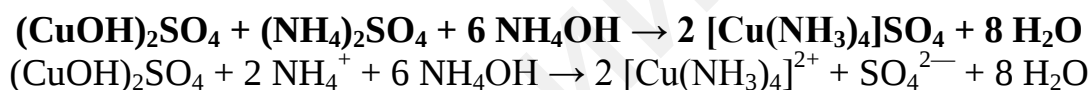
Элементы подгруппы меди проявляют степени окисления +1, +2, +3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2, для серебра +1, а для золота +3.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ МЕДИ (Cu^{2+})

Аммоний гидроксид NH_4OH , взятый в небольших количествах, образует с растворами солей Cu^{2+} (имеет голубую окраску) осадок основной соли медь (II) гидроксосульфата $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ голубовато-зеленоватого цвета:



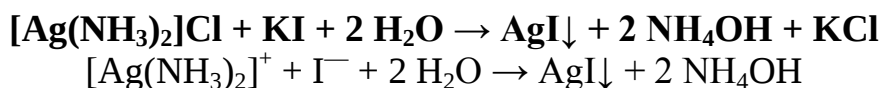
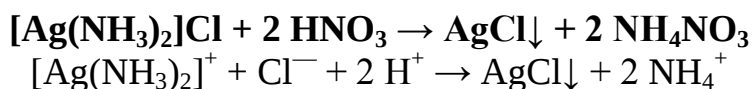
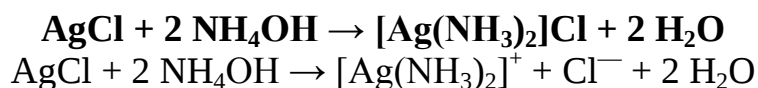
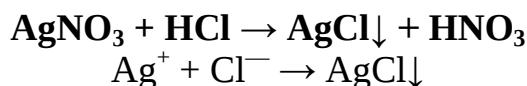
Осадок легко растворяется в избытке NH_4OH с образованием комплексного катиона тетраамминмедь (II) интенсивно-синего цвета:



ОПЫТ 1. Поместите в пробирку 3–5 капель раствора соли Cu^{2+} и прибавьте несколько капель раствора разбавленного NH_4OH до появления голубого осадка. Растворите осадок в избытке NH_4OH . Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ СЕРЕБРА (Ag^+)

Соляная кислота и растворы ее солей образуют с растворами солей серебра практически нерастворимый в воде белый творожистый осадок серебра хлорида AgCl , который хорошо растворяется в избытке раствора NH_4OH . При этом образуется растворимая в воде комплексная соль диамминсеребро (I) хлорид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При действии азотной кислоты или раствора калий иодида комплексный ион разрушается, и серебро хлорид выпадает в осадок. Эти свойства солей серебра используются для обнаружения катиона Ag^+ :



ОПЫТ 2. В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли серебра и прибавьте 2–3 капли раствора HCl. Прозрачную жидкость слейте с осадка и растворите его в растворе аммиака. Разделите полученный раствор на две порции. К первой прибавьте раствор HNO₃, а ко второй — раствор KI. Что наблюдается?

Катионы d-элементов II В группы

К d-элементам II Б группы относятся Zn, Cd и Hg. Электронную конфигурацию атомов этих элементов можно представить формулой:

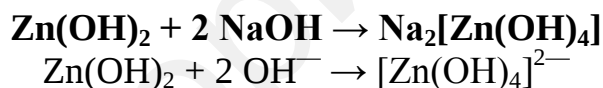
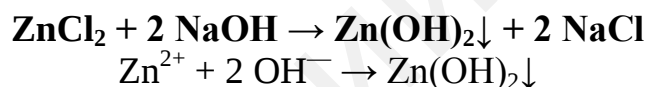
$$ns^2 (n-1)d^{10},$$

где n — номер периода, в котором находится данный элемент.

Элементы Zn, Cd имеют степень окисления +2, а Hg проявляет в своих соединениях степени окисления +1 и +2.

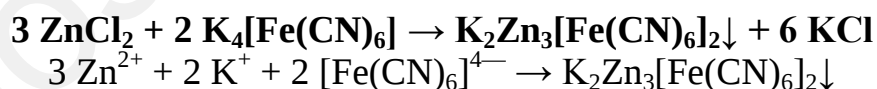
РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЦИНКА (Zn²⁺)

1. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) осаждают из водных растворов солей цинка осадок Zn(OH)₂ белого цвета, проявляющий амфотерные свойства. В избытке щелочи осадок растворяется с образованием бесцветного раствора комплексной соли натрия тетрагидроксоцинката Na₂[Zn(OH)₄]:



ОПЫТ 3. В пробирку поместите 3-5 капель раствора соли цинка и добавьте 1-2 капли раствора NaOH до образования осадка. Испытайте растворимость осадка в HCl и в избытке NaOH. Что наблюдается?

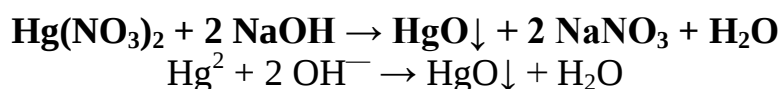
2. Калий гексацианоферрат (II) образует с растворами солей цинка белый осадок калий-цинк гексацианоферрата (II) K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂:



ОПЫТ 4. В пробирку поместите 3-5 капель раствора соли цинка и добавьте 2-3 капли раствора соли K₄[Fe(CN)₆]. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ РТУТИ (Hg²⁺)

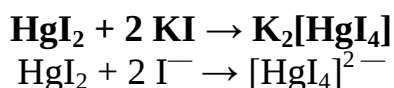
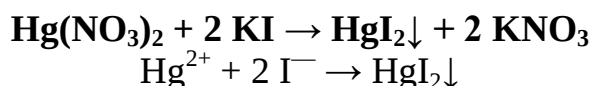
1. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) осаждают из водных растворов солей ртути (II) желтый осадок оксида HgO, так как ртуть (II) гидроксид Hg(OH)₂ неустойчив:



ОПЫТ 5. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли ртути (II) (соли Hg^{2+} остро токсичны!) и добавьте 2–3 капли раствора NaOH . Что наблюдается?

2. Раствор калий иодида KI образует с растворами солей ртути (II) ярко-красный осадок ртуть (II) иодида HgI_2 , растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного иона тетраиодомеркурата (II) $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

ОПЫТ 6. К 4–5 каплям раствора соли ртути (II) прибавьте сначала 1–2 капли раствора соли KI , а затем избыток его. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции:

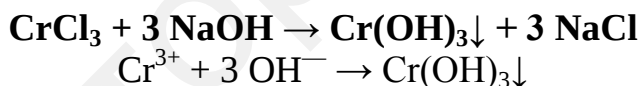


Катионы d-элементов VI В группы

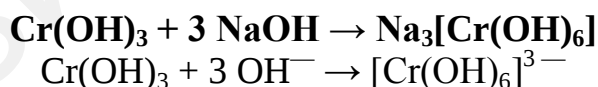
К d-элементам VI В группы относятся Cr , Mo и W . Электронную конфигурацию атомов Cr , Mo можно представить формулой: $ns^1 (n-1)d^5$, а электронную конфигурацию W описывает формула $6s^1 5d^4$. Элементы Cr , Mo и W имеют в своих соединениях степени окисления +2, +3 и +6.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ХРОМА (Cr^{3+})

1. Гидроксиды щелочных металлов (NaOH , KOH) осаждают из растворов солей хрома (III) (сине-зеленый цвет) хром (III) гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого цвета, обладающий амфотерными свойствами:

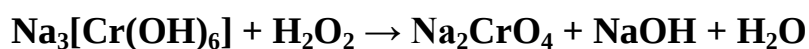


Избыток NaOH растворяет осадок с образованием изумрудно-зеленого раствора комплексной соли натрия гексагидроксохромата (III):



ОПЫТ 7. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли хрома (III) и 1–2 капли 2 н. раствора натрия гидроксида. Полученный осадок разделите на две части, и испытайте растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в кислоте HCl и в избытке раствора NaOH . Что наблюдается?

2. Водородопероксид H_2O_2 в щелочной среде окисляет ионы Cr^{3+} в хромат-ионы CrO_4^{2-} желтого цвета:



ОПЫТ 8. В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли хрома (III), прибавьте столько же капель 2 н. раствора NaOH до образования осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а затем избыток NaOH . К изумрудно-зеленому раствору образо-

вавшегося $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ прибавьте 3–5 капель 3 %-ного раствора H_2O_2 до образования раствора желтого цвета. Расставить коэффициенты в уравнении реакции, используя метод ионно-электронных схем.

Катионы d-элементов VII В группы

К d-элементам VIIБ группы относятся Mn, Tc, Re. Электронную конфигурацию атомов этих элементов можно представить формулой:

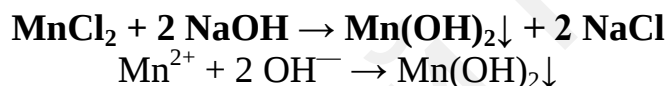
$$ns^2 (n-1)d^5,$$

где n — номер периода, в котором находится данный элемент.

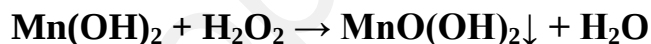
Элементы подгруппы марганца проявляют в своих соединениях устойчивые степени окисления +2, +3, +4, +6 и +7.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ МАРГАНЦА (Mn^{2+})

1. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) образуют с растворами солей марганца (II) (растворы солей Mn^{2+} имеют бледно-розовый цвет) белый осадок марганец (II) гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, но нерастворимый в щелочах:

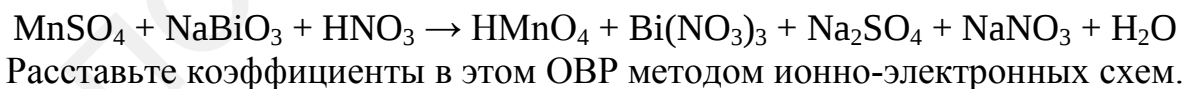


Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха постепенно окисляется до бурого марганец (IV) оксида-гидроксида $\text{MnO}(\text{OH})_2$, который так же легко образуется при окислении растворов Mn^{2+} водородопероксидом H_2O_2 :



ОПЫТ 9. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли марганца и прибавьте несколько капель раствора NaOH до появления белого осадка. Затем прибавьте к осадку 3–5 капель 3 %-ного раствора H_2O_2 . Перемешайте содержимое пробирки. Что наблюдается?

2. Реакция с натрий висмутатом NaBiO_3 . Катионы Mn^{2+} окисляются в кислой среде до анионов MnO_4^- розового цвета:



ОПЫТ 10. В пробирку поместите 1 мл 2 н. HNO_3 , а затем добавьте 1–2 капли раствора соли марганца (II). Перемешайте приготовленный раствор и добавьте немного порошка NaBiO_3 . Что наблюдается?

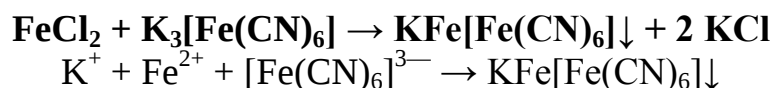
Катионы d-элементов VIII В группы

d-Элементы VIII Б группы Fe, Co и Ni являются элементами триады железа. Не являясь электронными аналогами, эти элементы и их соединения имеют сходные физические, химические и биологические свойства, что обусловлено близкими значениями атомных радиусов.

Элементы триады железа проявляют в своих соединениях устойчивые степени окисления +2, +3 и +6.

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (Fe^{2+})

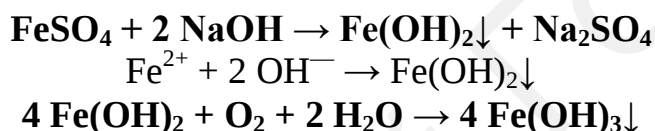
1. Калий гексацианоферрат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окисляет Fe^{2+} в Fe^{3+} :



Соединение $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (калий железо (III) гексацианоферрат (II)) носит тривиальное название турнбулевой сини.

ОПЫТ 11. В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли железа (II) и добавьте 2–3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдается?

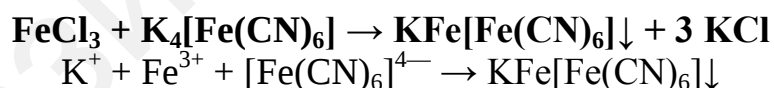
2. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) осаждают из растворов солей железа (II) осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который на воздухе частично окисляется, приобретая грязно-зеленоватый цвет, переходящий в бурый:



ОПЫТ 12. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли железа (II) и добавьте 3–5 капель раствора щелочи. Испытайте растворимость полученного осадка в кислоте HCl и в избытке щелочи. Что наблюдается?

