

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

Кафедра общей и биоорганической химии

В. А. ФИЛИПОВА,
А. В. ЛЫСЕНКОВА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие
для студентов 1 курса
факультета по подготовке специалистов
для зарубежных стран медицинских вузов,
обучающихся на русском языке

Гомель
ГомГМУ
2016

УДК 54(072)
ББК 24.1я73
Ф 53

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент,
заведующая кафедрой химии Гомельского государственного
университета имени Ф. Скорины

Н. И. Дроздова;

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой физики и химии
Белорусского государственного университета транспорта

А. С. Неверов

Филиппова, В.А.

Ф 53 Общая химия: учеб.-метод. пособие для студентов 1 курса факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран медицинских вузов, обучающихся на русском языке / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова. — Гомель: ГомГМУ, 2016. — 276 с.
ISBN 978-985-506-859-5

Учебно-методическое пособие содержит теоретический материал, охватывающий основные разделы курса общей химии для медицинских вузов, а также включает описание лабораторных работ и задания для самостоятельной работы студентов.

Предназначено для студентов 1 курса факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран медицинских вузов, обучающихся на русском языке.

Утверждено и рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный медицинский университет» 28 июня 2015 г., протокол № 3.

**УДК 54(072)
ББК 24.1я73**

ISBN 978-985-506-859-5

© Учреждение образования
«Гомельский государственный
медицинский университет», 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Введение в объемный анализ.....	7
1.1. Закон эквивалентов	7
1.2. Количественные способы выражения состава растворов.....	10
Глава 2. Введение в титриметрические методы анализа.	
Кислотно-основное титрование.....	16
2.1. Основные понятия титриметрического анализа	16
2.2. Статистическая обработка результатов анализа.....	19
2.3. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	20
Глава 3. Перманганатометрия	26
3.1. Окислительно-восстановительные реакции. Их применение в объёмном анализе.....	26
3.2. Теоретические основы перманганатометрии	28
Глава 4. Иодометрия.....	33
Глава 5. Химическая термодинамика.....	39
5.1. Основные понятия химической термодинамики	39
5.2. Первый закон термодинамики	41
5.3. Термохимия.....	42
5.4. Второй закон термодинамики.....	45
5.5. Свободная энергия Гиббса	48
5.6. Биоэнергетика.....	50
5.7. Химическое равновесие.....	52
5.8. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)	54
5.9. Равновесия в биологических средах	55
Глава 6. Термодинамика растворов. Гетерогенные равновесия	61
6.1. Растворы и их классификация	61
6.2. Термодинамика растворения	62
6.3. Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде	63
Глава 7. Коллигативные свойства растворов.....	72
7.1. Первый закон Рауля	72
7.2. Эбулиоскопический закон Рауля.....	73
7.3. Криоскопический закон Рауля.....	75
7.4. Осмос. Осмотическое давление	76

Глава 8. Кислотно-основное равновесие в растворах	82
8.1. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса	82
8.2. Теории слабых и сильных электролитов	84
8.3. Электропроводность растворов	87
8.4. Роль электролитов в жизнедеятельности организма.....	89
8.5. Кислотность водных растворов и биологических жидкостей.....	92
8.6. Буферные растворы.....	92
8.7. Буферные системы крови	94
Глава 9. Электрохимия и электрохимические методы исследования.....	100
9.1. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций	100
9.2. Устройство и принцип действия гальванических элементов.....	105
9.3. Потенциометрические методы анализа	108
Глава 10. Химическая кинетика и катализ	115
10.1. Понятие о скорости и механизме химических реакций.....	116
10.2. Кинетические уравнения простых и сложных реакций	118
10.3. Влияние температуры на скорость химических реакций	123
10.4. Катализ и катализаторы.....	125
10.5. Кинетика ферментативных реакций	127
Глава 11. Строение вещества. Комплексные соединения	133
11.1. Строение ядра атома	134
11.2. Квантово-механическая модель электронной оболочки атома.....	136
11.3. Физико-химические характеристики атомов	140
11.4. Химическая связь и ее типы.....	140
11.5. Ковалентная связь	142
11.6. Водородная связь	149
11.7. Основные понятия химии комплексных соединений (КС)	151
11.8. Строение комплексных соединений	155
11.9. Металло-лигандное равновесие в растворах.....	158
Глава 12. Химия биогенных s-элементов	165
12.1. Основы биогеохимии	165
12.2. Химия s-элементов.....	167
12.3. Биологическая роль s-элементов	170
Глава 13. Химия биогенных p-элементов.....	177
13.1. Химия p-элементов