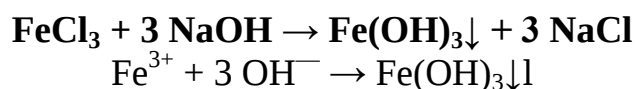
РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (Fe^{3+})

1. Калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с растворами солей железа (III) (имеют желтую окраску) темно-синий осадок калий-железо (III) гексацианоферрата (II) (берлинскую лазурь), который по данным рентгеноструктурного анализа идентичен турнбулевой сини:



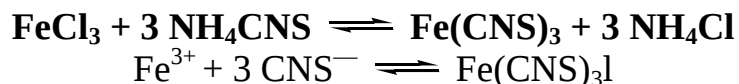
ОПЫТ 13. В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли FeCl_3 и добавьте 2–3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдается?

2. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) образуют с растворами солей железа (III) бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в очень малой степени обладающего амфотерными свойствами:



ОПЫТ 14. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли FeCl_3 и добавьте 3–5 капель раствора щелочи. Что наблюдается? Испытайте растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в кислоте и в избытке щелочи.

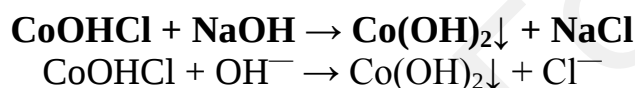
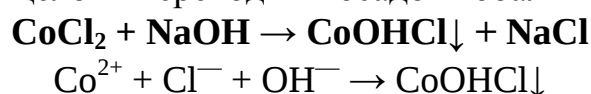
3. Раствор аммоний роданида NH_4CNS образует с солями железа (II) раствор кроваво-красного цвета:



ОПЫТ 15. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли FeCl_3 и добавьте 3–5 капель раствора аммоний роданида NH_4CNS . Что наблюдается?

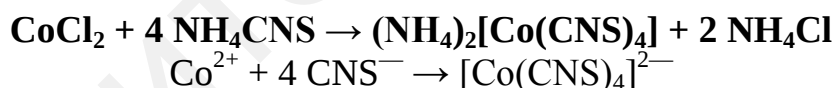
РЕАКЦИИ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА (Co^{2+})

1. Растворы щелочей (NaOH , KOH) образуют с растворами солей кобальта (II) (имеют розовую окраску) синий осадок основной соли CoOHCl , который в избытке щелочи переходит в осадок кобальт (II) гидроксида:



ОПЫТ 16. В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли кобальта (II) и прибавьте 1 каплю раствора NaOH , а затем избыток щелочи. Что наблюдается?

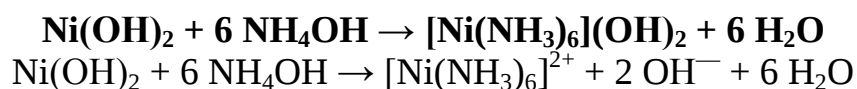
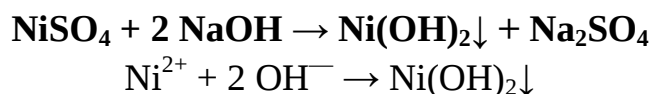
2. Аммоний роданид NH_4CNS образует с катионом Co^{2+} комплексную соль — аммоний тетрароданокобальтат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Ион $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ неустойчив и легко распадается в водных растворах, но если к раствору прибавить спирт (или смесь его с эфиром) и взболтать, то комплексное соединение переходит в смесь растворителей и окрашивает слой в синий цвет:



ОПЫТ 17. В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли кобальта (II), добавьте 8–10 капель насыщенного раствора NH_4CNS и 5–6 капель смеси эфира с амиловым спиртом. Взболтайте содержимое пробирки. Что наблюдается?

РЕАКЦИИ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (Ni^{2+})

1. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) образуют с растворами солей никеля (II) (имеют зеленую окраску) зеленый осадок никеля (II) гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке раствора аммиака с образованием соли комплексного катиона гексаамминникель (II) синего цвета:



ОПЫТ 18. Поместите в пробирку 3–5 капель раствора соли никеля и прибавьте 1–2 капли раствора NaOH. Что наблюдается? К образовавшемуся осадку добавьте избыток раствора аммиака. Что наблюдается?

ФОРМА ОТЧЕТА:

Представьте описание качественных реакций катионов металлов d-элементов, которое должно включать:

- уравнение реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакции;
- результаты наблюдения (цвет осадка, окраска раствора).

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Химия d-элементов

Элементами d-блока (или переходными элементами) называются элементы, атомы которых имеют электронную конфигурацию $ns^2(n-1)d^x$, где $x = 1-10$. Исключение составляют Ag, Cu, Au, Cr, Pt, Nb, Ru, Rh и некоторые другие элементы, для которых строение валентного слоя описывается формулой $ns^1(n-1)d^x$, где x принимает значения 5 или 10. Это явление называется **электронным проскоком**. Появление электронного проскока объясняется повышенной стабильностью d-подуровней: а) полностью заполненных электронами (d^{10}), б) заполненных на половину (d^5).

Элементы d-блока расположены в побочных подгруппах I Б – VIII Б. Они являются металлами средней и низкой активности, уступая по активности металлам s- и p-блоков. Особенностью d-элементов является отсутствие монотонности в изменении их свойств как в подгруппах сверху вниз, так и в периодах слева направо. Причиной этого явления является эффект **d-сжатия** (рисунок 12).

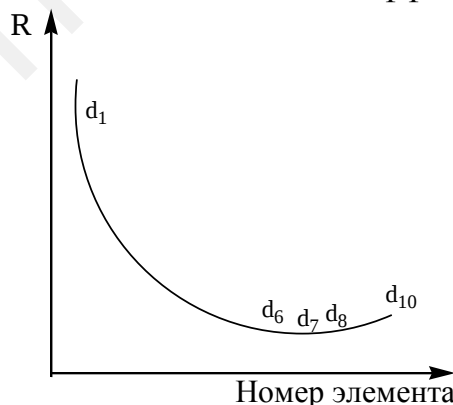


Рисунок 12 — Зависимость атомных радиусов d-элементов от их порядкового номера в периоде

Эффект **d-сжатия** вызван проникновением внешних d-электронов к ядру и приводящий к уменьшению атомного радиуса. Сильнее всего эффект d-сжатия проявляется у d^1 , d^2 и d^3 — элементов, он практически отсутствует у d^9 и d^{10} — элементов.

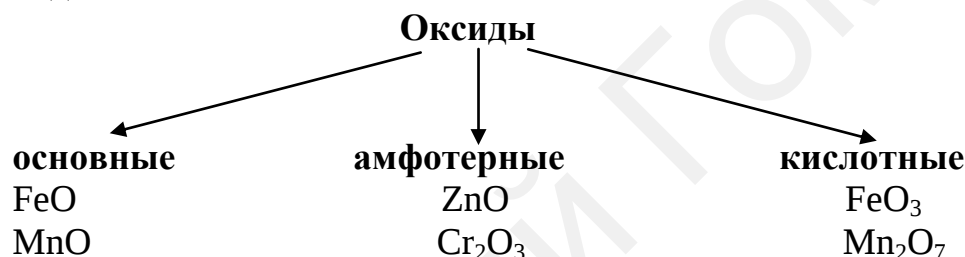
Наличие эффекта d-сжатия является причиной появления триад d-элементов, относящихся к VIII Б группе. Триада железа включает Fe, Co, Ni, а триады платиновых металлов состоят из Ru, Rh, Pd, и Os, Ir, Pt. Элементы триад, не являясь электронными аналогами, имеют сходные физико-химические и биологические свойства из-за близкого значения атомных радиусов.

Триада железа

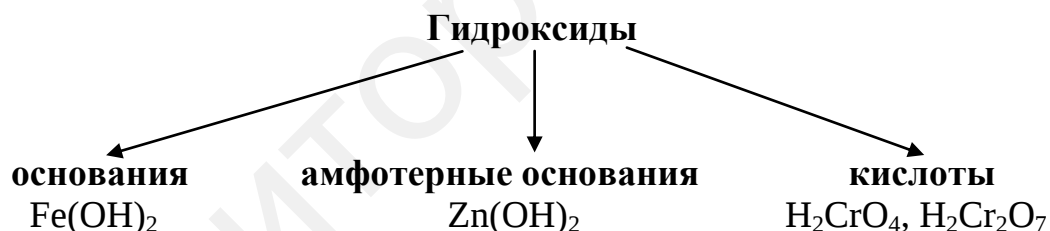
	Fe d ⁶	Co d ⁷	Ni d ⁸
R, нм	0,123	0,118	0,114
ОЭО	1,64	1,79	1,75

К важнейшим соединениям d-элементов относятся оксиды:

а) оксиды:



б) гидроксиды:



в) гидриды: большинство d-элементов образуют гидриды переменного состава ($\text{TiH}_{1,7}$; $\text{TiH}_{0,9}$), а платиновые металлы образуют с водородом твердые растворы.

Для большинства d-элементов характерно многообразие степеней окисления атомов (таблица 24) в соединениях. В таблице 24 выделены степени окисления для наиболее устойчивых соединений.

С ростом степени окисления: а) увеличивается кислотность оксидов и гидроксидов, б) возрастают окислительные свойства атомов и их соединений.

d-элементы являются лучшими комплексообразователями, так как для них характерны маленькие ионные радиусы и сравнительно высокие степени окисления. Самыми сильными комплексообразователями являются элементы триад. В биосистемах d-элементы присутствуют только в форме комплексных соединений с биолигандами.

Таблица 24 — Степени окисления d-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+4	+5	+6	+7	+6	+5	+4	+3	+2
	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+2	
	+2	+3	+4	+5	+4	+3	+2	+1	
	+1	+2	+3	+4	+3	+2	+1		
		+1	+2	+3	+2	+1			
			+1	+2	+1				

К биогенным элементам d-блока относятся Fe, Co, Mo, Cu, Zn, Mn. Они являются микроэлементами, выполняющими в организме многочисленные функции:

- активируют ферменты;
- входят в состав гормонов и витаминов;
- участвуют в процессах кроветворения и тканевого дыхания.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

Упражнение 1.

Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow$

Упражнение 2.

Напишите электронные формулы атомов железа, хрома, меди, серебра. Какие степени окисления проявляют они в соединениях?

Упражнение 3.

Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций гидролиза солей: железо (III) хлорида и цинк нитрата.

Упражнение 4.

Напишите уравнения реакции растворения медь (II) гидроксида в аммиаке и в соляной кислоте. Назовите полученные соединения.

Упражнение 5.

Напишите уравнение реакции растворения серебра в азотной кислоте. Какое значение в медицине имеет соль, образовавшаяся в результате реакции?

Упражнение 6.

Почему ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ является сильным окислителем? Приведите уравнение соответствующей реакции.

Упражнение 7.

Написать уравнения реакций, иллюстрирующих окислительные свойства перманганат иона в различных средах.

6. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2006. — С. 254–304.

Дополнительная:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. — Л.: Химия, 1988. — С. 551–563, 625–646.
2. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб.: Химия, 1994. — С. 508–549, 550–580.
3. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 626–650.

ТЕМА 15

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ. ХРОМАТОГРАФИЯ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Познакомить студентов с поверхностными процессами, протекающими на границе раздела двух фаз, обратив особое влияние на адсорбционные процессы и их биологическое значение. Студенты-медики должны получить представление об адсорбционной терапии (гемо-, лимфо-, плазмосорбции и энтеросорбции), а также о применении поверхностно-активных веществ в современной медицине.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Поверхностные явления и адсорбция имеют большое значение в медицине и биологии. Важнейшие биологические процессы: ферментативные реакции, синтез белка и др., протекают на поверхности раздела фаз. Поверхностно активные вещества (ПАВ), понижающие поверхностное натяжение жидкостей, играют важную роль в физиологических процессах. Например, соли желчных кислот, обладающие высокой поверхностной активностью, обеспечивают эмульгирование жиров и их всасывание. Адсорбция токсичных веществ на гемо- и энтеросорбентах лежит в основе адсорбционной терапии. Иммуносорбенты находят широкое применение при лечении микробных интоксикаций, газовой гангрены и столбняка.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

Понятие об адсорбции, адсорбентах и поверхностном натяжении жидкостей.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- понятие о свободной поверхностной энергии и поверхностном натяжении, а также о факторах, влияющих на них;
- понятие об адсорбции;
- виды адсорбции;
- теоретические основы адсорбции ПАВ на границе жидкость-газ и математическое описание данного процесса уравнениями Гиббса, Шишковского и Гиббса-Шишковского;
- природные и синтетические материалы, используемые в качестве твердых адсорбентов;
- теоретические основы молекулярной адсорбции на твердых адсорбентах и математическое описание данного процесса уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха;
- теоретические основы адсорбции электролитов на твердых адсорбентах, описываемые правилами Панета-Фаянса;

- теоретические основы ионообменной адсорбции и применение ионитов в медицине и технике;

- применение сорбентов в медицине. Гемо-, лимфо-, плазмо- и энтеросорбция как методы лечения некоторых заболеваний;

2) *уметь*:

- объяснить причину появления избыточной энергии молекул на границе раздела двух фаз по сравнению с молекулами в глубине фазы;

- объяснить особенности строения молекул ПАВ и их ориентацию на границе жидкость-газ, а также влияние длины углеводородного радикала на поверхностную активность;

- выполнять расчеты по уравнениям Гиббса, Шишковского, Гиббса-Шишковского, описывающие адсорбцию ПАВ на границе жидкость-газ;

- излагать основные положения теорий молекулярной адсорбции и выполнять расчеты по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха;

- описывать избирательную адсорбцию электролитов из растворов в соответствии с правилами Панета-Фаянса;

- описывать ионообменную адсорбцию, приводить схемы ионообменных процессов для катионов и анионов;

- измерять поверхностное натяжение жидкостей сталагмометрическим методом.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Теоретические основы знаний о физической химии поверхностных явлений и адсорбции необходимы студентам при изучении курсов фармакологии, клинической и лабораторной диагностики, гематологии, общей гигиены, экологии, реанимации и радиационной медицины.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении.

3.2. Адсорбция на границе жидкость-газ. Понятие о ПАВ. Уравнение Гиббса-Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.

3.3. Адсорбция на твердых адсорбентах. Влияние температуры на смещение адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Теории молекулярной адсорбции. Уравнение Фрейндлиха.

3.4. Адсорбция электролитов на твердых адсорбентах: избирательная и ионообменная адсорбция. Правило Панета-Фаянса.

3.5. Применение адсорбентов в медицине. Энтеросорбенты. Гемо-, плазмо- и лимфосорбция.

3.6. Хроматография. Роль хроматографии в медико-биологических исследованиях.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи поверхностно-активного вещества

В ходе работы необходимо определить поверхностное натяжение (σ) 0,1 М водных растворов следующих спиртов: C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$.

Одним из основных методов определения поверхностного натяжения жидкостей является *сталагмометрический метод*. Сталагмометр — это капиллярная трубка с расширением по середине высоты, заканчивающаяся толстостенным капилляром, благодаря которому жидкость вытекает из нее не струей, а по каплям. **Сталагмометрический** метод основан на измерении числа капель, образующихся при вытекании жидкости из вертикальной трубки. На рисунке 13 показана схема простейшего сталагмометра.



Рисунок 13 — Схема простейшего сталагмометра

Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в сравнении числа капель при истечении из сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением (например, воды). Поверхностное натяжение воды при 20 °С составляет $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем больше объем вытекающей капли. Таким образом, число капель обратно пропорционально поверхностному натяжению жидкости:

$$\frac{\sigma(H_2O)}{\sigma(спирта)} = \frac{n(спирта)}{n(H_2O)},$$

где $n(H_2O)$ и $n(спирта)$ — число капель воды и спирта, истекающих из объема сталагмометра, ограниченного метками А и С;

$\sigma(H_2O)$ и $\sigma(спирта)$ — поверхностное натяжение указанных жидкостей, соответственно.

Преобразовав приведенное уравнение, получаем

$$\sigma(спирта) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(спирта)}$$

Начните выполнение опыта с промывания сталагмометра водой. Подсчитайте число капель воды, вытекающих из выделенного объема, ограни-

ченного верхней и нижней метками на сталагмометре. Затем удалите оставшиеся капли воды из сталагмометра при помощи резиновой груши и заполните его раствором этилового спирта. Определите число вытекающих капель раствора C_2H_5OH и рассчитайте поверхностное натяжение данного раствора. Повторите опыт, последовательно заполняя сталагмометр растворами пропилового (C_3H_7OH), бутилового (C_4H_9OH) и амилового ($C_5H_{11}OH$) спиртов. Полученные результаты занесите в таблицу 25.

Таблица 25 — Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи спирта

ПАВ	C_M (спирта), моль/л	n, число капель спирта	σ , Н/м
H_2O			$72,75 \cdot 10^{-3}$
C_2H_5OH			
C_3H_7OH			
C_4H_9OH			
$C_5H_{11}OH$			

Начертите график (рисунок 14) зависимости поверхностного натяжения (σ) от числа атомов углерода в молекулах спиртов.

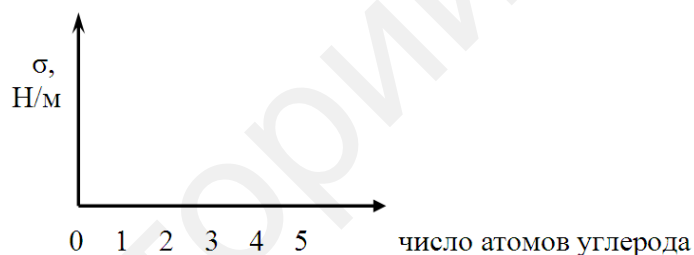


Рисунок 14 — Зависимость поверхностного натяжения (σ) от длины углеводородной цепи

На основании полученных данных сделайте вывод о влиянии длины гидрофобного радикала на поверхностную активность спиртов.

Лабораторная работа № 2

Определение зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активных веществ

Для выполнения данного опыта последовательно заполните сталагмометр растворами амилового спирта $C_5H_{11}OH$ со следующими молярными концентрациями: 0,01, 0,025, 0,05, 0,1 и 0,2 М, и определите число вытекающих капель. Рассчитайте поверхностное натяжение каждого раствора по формуле:

$$\sigma(\text{спирта}) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(\text{спирта})}$$

Полученные результаты занесите в таблицу 26.

Таблица 26 — Определение зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации спирта

C_M ($C_5H_{11}OH$), моль/л	n, число капель спирта	σ , Н/м
0,01		
0,025		
0,05		
0,1		
0,2		

Расчеты проводите по формуле:

$$\sigma(\text{спирта}) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O)}{n(\text{спирта})}.$$

Начертите график (рисунок 15) зависимости поверхностного натяжения (σ) от концентрации амилового спирта.

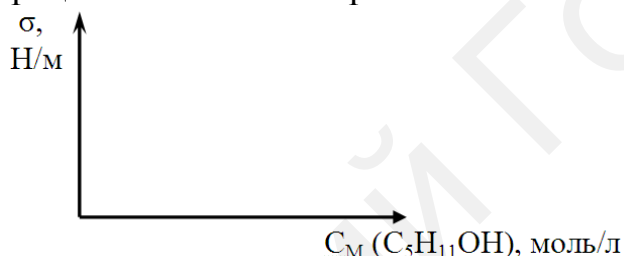


Рисунок 15 — Зависимость поверхностного натяжения (σ) от концентрации C_M амилового спирта

Сделайте вывод на основании полученных данных.

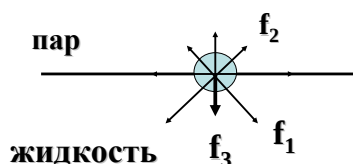
5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Тончайший мономолекулярный слой, расположенный на границе раздела двух фаз, накапливает огромный запас свободной поверхностной энергии (G_s). Поверхностное натяжение, адсорбция, адгезия и другие процессы, протекающие на границе раздела двух фаз, называются поверхностными явлениями. Они осуществляются самопроизвольно за счет свободной поверхностной энергии. Поверхностные явления играют важную роль в процессах дыхания, пищеварения и экскреции.

Энергетическое состояние молекул вещества в межфазном поверхностном слое и в глубине фазы различно. Рассмотрим состояние молекул в однокомпонентной двухфазной системе: вода — водяной пар. На молекулу воды, находящуюся в глубине фазы, действуют силы межмолекулярного взаимодействия (f_1), причем их равнодействующая равна нулю вследствие симметрии силового поля:



Молекула на границе раздела фаз в большей степени испытывает действие межмолекулярных сил со стороны жидкой фазы (f_1), чем со стороны газовой (f_2). Результирующий вектор силы (f_3) направлен внутрь жидкости:



Эта сила создает внутреннее (межмолекулярное) давление жидкости, которое для воды составляет $14\,000\text{ атм/см}^2$. Межмолекулярное давление — это причина того, что жидкости практически несжимаемы.

Вследствие некомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия поверхностный слой имеет избыточную свободную энергию (по сравнению с объемом жидкости):

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

где: S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 ;

σ — коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение — это поверхностная энергия единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

Поверхностное натяжение измеряется в Джоулях на квадратный метр (Дж/м^2 или Н/м).

Согласно второму закону термодинамики, система стремится уменьшать свободную энергию поверхности. В чистых жидкостях это осуществляется за счет сокращения площади поверхности (жидкость, на которую не действуют посторонние силы, всегда стремится принять форму шара и происходит соединение мелких капель в одну большую). В растворах уменьшение свободной поверхностной энергии осуществляется за счет перехода в поверхностный слой молекул вещества, поверхностное натяжение, которого меньше поверхностного натяжения растворителя. Увеличение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией его внутри раствора называется **адсорбцией**. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, накапливаются в поверхностном слое. Их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). К ним относятся органические соединения, в состав молекул которых одновременно входит полярная группа ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и неполярная углеводородная цепь, т.е. дифильные молекулы.



Количественно адсорбция (Γ), измеряемая в моль/см² или моль/м², определяется избытком растворенного вещества, содержащегося в 1 см² или 1 м² поверхностного слоя по сравнению с количеством вещества в слое такой же площади внутри объема. Зависимость между адсорбцией ПАВ (Γ) и концентрацией раствора (C) была установлена Гиббсом:

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

где: R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

$-\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ — бесконечно малое изменение поверхностного натяжения (σ) при

бесконечно малом изменении концентрации ПАВ (C). По предложению П. А. Ребиндера эта величина была названа поверхностной активностью, так как она характеризует способность вещества понижать поверхностное натяжение.

Правило Дюкло–Траубе: при увеличении длины гидрофобного радикала на группу ($-\text{CH}_2-$) поверхностная активность ПАВ увеличивается в 3–3,5 раза при одинаковой молярной концентрации. Правило выполняется для членов одного гомологического ряда.

Другими словами, чем длиннее радикал, тем сильнее ПАВ снижает поверхностное натяжение растворителя (рисунок 16):

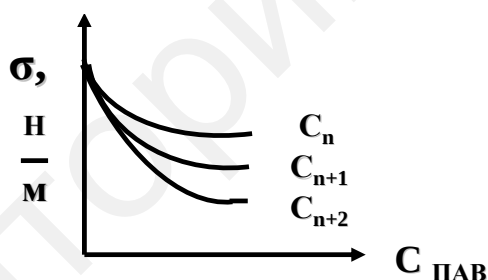


Рисунок 16 — Семейство изотерм поверхностного натяжения гомологов

Поверхностно-активные вещества используются как моющие средства, как антисептики в хирургии, а также для производства липосом.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Твердые адсорбенты — это природные или синтетические вещества с развитой внутренней или наружной поверхностью, на которой происходит адсорбция из жидкой или газообразной фазы. Развитая внутренняя поверхность имеется у пористых веществ, наружная — у веществ в порошкообразном состоянии.

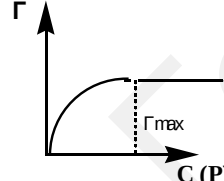
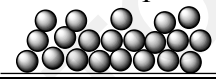
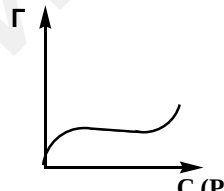
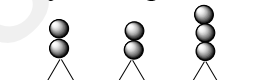
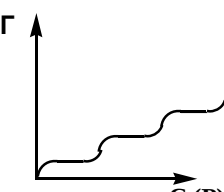
Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов является их активная (удельная) поверхность (S_a), выражаемая в м²/кг или м²/г. Например, активная поверхность активированного угля составляет $1 \cdot 10^3$ м²/г, а активная поверхность силикагеля равняется 465 м²/г.

К основным видам адсорбции на твердых адсорбентах относятся:

- молекулярная адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов;
- избирательная адсорбция электролитов из их растворов;
- ионообменная адсорбция.

Молекулярной адсорбцией называют адсорбцию неэлектролитов и слабых электролитов из жидкой или газообразной фазы твердыми адсорбентами. Единой теории молекулярной адсорбции не существует, однако имеющиеся теории позволяют удовлетворительно описать адсорбционный процесс для конкретных случаев. Краткое описание трех теорий молекулярной адсорбции представлено в таблице 27.

Таблица 27 — Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)	Неровности являются активными центрами поверхности. Один центр адсорбирует одну молекулу адсорбата. 	 C — концентрация адсорбата в растворе; P — парциальное давление адсорбата	$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \cdot C_M}{1 + K \cdot C_M}$ $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P},$ где K — константа адсорбционного равновесия
Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915)	Поверхность однородна; ее силовое поле притягивает несколько слоев адсорбата. 		—
Теория адсорбции БЭТ (1935–1940)	Активный центр поверхности адсорбирует несколько молекул адсорбата. 		—

Для вычисления молекулярной адсорбции используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\begin{aligned} \alpha &= k c^{1/n} \\ \alpha &= k p^{1/n} \end{aligned}$$

где: α (капа) — масса адсорбата на 1 грамме адсорбента;

p — равновесное давление в газовой фазе;

c — равновесная концентрация в жидкой фазе;

k — константа Фрейндлиха;

n — параметр уравнения.

Адсорбция электролитов из растворов бывает двух видов:

- а) избирательная;
- б) ионоселективная.

Избирательная адсорбция электролитов описывается правилами Панета-Фаянса.

Правило 1: на твердой поверхности адсорбируются преимущественно те ионы, которые входят в ее состав. Такую адсорбцию можно рассматривать как достраивание кристаллической решетки адсорбента.

Правило 2: на заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака. Они называются **противоионами (ПРИ)**. В результате адсорбции ПРИ на поверхности раздела формируется двойной электрический слой.

Способность ионов адсорбироваться на твердых поверхностях зависит:

- (а) от заряда иона; чем больше заряд, тем выше адсорбционная способность;
- (б) от ионного радиуса; чем меньше радиус, тем ниже адсорбционная способность.

Ионы одного знака и заряда, но различной адсорбционной способности, образуют **лиотропные ряды**.

Ионообменная адсорбция — это процесс, в котором твердый адсорбент и раствор обмениваются одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Сорбенты, способные к обмену ионов, называются **ионообменниками** или **ионитами**. Различают два типа ионитов: катиониты и аниониты.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

- 6.1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении.
- 6.2. Адсорбция на границе жидкость-газ. Понятие о ПАВ. Уравнение Гиббса-Шисковского. Правило Дюкло-Траубе.
- 6.3. Адсорбция на твердых адсорбентах. Влияние температуры на смещение адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Теории молекулярной адсорбции. Уравнение Фрейндлиха.
- 6.4. Адсорбция электролитов на твердых адсорбентах: избирательная и ионообменная адсорбция. Правило Панета-Фаянса.
- 6.5. Применение адсорбентов в медицине. Энтеросорбенты. Гемо-, плазмо- и лимфосорбция.
- 6.6. Хроматография. Роль хроматографии в медико-биологических исследованиях.

Задача 1: Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. Рассчитайте массу фосгена COCl_2 , которая должна поглотиться $0,10 \text{ м}^2$ площади поверхности угля, если 1 г угля адсорбирует $0,440 \text{ л}$ фосгена.

Ответ: $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ г}$

Задача 2: Теплота адсорбции аммиака на мелко раздробленной меди равна $29,3 \text{ кДж/моль}$. Какой объем аммиака поглотится медью, если при этом выделилось $158,6 \text{ кДж}$ теплоты?

Ответ: $\approx 121 \text{ л}$

Задача 3: Поверхностное натяжение σ водного раствора масляной кислоты при $t = 20^\circ\text{C}$ подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 29,8 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,64 \cdot C),$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистой воды, равное $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

При $C_M = 0,01$ М вычислите адсорбцию.

Ответ: $2 \cdot 10^{-6}$ Н/м

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1: Поверхностное натяжение (σ) водного раствора *n*-гептановой кислоты при 20°C подчиняется уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 443,59 \ln(1 + 0,0195 \cdot C),$$

где: σ_0 — это поверхностное натяжение чистой воды, равное $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Рассчитайте адсорбцию из раствора данной кислоты с молярной концентрацией равной 0,0005 моль/л.

Решение:

Уравнение Шишковского имеет вид: $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + b \cdot C_{\text{ПАВ}})$.

В условии задачи данное уравнение представлено в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 - 443,59 \ln(1 + 0,0195 \cdot C).$$

Соответственно, параметры уравнения Шишковского составляют:

$$a = 443,59, \quad b = 0,0195.$$

Рассчитаем адсорбцию кислоты по объединенному уравнению Гиббса-Шишковского:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}.$$

Подставим численные значения и получим:

$$\Gamma = \frac{443,59}{8,31 \cdot 293} \cdot \frac{0,0195 \cdot 0,0005}{1 + 0,0195 \cdot 0,0005} = 0,182 \cdot \frac{9,75 \cdot 10^{-6}}{1 + 9,75 \cdot 10^{-6}} = 0,182 \cdot 9,75 \cdot 10^{-6} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/м}^2$$

Ответ: адсорбция водного раствора *n*-гептановой кислоты при 20°C составляет $1,77 \cdot 10^{-6}$ Дж/м².

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 423–450.
3. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 28–80.

Дополнительная:

1. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Спец. литература, 1997. — С. 235–264.
2. Равич-Щербо, М. И. Физическая и коллоидная химия / М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. — М.: Высшая школа, 1975. — С. 153–175.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. — Л.: Химия, 1985. — С. 309–318.

ТЕМА 16

ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Познакомить студентов со строением, способами получения, методами очистки и физико-химическими свойствами дисперсных систем, обратив особое внимание на биологическое значение коллоидных растворов *in vivo*.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Коллоидные растворы играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов. Так, например, коллоидной системой является протоплазма живых организмов, в которой содержатся различные лиофильные вещества (белки, гликоген, фосфолипиды), молекулы которых прочно удерживают воду. В организме человека и животных в коллоидном состоянии находятся белки — важнейшая составная часть всех живых клеток. В коллоидном состоянии проявляют свою высокую каталитическую активность ферменты — биологические катализаторы. Коллоидными растворами являются многие лекарственные препараты.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

- а) понятие о дисперсных системах;
- б) истинные и коллоидные растворы.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- понятие о дисперсных системах, их классификацию;
- способы получения и очистки коллоидных растворов;
- строение мицелл лиофобных зольей, стабилизированных электролитами;
- молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем;
- электрокинетические явления, в частности электрофорез и электроосмос, а также их применение в биологии и медицине;
- теоретические основы устойчивости и коагуляции лиофобных зольей;
- закономерности коагуляции под действием электролитов;
- понятие «порог коагуляции»;
- правило Шульце-Гарди.

2) *уметь*:

- давать характеристику коллоидных систем в сравнении с грубодисперсными и истинными растворами;
- составлять формулы мицелл лиофобных зольей, объяснять причину их устойчивости;
- указывать направления движения коллоидной частицы при электрофорезе;
- излагать теоретические основы устойчивости и коагуляции лиофобных зольей;

- определять, какой ион электролита-коагулятора будет оказывать коагулирующее действие на золь;
- сопоставлять коагулирующую способность электролитов;
- уметь рассчитывать порог коагуляции электролита в соответствии с правилом Шульце-Гарди.
- уметь готовить коллоидные растворы железа (III) гидроксида реакцией гидролиза и берлинской лазури реакцией обмена;
- проводить коагуляцию полученных золь под действием электролитов.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Знания о строении и свойствах дисперсных систем, о коагуляции золь и о коллоидной защите потребуются студентам при изучении курсов медицинской физики и биологии, фармакологии, нормальной и патологической физиологии, а также при изучении клинических дисциплин.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Характеристика коллоидных систем; их отличие от суспензий и истинных растворов.

3.2. Методы получения и очистки коллоидных растворов.

3.3. Электрокинетические явления. Электрофорез, электроосмос. Применение электрофореза в биологических и медицинских исследованиях.

3.4. Строение коллоидных частиц лиофобных золь.

3.5. Устойчивость и коагуляция лиофобных золь. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов. Кинетика коагуляции. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ:

Лабораторная работа № 1

Получение коллоидных растворов железа (III) гидроксида и берлинской лазури

1. Получение золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ реакцией гидролиза

В конической колбе (250 мл) на электроплитке нагрейте до кипения 150 мл дистиллированной воды. Не снимая колбу, выключите плитку и небольшой струей влейте в воду при помощи аналитической пипетки 5 мл концентрированного раствора железа (III) хлорида.

Происходит гидролиз FeCl_3 , в результате чего образуется коллоидный раствор железа (III) гидроксида интенсивного красно-коричневого цвета.

Охладите полученный золь под струей водопроводной воды до комнатной температуры. Если необходимо, то отфильтруйте его через склад-

чатый фильтр. Золь должен быть прозрачным в проходящем свете.

2. Получение золя берлинской лазури реакцией обмена

В коническую колбу (250 мл) налейте 25 мл дистиллированной воды и добавьте при помощи микропипеток (1 мл и 2 мл) 0,2 мл концентрированного раствора FeCl_3 и 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли при перемешивании. В результате реакции обмена образуется нерастворимая в воде берлинская лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (железо (III) гексацианоферрат (II)) в виде густого геля. К образовавшемуся гелю берлинской лазури добавьте 150 мл дистиллированной воды, встряхните раствор и отфильтруйте золь через складчатый фильтр, смоченный дистиллированной водой. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете и иметь интенсивно-синюю окраску.

В данном случае золь берлинской лазури, для которого стабилизатором является желтая кровяная соль, образуется в результате пептизации геля.

Лабораторная работа № 2

Определение порога коагуляции полученных золей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Для определения порогов коагуляции золя железо (III) гидроксида приготовьте растворы электролитов с убывающей концентрацией.

Для этого возьмите три ряда пробирок по 6 штук в каждом ряду. В пробирки каждого ряда налейте заданный объем дистиллированной воды и объемы растворов электролитов в соответствии с таблицей 28. Растворы электролитов отмеряйте аналитической пипеткой.

Таблица 28 — Коагуляция золя железо (III) гидроксида под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, ммоль/л	Номер пробирки					
	электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	KCl (3,0 M)	Cl^-							
2	K_2SO_4 (0,005 M)	SO_4^{2-}							
3	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,0005 M)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$							
Объем, мл	Дистиллированная вода			0	1	2	3	4	4,5
	Раствор электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золь железо (III) гидроксида			5	5	5	5	5	5

Время начала опыта час. мин.

Время окончания опыта час. мин.

Разведение раствора электролита в 3-х рядах одинаково, поэтому, чтобы рационально использовать время, рекомендуется заполнять пробирку так: взяв в руки одновременно вторые пробирки всех 3-х рядов, налейте в них по 1 мл дистиллированной воды; в третьи — по 2 мл дистиллированной

воды и т. д. Затем в пробирки каждого ряда пипеткой добавьте объемы раствора заданного электролита в убывающем количестве 5, 4, 3, 2, 1 и 0,5 мл.

После разведения электролитов водой быстро добавьте во все пробирки по 5 мл золя. Содержимое пробирок перемешайте встряхиванием и запишите время начала опыта. Оставьте пробирки на 30 мин. для протекания явной коагуляции. Приготовьте контрольный раствор сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

Методика для определения порогов коагуляции золя берлинской лазури точно такая же (таблица 29). Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл исходного раствора берлинской лазури. Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирки.

В таблицах 28 и 29 отмечают коагуляцию знаком «+», а отсутствие коагуляции знаком «-».

Суммарный объем растворов в каждой пробирке составляет 10 мл, следовательно, концентрация золя во всех пробирках одинакова. Если C_m — молярная концентрация раствора электролита (моль/л), а V — минимальное число мл этого электролита, достаточное для коагуляции 10 мл золя, то $C_m \cdot V$ — это число ммоль электролита, добавленного к 10 мл золя. Для пересчета на 1 л золя произведение $C_m \cdot V$ надо умножить на 100, тогда порог коагуляции будет равен:

$$\gamma = C_m \cdot V \cdot 100 \text{ ммоль/л}$$

Таблица 29 — Коагуляция золя берлинской лазури под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, ммоль/л	Номер пробирки					
	электролит	ион		1	2	3	4	5	6
1	KCl (1,0 М)	K^+							
2	CaCl ₂ (0,03 М)	Ca^{2+}							
3	AlCl ₃ (0,003 М)	Al^{3+}							
Объем, мл	Дистиллированная вода			0	1	2	3	4	4,5
	Раствор электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золь берлинской лазури			5	5	5	5	5	5

Время начала опыта час. мин.

Время окончания опыта час. мин.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите уравнения реакций получения золь Fe(OH)₃ и Fe₄[Fe(CN)₆]₃.
2. Представьте формулу, отражающую строение мицеллы золя Fe(OH)₃.
3. Приведите формулу строения мицеллы золя берлинской лазури, стабилизированного желтой кровяной солью.
4. Каков знак заряда коллоидных частиц железа (III) гидроксида и берлинской лазури?
5. Какие ионы электролита-коагулятора должны оказать коагулирующее действие на золи Fe(OH)₃ и Fe₄[Fe(CN)₆]₃?

6. Рассчитайте порог коагуляции зольей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ для каждого электролита-коагулятора.

7. Сделайте вывод о коагулирующей способности использованных вами электролитов.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Коллоидная химия — это химия дисперсных систем. **Дисперсными системами** называются микрогетерогенные системы, в которых микроскопические частицы дисперсной фазы равномерно распределены в дисперсионной среде (рисунок 17).

Классификация дисперсных систем

По степени дисперсности различают 2 группы систем:

а) коллоидно-дисперсные ($10^{-9} < \alpha < 10^{-7} \text{ м}$);

б) грубо-дисперсные ($10^{-7} < \alpha < 10^{-5} \text{ м}$).

где: α — диаметр частицы дисперсной фазы.

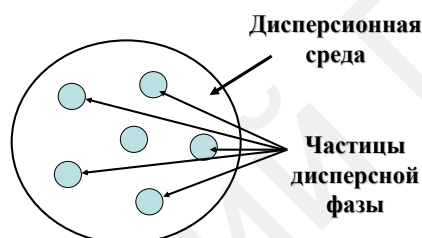


Рисунок 17 — Модель дисперсной системы

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в таблице 30.

Согласно современным представлениям, любое твердое тело — это высокодисперсная система, так как размеры дефектов кристаллических решеток соответствуют размерам коллоидных частиц.

Таблица 30 — Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Тип системы	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Примеры
Газ	Аэрозоли	Жидкость	Ж/Г	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарственных препаратов
		Твердое тело	Т/Г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Жидкость	Лиозоли	Газ	Г/Ж	Жидкие пены
		Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии: молоко, лекарственные эмульсии, кремы
		Твердое тело	Т/Ж	Коллоидные растворы (золи), суспензии
Твердое тело	Солидозоли	Газ	Г/Т	Твердые пены: хлеб,

				пемза, активированный уголь
		Жидкость	Ж/Т	Жемчуг, опал
		Твердое тело	Т/Т	Цветные стекла, минералы, сплавы

По степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды (под их взаимодействием понимают образование сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы) различают: а) лиофильные и б) лиофобные дисперсные системы. Леофильными являются системы, в которых сильно выражен эффект сольватации (растворы ВМС и ПАВ). Они устойчивы; их образование протекает самопроизвольно. Леофобными являются системы, в которых эффект сольватации отсутствуют (например, дисперсии металлов и труднорастворимых солей). Они не устойчивы; их образование протекает несамопроизвольно.

По отсутствию или наличию межмолекулярного взаимодействия между частицами дисперсной фазы системы подразделяются на свободно-дисперсионные и связнодисперсные системы.

Свободнодисперсионные системы — это системы, в которых частицы не связаны между собой и свободно перемещаются (например, аэрозоли и лиозоли). Связнодисперсные системы — это системы, в которых частицы связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Как следствие, движение частиц затруднено (гели, студни).

Получение и очистка коллоидных растворов

Для получения коллоидных растворов (золей) используют метод диспергирования или метод конденсации.

Метод диспергирования — это дробление крупных частиц до коллоидной степени дисперсности.

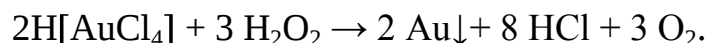
Диспергирование можно осуществлять: а) механическим дроблением (шаровые, коллоидные мельницы); б) электрическим распылением в вольтовой дуге (получение золей золота, серебра, платины и других металлов); в) действием ультразвука.

Химическим способом диспергирования является **метод пептизации**, то есть дробление свежеполученного рыхлого осадка на отдельные коллоидные частицы при добавлении небольшого количества электролита-пептизатора в раствор.

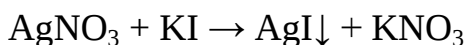
Пептизация имеет большое биологическое значение. Например, рассасывание атеросклеротических бляшек, почечных и печеночных камней происходит под воздействием лекарственных препаратов, являющихся пептизаторами.

Метод конденсации — это соединение атомов, молекул или ионов в агрегаты коллоидной степени дисперсности. Конденсационные методы получения дисперсных систем делятся на химические и физические.

В основе **химической конденсации** лежат химические реакции, протекающие с образованием труднорастворимых соединений. Например, получение дисперсии радиоактивного золота, применяемого для лечения онкологических заболеваний, осуществляется в результате окислительно-восстановительной реакции:



Получение протаргола (сильнодействующего антисептика) возможно в результате реакции ионного обмена:



Получение дисперсных систем методом **физической конденсации** выполняют:

- а) путем замены растворителя,
- б) понижением температуры или повышением давления паров и газов.

Сущность метода замены растворителя заключается в том, что в истинный раствор добавляют жидкость, в которой растворенное вещество практически не растворимо. При понижении температуры или повышении давления паров и газов происходит их конденсация. Так в природе образуются туманы и облака. В организме преобладающим является конденсационный метод. Одним из немногих примеров диспергирования является эмульгирование жиров в кишечнике.

К методам очистки золь относятся: а) диализ и электродиализ; б) ультрафильтрация.

При помощи **диализа** и **электродиализа** происходит очистка золь от примесей электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. Диализ основан на применении мембран, задерживающих крупные коллоидные частицы и пропускающих ионы и молекулы низкомолекулярных веществ. Диализ протекает медленно, но он может быть ускорен путем пропускания электрического тока через золь, подлежащий очистке. Такой процесс получил название электродиализа, а соответствующий прибор — электродиализатора.

Ультрафильтрация — это отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды, осуществляемое путем продавливания золя через плотные фильтры, непроницаемые для частиц дисперсной фазы. Фильтрование обычно проводят под давлением или в вакууме. Применяя мембраны с определенной степенью пористости, можно не только разделять коллоидные частицы, но и устанавливать их размеры. Этим методом впервые были определены размеры целого ряда вирусов и бактериофагов.

Процесс ультрафильтрации лежит в основе работы почек. Вещества с молярной массой до 10000 свободно проходят через сито базальной мембраны, а с молярной массой свыше 50 000 — проходят только в ничтожных количествах.

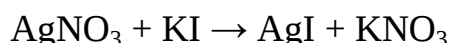
Примером сочетания диализа и ультрафильтрации является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены почек при почечной недостаточности. Аппарат подключают к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой площади мембран (~15000 см²) из крови сравнительно быстро (3–4 ч) удаляются «шлаки» — продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатинин, ионы калия и др.). Данный метод лечения называется гемодиализом.

Строение мицеллы лиофобного золя

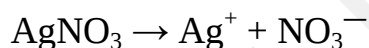
Согласно мицеллярной теории, золь состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости. **Мицелла** — это электронейтральная частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем ионов. **Интермицеллярная жидкость** — это дисперсионная среда, разделяющая мицеллы.

Основу мицеллы составляют микрокристаллы труднорастворимого вещества, называемые агрегатом. В результате избирательной адсорбции на поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита-стабилизатора.

Пример 1. Рассмотрим строение мицеллы золя AgI, образующегося в результате реакции:



Если в избытке находится AgNO_3 , то именно он является стабилизатором, так как сообщает устойчивость коллоидным частицам. Из его ионов, образующихся в результате диссоциации, формируется двойной электрический слой вокруг агрегата:



Частицы труднорастворимой соли AgI соединяются друг с другом, образуя *агрегат*; m — число молекул серебро иодида в агрегате. На поверхности агрегата адсорбируются катионы серебра Ag^+ , которые достраивают его кристаллическую решетку, сообщая положительный заряд. Агрегат вместе с ПОИ формируют *ядро*. Катионы Ag^+ называются *потенциалопределяющими ионами* (ПОИ); n — число потенциалопределяющих ионов.

На поверхности ядра адсорбируются ионы противоположного знака, называемые *противоионами* (ПРИ). В данном случае ими являются анионы NO_3^- ; $(n - x)$ — это число противоионов, входящих в адсорбционный слой. Поскольку заряд, создаваемый потенциалопределяющими ионами, больше, чем заряд противоионов, образующаяся коллоидная частица имеет положительный заряд $(+x)$.

На поверхности коллоидной частицы адсорбируются противоионы, формируя диффузный слой. Таким образом, часть противоионов входит в состав адсорбционного, а часть — в состав диффузного слоя.

Агрегат, окруженный двойным электрическим слоем ионов, образует *мицеллу*. Мицелла заряда не имеет. Формула мицеллы представлена на рисунке 18.

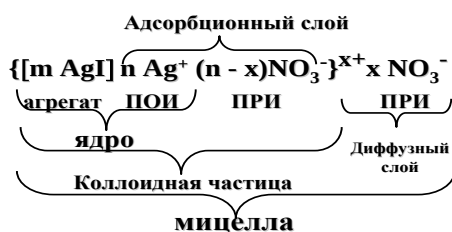


Рисунок 18 — Формула мицеллы AgI, стабилизированной электролитом AgNO_3

Пример 2. Рассмотрим строение мицеллы AgI, полученной при избытке KI. В этом случае двойной электрический слой вокруг агрегата будет формироваться из ионов, образующихся при диссоциации калий иодида:



Ионы I^- будут достраивать кристаллическую решетку агрегата, сообщая ему отрицательный электрический заряд. Это *потенциалопределяющие* ионы (ПОИ). Затем начинают адсорбироваться противоионы K^+ (ПРИ). Основная часть всех противоионов, адсорбированная на ядре коллоидной частицы, образует вместе с ПОИ адсорбционный слой, а часть противоионов уходит в объем растворителя и образуют диффузный слой. Поскольку заряд, создаваемый потенциалопределяющими ионами, больше, чем заряд противоионов, образующаяся коллоидная частица имеет отрицательный заряд ($-x$). Коллоидная частица с диффузным слоем образует мицеллу. Формула мицеллы представлена на рисунке 19.

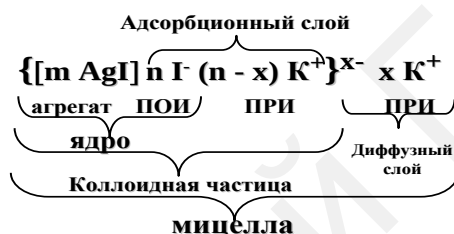


Рисунок 19 — Формула мицеллы AgI, стабилизированной электролитом KI

Под **устойчивостью дисперсной системы** понимают постоянство во времени ее состояния и свойств. Различают два вида коллоидной устойчивости: кинетическую (седиментационную) и агрегативную.

Причиной **кинетической устойчивости** является броуновское движение, которое противодействует оседанию частиц под действием силы тяжести.

Агрегативная устойчивость золей обусловлена наличием двойного электрического слоя у коллоидных частиц, что препятствует их слипанию при столкновении. Другими словами, наличие одноименных зарядов у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию друг от друга и повышению устойчивости золя. При нарушении агрегативной устойчивости золей происходит их коагуляция.

Коагуляция — это процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты вследствие полной или частичной потери электрических зарядов. С точки зрения термодинамики, коагуляция протекает самопроизвольно вследствие стремления системы перейти в состояние с более низкой свободной энергией.

Коагуляцию может вызывать целый ряд факторов:

- изменение температуры;
- увеличение концентрации дисперсной фазы;
- механическое воздействие;
- добавление электролитов.

Наибольшее практическое значение имеет коагуляция золей электролитами. Коагуляция электролитами протекает в живом организме, т.к. коллоидные растворы клеток находятся в соприкосновении с электролитами, содержащимися в биологических жидкостях.

Коагуляцию золей вызывают все сильные электролиты при увеличении их концентрации в растворе до некоторого значения, называемого порогом коагуляции. **Порог коагуляции (γ)** — это минимальное количество электролита, которое надо добавить к 1 л золя, чтобы вызвать начало коагуляции.

Порог коагуляции рассчитывается по уравнению:

$$\gamma = \frac{c \cdot V}{V_3},$$

где: γ — порог коагуляции (моль/л);
 c — концентрация электролита (моль/л);
 V — объем раствора электролита (л);
 V_3 — объем золя (л).

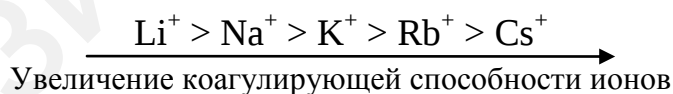
Коагулирующее действие электролитов описывается **правилом Шульце – Гарди**: коагуляцию вызывают ионы, заряд которых противоположен заряду гранулы. Коагулирующая способность тем больше, чем выше заряд иона-коагулятора.

Дерягин и Ландау показали, что порог коагуляции золя обратно пропорционален заряду иона-коагулятора, возведенному в шестую степень:

$$\gamma_Z^1 : \gamma_Z^2 : \gamma_Z^3 = \frac{1}{Z_1^6} : \frac{1}{Z_2^6} : \frac{1}{Z_3^6} = \frac{1}{1} : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 730 : 11 : 1$$

Правило Шульце – Гарди носит приблизительный характер, так как не учитывает влияния ионных радиусов на коагулирующую способность ионов.

Ионы с одинаковыми зарядами, но различными ионными радиусами, образуют лиотропные ряды:



Процесс коагуляции золя (рисунок 20) характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени.



Рисунок 20 — Кинетическая кривая коагуляции

Отрезок **ОА** отвечает периоду скрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке **А** начинается явная коагуляция, которая соответствует уменьшению ζ -потенциала коллоидных частиц до 30 мВ.

На участке **БВ** скорость коагуляции достигает максимального значения; этот отрезок кинетической кривой соответствует периоду быстрой коагуляции (ζ -потенциал равен нулю).

6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Какие ионы электролитов Na_2SO_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ являются коагулирующими для золя железа (III) гидроксида, полученного методом гидролиза?

6.2. Укажите, какой из электролитов, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или Na_2SO_4 , следует взять в избытке, чтобы получить золь барий сульфата с положительно заряженными гранулами.

6.3. Укажите, какой из электролитов будет иметь наименьший порог коагуляции по отношению к золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с положительно заряженными гранулами: KNO_3 , MgSO_4 , AlCl_3 , K_3PO_4 .

6.4. Коагуляция 10 мл золя железа (III) гидроксида наступила при добавлении к нему 2 мл раствора Na_2SO_4 с молярной концентрацией 0,0025 моль/л. Вычислите порог коагуляции этого электролита.

Упражнение 1.

Запишите схемы мицелл золей, полученных реакцией обмена:



а) при избытке CaCl_2 ;

б) при избытке Na_2CO_3 .

Упражнение 2.

Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя As_2S_3 , полученного по нижеприведенному уравнению реакции при небольшом избытке H_2S :



Упражнение 3.

Золь AgBr получен смешиванием 25 мл 0,008 н. раствора KBr и 18 мл 0,0096 н. раствора AgNO_3 . Определите знак заряда частиц и напишите схему строения мицеллы золя. Назовите составные части мицеллы.

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 491–526.
3. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 81–158.

Дополнительная:

1. Равич-Щербо, М. И. Физическая и коллоидная химия / М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. — М.: Высш. шк., 1975. — С. 175–187.
2. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 4–17, 102–106.
3. Евстратова, К. И. Практикум по физической и коллоидной химии / К. И. Евстратова. — М., 1990. — С. 187–190, 199–200.
4. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова [и др.]. — М., 1990. — С. 366–370, 396–440.

ТЕМА 17

ФИЗИКО-ХИМИЯ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

1. УЧЕБНЫЕ И ВОСПИТАТЕЛЬНЫЕ ЦЕЛИ:

Познакомить студентов-медиков с получением и физико-химическими свойствами растворов ВМС, а также с различными методами определения ИЭТ белков. Рассмотреть теоретические основы электрофореза растворов ВМС, а также области его применения.

Сформировать умения и навыки по определению степени набухания полимеров, а также по определению ИЭТ белков.

МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ:

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, макромолекулы которых состоят из десятков тысяч и сотен тысяч атомов, с относительной молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Белки и большинство природных соединений, а также все возрастающее число синтетических полимеров являются ВМС.

Синтетические полимеры широко применяются в медицине для изготовления протезов, сосудов, суставов, сердечных клапанов, хрусталиков глаза, различных тканей. Волокна из синтетических полимеров используются в качестве шовного материала в хирургической практике. Созданы специальные полимеры, из которых изготавливается аппаратура для переливания крови. Среди синтетических ВМС все большее развитие получает новое направление — химия медицинских полимеров.

В отличие от синтетических, ВМС живой природы называются биологическими или биополимерами. Это белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, сложные пептиды. Биополимеры образуются в процессе биосинтеза в клетках и являются важнейшими составными частями всех живых организмов. К гелям и студням относятся мышечные волокна, хрящи, клеточные и другие оболочки и мембраны в организме. Изучение структуры и свойств биополимеров необходимо для познания важнейших биологических процессов — основы жизни. Знакомство с сущностью явлений набухания и желатинирования спо-

способствует лучшему пониманию многих физиологических процессов: воспаления, образования отеков, регенерации тканей и др.

Многие ВМС обладают физиологической активностью и применяются в качестве заменителей плазмы крови (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт), при лечении ожогов (поливинилбутиловый эфир), в качестве пролонгаторов действия лекарств (производные целлюлозы, полиэтиленгликоли, поликислоты и др.), для стабилизации лекарственных коллоидов, суспензий и эмульсий.

Основной задачей является изучение физико-химических свойств этих важных в деятельности врача соединений.

ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ УРОВНЮ ЗНАНИЙ:

а) основные понятия химии ВМС: мономер, полимер, реакции полимеризации и поликонденсации;

б) белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты как биополимеры.

В результате проведения занятия студент должен:

1) *знать*:

- общую характеристику ВМС;
- понятие о биополимерах и синтетических ВМС, их применение в медицине;
- методы получения ВМС, конкретные примеры;
- теоретические основы процесса растворения ВМС;
- сравнительную характеристику свойств растворов ВМС и коллоидных растворов;
- теоретические основы набухания ВМС и факторы, влияющие на набухания;
- понятие о полиэлектролитах и белках как полиамфолитах;
- понятие об изоэлектрической точке белка и способах ее определения;
- теоретические основы электрофореза растворов ВМС и области его применения;

2) *уметь*:

- сравнивать величину набухания и коагуляции белка при различных значениях рН, зная его ИЭТ;
- определять, в какой форме (катионной или анионной) будет находиться белок с известным значением ИЭТ, помещенный в раствор с определенным значением рН;
- указывать направление перемещения белка при электрофорезе в растворе с определенным значением рН;
- зная ИЭТ ферментов определять значения рН, при которых можно разделить смесь ферментов методом электрофореза.

2. СВЯЗЬ СО СМЕЖНЫМИ ДИСЦИПЛИНАМИ:

Полученные знания о теоретических основах растворов ВМС потребуются студентам при изучении курсов мед. физики и биологии, хирургических болезней, патологической анатомии с курсом судебной медицины.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ:

3.1. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы. Классификация ВМС.

3.2. Растворение ВМС, набухание. Влияние различных факторов на набухание.

3.3. Полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка и методы ее определения.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Изучение набухания и растворения ВМС

ОПЫТ 1. Определение степени набухания каучука в различных растворителях

Взвесьте 5 колечек каучука или резины (каждое отдельно). Опустите одно в бюкс с водой, другое — в бюкс с бензолом, третье — в бюкс со скипидаром, четвертое — в бюкс с этанолом и пятое — в бюкс с амиловым спиртом. Через 30 мин. выньте каучук из растворителей, осторожно высушите фильтровальной бумагой и снова взвесьте. Рассчитайте степень набухания каучука по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

где m_1 и m_2 — масса каучука до и после набухания.

Данные занесите в таблицу 31.

Таблица 31 — Набухание каучука

№ п/п	Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Исходная масса каучука m_1 , г	Масса после набухания m_2 , г	Величина набухания $m_2 - m_1$, г	Степень набухания α
1.	Вода	80				
2.	Бензол	2,3				
3.	Скипидар	2,17				
4.	Этанол	25,6				
5.	Амиловый спирт	13,9				

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Начертите и заполните таблицу 31.

2. Приведите расчет степени набухания каучука в различных растворителях.

3. Сделайте вывод о степени набухания каучука в различных растворителях.

ОПЫТ 2. Зависимость величины набухания желатина от pH среды

В сухие мерные пробирки внесите по 1 мл порошка желатина. Затем в каждую пробирку добавьте до 10 мл одного из растворов, приведенных в таблице 32:

Таблица 32 — Набухание желатина в зависимости от значения pH

№ п/п	Растворы электролитов	Исходный объем желатина V_1	Объем после набухания V_2	Величина набухания $V_2 - V_1$	Степень набухания α
1.	0,1 н. HCl (pH = 1)				
2.	Буферный раствор (pH = 4,7)				
3.	Дистиллир. вода (pH = 7)				
4.	0,1 н. NaOH (pH = 13)				

Содержимое пробирок перемешайте палочкой, которую после каждого перемешивания следует промыть дистиллированной водой. Через 30 мин. определите объем набухшего вещества. Рассчитайте степень набухания по формуле:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Начертите и заполните таблицу 32.
2. Приведите расчет степени набухания желатина в различных растворах.
3. Постройте график зависимости величины набухания желатина от величины pH среды.
4. Сделайте вывод о влиянии величины pH раствора на степень набухания желатина.

Лабораторная работа № 2

Определение изоэлектрической точки белка

Возьмите 5 центрифужных пробирок и в каждую налейте по 1 мл ацетатного буфера ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) с pH 3,8; 4,1; 4,7; 5,3; 6,2.

Затем добавьте по 0,5 мл 1 % раствора белка (желатина) и по 1 мл ацетона пипеткой в каждую пробирку. Содержимое пробирки тщательно перемешайте.

Через несколько минут на темном фоне отметьте степень и максимум мутности проб, качественно оценивая ее в системе 0 до 5 «плюсов» (в случае слабо выраженной мутности в каждую пробу вносят дополнительно по 0,5 мл ацетона).

Данные занесите в соответствующую графу таблицы 33. Максимум мутности соответствует максимальной коагуляции белков в их изоэлектрической точке.

Таблица 33 — Определение изоэлектрической точки белка

pH	3,8	4,1	4,7	5,3	6,2
Степень мутности					
Интенсивность окраски					

Для более четкого обнаружения пробы, в которой произошла максимальная коагуляция белка, их дополнительно подвергают центрифугированию на электроцентрифуге. После 2–3 минут центрифугирования по 3000 об./мин. центрифугу выключают, а пробы аккуратно вынимают из гнезд и устанавливают по порядку в штатив.

На дне проб отмечают осадок белка различной толщины. Надосадочную жидкость сливают быстрым опрокидыванием пробирок. К осадку добавляют по 2 мл биуретового реактива ($\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$). Каждую пробу встряхивают до растворения осадка. Интенсивность фиолетовой окраски в пробах пропорциональна количеству коагулированного белка, выделенного центрифугированием в осадок. Оценивая интенсивность окраски количеством «+», результаты заносят в соответствующую графу таблицы 33.

pH пробы с максимальной мутностью и максимальной фиолетовой окраской соответствует изоэлектрической точке белка (желатина).

ФОРМА ОТЧЕТА:

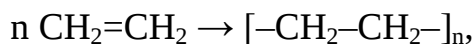
1. Начертите и заполните таблицу 33.
2. Постройте график зависимости мутности раствора белка от величины pH раствора.
4. Сделайте вывод о влиянии величины pH раствора на степень коагуляции (мутности) белка.

5. ХОД ЗАНЯТИЯ:

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют вещества, имеющие относительную молекулярную массу от 10 тысяч до нескольких миллионов. Длина макромолекулы в вытянутом состоянии составляет около 1 000 нм. К природным ВМС (биополимерам) относятся крахмал, целлюлоза, декстраны, нуклеиновые кислоты, белки и натуральные каучуки. Синтетические полимеры являются продуктами реакций полимеризации и поликонденсации.

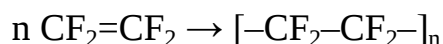
Реакции полимеризации

1) Получение полиэтилена, применяемого в медицине для изготовления пленок, трубок, флаконов и бутылочек, описывается уравнением:



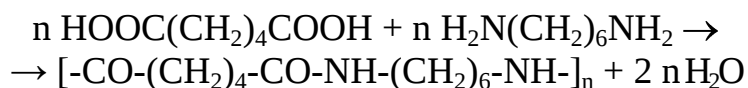
где: n — это степень полимеризации.

2) Получение тефлона, применяемого в медицине для изготовления протезов сердечного клапана и кровеносных сосудов, протекает в соответствии с уравнением:



Реакции поликонденсации

Нейлон (продукт поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином) используется для получения искусственных волокон и шовного материала в хирургии. Получение нейлона описывается уравнением:



Классификация ВМС

1. По конфигурации цепи ВМС различают:

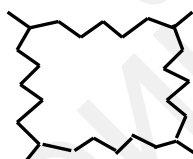
а) линейные (желатин, натуральный каучук):



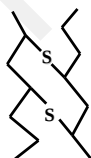
б) разветвленные (крахмал, гликоген):



в) пространственные (фенолформальдегидные смолы):



г) сшитые (резина):



2. По элементному составу ВМС различают:

а) гомоцепные ВМС, полимерные цепи которых состоят только из атомов углерода; они являются продуктами реакций полимеризации (например, тефлон);

б) гетероцепные ВМС содержащие в цепи не только углерод, но и гетероатомы (N, S и другие); их получают реакцией поликонденсации (например, нейлон).

3. По значению молярной массы ВМС различают:

а) монодисперсные ВМС, состоящие из молекул, имеющих одинаковую молярную массу (например, гемоглобин и некоторые другие белки);

б) полидисперсные ВМС, состоящие из молекул различной массы (ДНК, фибриллярные белки, каучуки). Для них рассчитывается среднеарифметическая молярная масса:

$$M = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}$$

где M_1 и M_2 — молярные массы молекул полидисперсного полимера; n_1 и n_2 — число молекул с молярной массой M_1 и M_2 соответственно.

Молекулы ВМС обладают рядом *специфических свойств*, среди которых наиболее важными являются: гибкость цепей, наличие прочных межмолекулярных связей, вязкость, набухание, застуднение, синерезис.

Набухание и растворение ВМС

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Истинные растворы образуются при растворении полярного полимера в полярном растворителе (белок в воде) или неполярного полимера в неполярном растворителе (каучук в бензоле).

Растворению полимеров предшествует их набухание. Набухание ВМС — это увеличение объема и массы полимера вследствие односторонней диффузии низкомолекулярного растворителя в высокомолекулярное вещество (рисунок 21). Диффузия молекул ВМС в растворитель не протекает из-за их низкой подвижности, обусловленной большой молярной массой и наличием межмолекулярных сил.

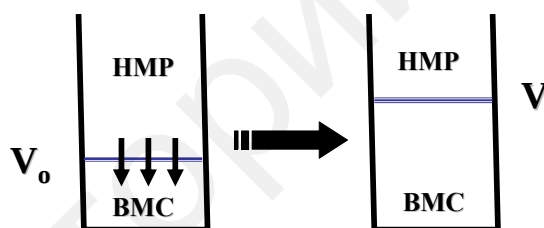


Рисунок 21 — Набухание полимера

Мерой набухания служит **степень набухания полимера** (α), рассчитываемая либо по изменению массы:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m_0 и m — начальная и конечная масса полимера; либо по изменению объема полимера:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V_0 и V — начальный и конечный объем полимера.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. **Ограниченное набухание** (желатин в холодной воде) приводит к образованию геля. Гель — это состояние, являющееся промежуточным между твердым и жидким со-

стоянием вещества. **Неограниченное набухание** (желатин в горячей воде) завершается образованием истинного раствора. На рисунке 22 представлены кинетические кривые ограниченного и неограниченного набухания.

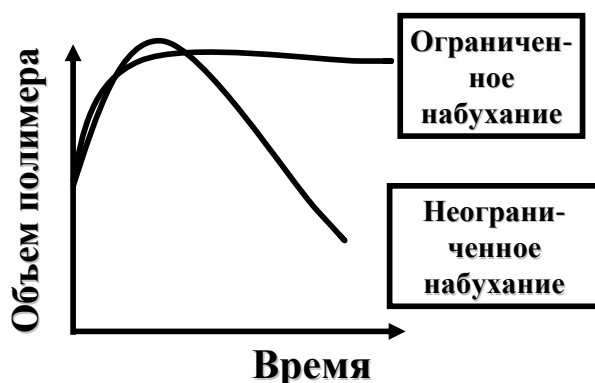


Рисунок 22 — Кинетические кривые набухания

На процесс набухания влияют многие факторы:

- природа ВМС и природа растворителя; их воздействие на степень набухания описывается правилом: «Подобное растворяется в подобном»;
- конфигурация цепи полимера: линейные и разветвленные ВМС набухают лучше, чем пространственные и сшитые;
- кислотность среды (только для амфотерных полиэлектролитов);
- температура: при нагревании увеличивается степень набухания, так как возрастает скорость диффузии низкомолекулярного растворителя в полимер.

В механизме физиологических процессов набухание играет важную роль: рост организма, сокращение мышц, тканевый обмен. К набуханию способны кожа, ткани мозга, стекловидное тело глаза. Степень набухания меняется при патологических процессах: ожог, воспаление, травма. Старение человека сопровождается уменьшением способности тканей организма к набуханию.

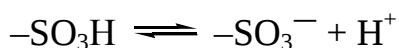
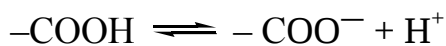
Растворы ВМС и коллоидные растворы существенно отличаются друг от друга, однако существует и некоторая общность их свойств, обусловленная близкими значениями длины молекул полимера и диаметра коллоидных частиц золей. Сравнительная характеристика свойств растворов ВМС и золей представлена в таблице 34.

Таблица 34 — Сравнительная характеристика свойств растворов ВМС и золей

Растворы ВМС	Золи
Устойчивы, образуются самопроизвольно	Не устойчивы, образуются не самопроизвольно
Гомогенные	Микрогетерогенные
Концентрация 10–15 %	Концентрация менее 1 %
Устойчивость обусловлена эффектом сольватации	Устойчивость обусловлена наличием ДЭС
Набухают и могут растворяться	Не набухают и не растворяются
При боковом освещении дают размытый конус Тиндаля	Образуют четкий конус Тиндаля

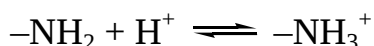
Полиэлектролиты — это ВМС, содержащие ионогенные группы. По характеру ионогенных групп полимеры делятся на три вида.

1. Полиэлектролиты кислотного типа содержат кислотные ионогенные группы, являющиеся донорами протонов. К ним относятся карбоксильные и сульфогруппы:

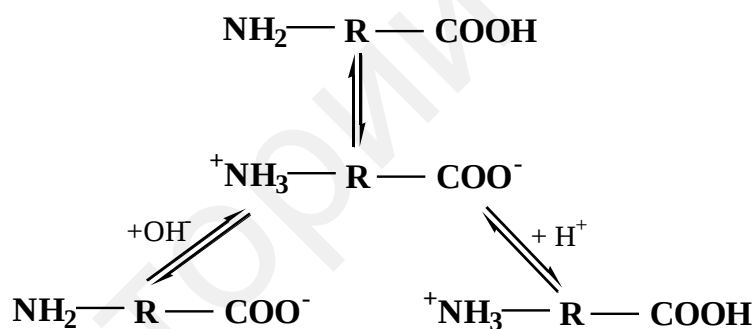


Примерами полиэлектролитов данного типа являются растворимый крахмал и гуммиарабик.

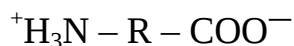
2. Полиэлектролиты основного типа содержат основные ионогенные группы, являющиеся акцепторами протонов. К ним относятся аминогруппы, присоединяющие протон и превращающиеся в катион аммония:



3. Амфотерные полиэлектролиты (полиамфолиты) — это ВМС, содержащие и кислотные, и основные группы. Важнейшими из них являются белки. Кисотно-основное равновесие в растворах белков можно представить схемой:



Особым состоянием белка является его **изоэлектрическое состояние**, в котором суммарный заряд белковой молекулы равен нулю. Упрощенно можно считать, что в изоэлектрическом состоянии белок существует в виде биполярного иона:

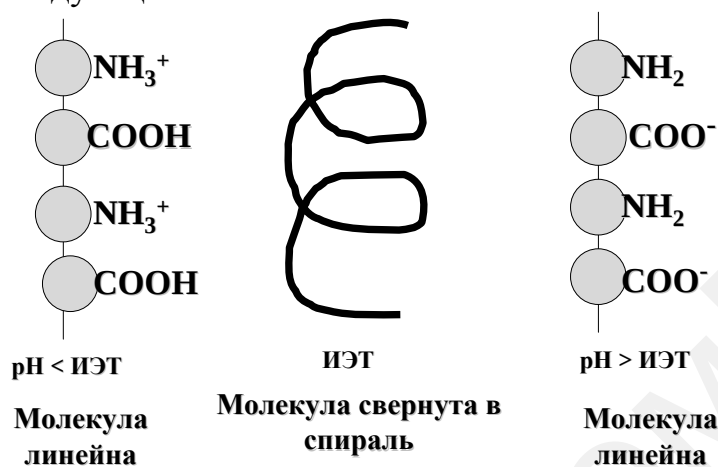


Изоэлектрическая точка (ИЭТ или pI) — это значение pH раствора, при котором полиамфолит находится в изоэлектрическом состоянии. Для большинства белков pI изменяется в диапазоне 4,5–6,0 (таблица 35).

Таблица 35 — Изоэлектрические точки некоторых белков

Белок	ИЭТ
Сывороточный альбумин	4,9
Гемоглобин	6,7
Рибонуклеаза	9,5
Цитохромы С	10,7

В ИЭТ белки имеют специфические свойства, что объясняется особой конфигурацией их молекул. Возможные конфигурации белковой молекулы представлены на следующей схеме:



В изоэлектрическом состоянии белковая молекула имеет конфигурацию α -спирали, что соответствует ее состоянию при физиологических значениях pH. При увеличении кислотности среды (pH < ИЭТ) молекула приобретает линейную конфигурацию вследствие отталкивания положительно заряженных катионов аммония. При увеличении щелочности среды (pH > ИЭТ) молекула также становится линейной в результате отталкивания отрицательно заряженных карбоксилат-ионов.

Методы экспериментального определения ИЭТ белков

1) Путем измерения степени набухания белков в растворах с различной кислотностью. В ИЭТ степень набухания белка минимальна (рисунок 23).

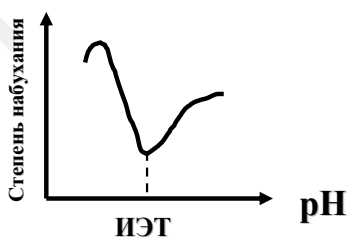


Рисунок 23 — Влияние кислотности среды на степень набухания полиамфолита

2) Путем измерения степени коагуляции белка в растворах с различной кислотностью. В ИЭТ степень коагуляции максимальна (рисунок 24).

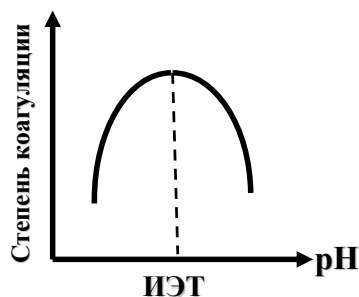


Рисунок 24 — Влияние кислотности среды на степень

Важнейшими факторами, вызывающими коагуляцию белка и других ВМС, являются:

- добавление электролитов (высаливание);
- добавление нерастворителей — жидкостей, в которых полимер практически не растворим.

Коагулирующее действие как электролитов, так и нерастворителей обусловлено их десольватирующим действием; они связывают молекулы растворителя, уменьшая тем самым плотность сольватной оболочки вокруг молекул ВМС.

3) Путем измерения электрофоретической подвижности белков (u) в растворах с различной кислотностью. В ИЭТ электрофоретическая подвижность белков равна нулю, так как их молекулы электронейтральны (рисунок 25).

(—)

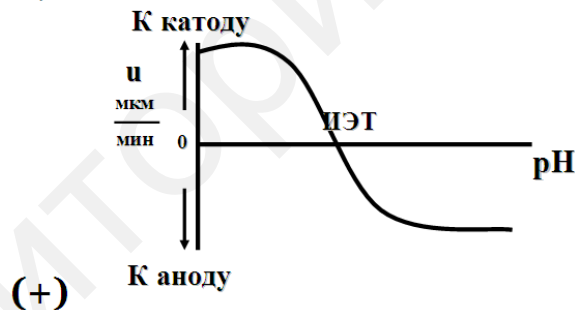


Рисунок 25 — Кривая электрофоретической подвижности белков и других полиамфолитов

Электрофорез используют не только для определения ИЭТ, но и для разделения смесей белков на фракции.

Коллоидная защита — это повышение порога коагуляции гидрофобных зольей в присутствии поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений. Механизм их защитного действия состоит в том, что адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, молекулы ПАВ и ВМС превращают лиофобные системы в лиофильные. Образовавшиеся частицы становятся устойчивыми к коагуляции вследствие эффекта сольватации.

Мерой защитного действия ВМС является «**золотое**» **число** — это минимальная масса (мг) сухого полимера, необходимая для защиты 10 мл золя золота от коагуляции при добавлении 1 мл 10 % раствора NaCl (таблица 36).

Таблица 36 — Золотые числа некоторых полимеров (мг)

Полимеры	Золотые числа полимеров (мг)
Желатин	0,008
Гемоглобин	0,05
Казеин	0,01
Крахмал	25

Измерение «золотого» числа спинномозговой жидкости используется как важный диагностический тест; оно существенно отличается от нормы при менингите и некоторых других заболеваниях.

Кроме «золотых», для количественной оценки защитного действия ВМС используют «рубиновые», «серебряные», «железные» и другие числа.

Коллоидная защита играет важную роль в жизнедеятельности организма. Например, белки крови стабилизируют дисперсии жиров, холестерина и малорастворимых солей кальция, предупреждая их выделение на стенках кровеносных сосудов.

При пониженной защитной функции белков возникает целый ряд заболеваний: подагра, атеросклероз, кальциноз, образование почечных и печеночных камней. Изучение коллоидной защиты имеет большое значение для понимания процессов нормального роста костной ткани, патологического отложения солей при атеросклерозе, подагре и образовании почечных и желчных камней.

Способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество газов (O_2 и CO_2) также обусловлена защитным действием белков.

В фармацевтической промышленности защитные свойства ВМС используются для получения концентрированных зольей серебра, ртути, золота и их радиоактивных изотопов. Например, лекарственные препараты протаргол и колларгол бактерицидного действия — это коллоидные растворы металлического серебра, стабилизированные белками.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

6.1. Методы получения ВМС.

6.2. Сравните свойства растворов ВМС и коллоидных растворов.

6.3. Каковы особенности растворения ВМС? Какой процесс называют набуханием?

6.4. Что называют ИЭТ белка? Методы определения ИЭТ белка. Какие свойства белка резко меняются в изоэлектрическом состоянии?

6.5. В каком из растворителей — вода, спирт, толуол, физиологический раствор — желатин будет набухать, а в каком — нет? Объясните причину.

6.6. В каком из растворов степень набухания каучука массой 10 г выше, если после набухания в бензоле его масса составила 22 г, а в толуоле — 31,4 г?

6.7. При каких значениях pH лучше всего разделить смесь ферментов с ИЭТ 4,8 и 7,9, соответственно? Ответ пояснить.

6.8. Желатин с ИЭТ 4,7 поместили в раствор, в котором концентрация ионов водорода в 1000 раз больше, чем в воде. В какой форме (катионной или анионной) будет находиться желатин в этом растворе?

7. ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Конспект лекций.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для мед. спец. вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высш. шк., 2005. — С. 526–548.
3. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 196–225.

Дополнительная:

1. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная литература, 1997. — С. 611–626.
2. Равич-Щербо, М. И. Физическая и коллоидная химия / М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. — М.: Высш. шк., 1975. — С. 196–245.

Приложение А

Некоторые важнейшие физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение	Единицы измерения
Постоянная Авогадро	N_A	6,02	10^{23} моль ⁻¹
Атомная единица массы	а.е.м.	1,66	10^{-27} кг
Масса электрона	m_e	9,11	10^{-31} кг
Масса протона	m_p	1,67	10^{-27} кг
Масса нейтрона	m_n	1,68	10^{-27} кг
Постоянная Планка	h	6,6262	10^{-34} Дж·с
Постоянная Фарадея	F	9,65	10^4 Кл/моль
Универсальная газовая постоянная	R	8,314	Дж/моль·К
Молярный объем газа	V_m	2,24	дм ³ /моль

Приложение Б

Электрохимический ряд напряжения металлов

Li K Sr Ba Ca Na Mg Al Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Hg Pt Au

Приложение В

**Относительные молекулярные массы
некоторых неорганических веществ**

Ионы	ОН ⁻	О ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
H ⁺	18	18	36,5	81	128	34	82	98	63	98	62	78
NH ₄ ⁺	35	-	53,5	98	145	68	116	132	80	149	96	112
Na ⁺	40	62	58,5	103	150	78	126	142	85	164	106	122
K ⁺	56	94	74,5	119	166	110	158	174	101	212	138	154
Mg ²⁺	58	40	95	184	278	56	104	120	148	262	84	100
Ca ²⁺	74	56	111	200	294	72	120	136	164	310	100	116
Ba ²⁺	171	153	208	297	391	169	217	233	261	601	197	213
Al ³⁺	78	102	133,5	267	408	150	294	342	213	122	234	282
Cr ³⁺	103	152	158,5	292	433	200	344	392	238	147	284	332
Zn ²⁺	99	81	136	225	319	97	145	161	189	385	125	141
Mn ²⁺	89	71	126	215	309	87	135	151	179	355	115	131
Fe ²⁺	90	72	127	216	310	88	136	152	180	358	116	132
Fe ³⁺	107	160	162,5	296	437	208	352	400	242	151	292	340
Cu ²⁺	98	80	135	224	318	96	144	160	188	382	124	140
Ag ⁺	125	232	143,5	188	235	248	294	312	170	419	276	292
Pb ²⁺	241	223	278	367	461	239	287	303	331	811	267	283

Приложение Г

Таблица растворимости солей и оснований в воде

Катионы \ Анионы	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Bi ³⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺
ОН ⁻		Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	М	Н	Р	Н	Н	М	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р	Н	Г	Г
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	М	М
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р		Р	Р		Р	Р	Н	М	М	Н	Н	
SCN ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	М	Р	Г	М	Н
CN ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Р	Р	М	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н	М	Г	Г	Р	М
CO ₃ ²⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Г	Г	Н	Н	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Г	Н	Н	Г
HCO ₃ ⁻	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Р	Р	-	Р	Р		Р	Р		Р	-	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Г	Г	Н	Г
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Г	Р	Р	Г	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Г	Г	Р	Г
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
C ₂ O ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	М	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р		Г	Р	Г
HCOO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	Г	Р	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Г	Г	Н	М	-	Н	Н	Н	М	М	М	Н	Г	Н	Н	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р

Примечание.

Р — вещество растворимо в воде; **М** — вещество мало растворимо в воде — нет достоверных данных; **Г** — вещество гидролизует; **Н** — вещество нерастворимо в воде; «—» — вещество не существует.

Приложение Д

Константы основности и pK_b для некоторых оснований

Основание	K_b	pK_b
Аммиак	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Анилин	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Метиламин	$4,4 \cdot 10^{-4}$	3,6
Мочевина	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Новокаин	$7,0 \cdot 10^{-6}$	5,16
Пиридин	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
Кофеин	$4,1 \cdot 10^{-4}$	3,39
Свинец гидроксид K_1	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
Свинец гидроксид K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52

Приложение Е

Константы кислотности и pK_a для некоторых кислот

Кислота	pK_a	K_a
HClO	7,25	$5,6 \cdot 10^{-8}$
HCl	-7	$1,0 \cdot 10^7$
H ₂ SO ₄	-3	$1,0 \cdot 10^3$
H ₃ O ⁺	-1,74	55
HNO ₃	-1,32	21
H ₂ SO ₃	1,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$
HSO ₃ ⁻	7,21	$6,3 \times 10^{-8}$
HF	3,13	$7,2 \cdot 10^{-4}$
HNO ₂	3,15	$7,1 \cdot 10^{-4}$
HCOOH	3,70	$2,2 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₅ COOH	4,89	$1,3 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ COOH	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HCN	9,00	$1,0 \cdot 10^{-9}$
H ₃ BO ₃	9,14	$7,3 \cdot 10^{-10}$
NH ₃ ⁺	9,25	$5,6 \cdot 10^{-10}$
H ₂ SiO ₄	9,5	$3,2 \cdot 10^{-10}$
H ₂ CO ₃	6,52	$3,0 \cdot 10^{-7}$
HCO ₃ ⁻	10,4	$4,0 \cdot 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	1,96	0,011

H_2PO_4^-	7,12	$7,6 \cdot 10^{-8}$
HPO_4^{2-}	12,3	$4,8 \cdot 10^{-13}$
H_2S	6,92	$1,2 \cdot 10^{-7}$
HS^-	13	$1,0 \cdot 10^{-13}$

Приложение Ж

Коэффициент активности некоторых ионов в водных растворах

Ионы	Ионная сила (I) раствора								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
H^+	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85
NH_4^+ , K^+ , Li^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44
OH^- , F^- , ClO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46
Na^+ , H_2PO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21
Mg^{2+} , Be^{2+}	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23
PO_4^{3-}	0,80	0,73	0,40	-	0,10	-	-	-	-
Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	0,80	0,74	0,45	-	0,18	-	-	-	-

Приложение И

Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Температура замерзания (°C)*	K (°×кг/моль)	Температура кипения (°C)*	E (°×кг/моль)
Вода H_2O	0	1,86	100	0,52
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-5,96	5,87	184,4	3,22
Ацетон CH_3COCH_3	-94,6	2,4	56,6	1,48
Бензол C_6H_6	5,5	5,12	80,1	2,53
Кислота уксусная CH_3COOH	16,6	3,90	117,9	2,93
Хлороформ CHCl_3	-63,2	4,9	61,2	3,88
Циклогексан C_6H_{12}	6,6	20,0	80,7	2,79
Четыреххлористый углерод CCl_4	-22,87	2,98	76,75	5,3
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-117,3	1,9	78,4	1,22

* измерения проводились при давлении равном 1 атм.

Приложение К

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
в водных растворах**

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,75 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$5,89 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Fe}(\text{cit})_2]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
$[\text{BiI}_4]^-$	$1,12 \cdot 10^{-15}$	$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$0,5 \cdot 10^{-30}$	$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-33}$	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,99 \cdot 10^{-18}$	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	0,1
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	$1,25 \cdot 10^{-30}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Pb}(\text{SCN})_4]^{2-}$	0,14	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	10

Приложение Л

**Константы растворимости (K_s) некоторых малорастворимых солей
и гидроксидов в водных растворах**

Вещество	K_s	Вещество	K_s
Ag_3AsO_3	$1,0 \cdot 10^{-17}$	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgNSC	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaHPO_4	$2,7 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
AgIO_3	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
AgNO_2	$1,6 \cdot 10^{-4}$	CuSO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
AlPO_4	$5,7 \cdot 10^{-19}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$	FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$
BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	FePO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$
BaCr_2O_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$

BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Mn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Na[Sb(OH) ₆]	$4,0 \cdot 10^{-8}$	SrCrO ₄	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Ni(OH) ₂	$2,1 \cdot 10^{-16}$	SrCr ₂ O ₄	$5,5 \cdot 10^{-8}$
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
PbCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-13}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Приложение М

Стандартные электродные потенциалы пар катион/металл в водных растворах при 25 °С

Электродная реакция	φ°, В	Электродная реакция	φ°, В
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,045	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,250
K ⁺ + e ⁻ → K	-2,925	Mo ³⁺ + 3e ⁻ → Mo	-0,200
Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,900	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,136
Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,870	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,126
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,714	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,000
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,370	Bi ³⁺ + 3e ⁻ → Bi	+0,215
Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,660	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,337
Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,180	Ru ²⁺ + 2e ⁻ → Ru	+0,450
Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,762	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0,799
Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,740	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+0,854
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,440	Pd ²⁺ + 2e ⁻ → Pd	+0,987
Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,403	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1,190
Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,280	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1,500

Приложение Н

Содержание биологически важных элементов в организме человека

Элемент	Содержание в организме (г/ на 70кг)	Массовая доля, %
Na	100	0,14
K	140	0,2
Mg	19	0,027
Ca	1000	1,4
C	16000	22,8
N	1800	2,6
O	43 000	61,5
P	780	1,1
S	140	0,2
Cl	95	0,14
Ag	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
V	0,013	$1,9 \cdot 10^{-5}$
W	0,013	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Au	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Co	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Mn	0,012	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Mo	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Cd	0,05	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Cu	0,072	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	2,3	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Fe	4,2	$6,0 \cdot 10^{-3}$

Приложение II

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С*

Электронно-ионное уравнение	φ°, V	Электронно-ионное уравнение	φ°, V
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,73	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}$	+0,54
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$	+0,86
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,356
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,88
$2\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63	$2\text{HgCl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	0,62
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,84	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,43	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2	$2\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,174	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,311	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,835
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,158	$\text{SeO}_8^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+1,15

* для всех электродных реакций концентрация раствора равна 1М и давлении равном 1 атм для газов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТЕМА 1. Вводное занятие. Правила техники безопасности при работу в химической лабоатории. Учение химического эквивалента. Способы выражения состава растворов.....	3
ТЕМА 2. Введение в титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование	15
ТЕМА 3. Оксидиметрия. Теоретические основы перманганатометрии	27
ТЕМА 4. Оксидиметрия. Теоретические основы иодометрии	37
ТЕМА 5. Химическая термодинамика. Тепловые эффекты химических реакций.....	44
ТЕМА 6. Термодинамика растворов. Гетерогенные равновесия	62
ТЕМА 7. Коллигативные свойства растворов	72
ТЕМА 8. Кислотно-основное равновесие. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Буферные растворы. Буферные системы крови.....	82
ТЕМА 9. Электрохимия и электрохимические методы исследования. Потенциометрический метод титрования	95

ТЕМА 10. Основы химической кинетики. Катализ. Понятие о ферментативных реакциях	107
ТЕМА 11. Комплексные соединения	119
ТЕМА 12. Основы качественного анализа. s-Элементы и их соединения	128
ТЕМА 13. p-Элементы и их соединения	141
ТЕМА 14. d-Элементы и их соединения	155
ТЕМА 15. Физико-химия поверхностных явлений. Хроматография	167
ТЕМА 16. Физико-химия дисперсных систем	177
ТЕМА 17. Физико-химия биополимеров и их растворов	188
Приложение А. Некоторые важнейшие физические постоянные	200
Приложение Б. Электрохимический ряд напряжения металлов	200
Приложение В. Относительные молекулярные массы некоторых неорганических веществ	200
Приложение Г. Таблица растворимости солей и оснований в воде	201
Приложение Д. Константы основности и pK_b для некоторых оснований	201
Приложение Е. Константы кислотности и pK_a для некоторых кислот	202
Приложение Ж. Коэффициент активности некоторых ионов в водных растворах	202
Приложение И. Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные некоторых растворителей	203
Приложение К. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах	203
Приложение Л. Константы растворимости (K_s) некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах	204
Приложение М. Стандартные электродные потенциалы пар катион/металл в водных растворах при 25 °С	205
Приложение Н. Содержание биологически важных элементов в организме человека	205
Приложение П. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С*	206

Репозиторий ГОМГМУ

Учебное издание

Лысенкова Антонина Владимировна
Филиппова Валентина Анатольевна
Чернышева Людмила Викторовна и др.

**РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по медицинскому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
по специальности 1-79 01 04 Медико-диагностическое дело

Редактор *Т. М. Кожемякина*
Компьютерная верстка *С. Н. Козлов*

Подписано в печать 07.09.2013.
Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная 80 г/м². Гарнитура «Таймс».
Усл. печ. л. 12,09. Уч.-изд. л. 13,22. Тираж 250 экз. Заказ № 275.

Издатель и полиграфическое исполнение
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»
ЛИ № 02330/0549419 от 08.04.2009.
Ул. Ланге, 5, 246000, Гомель.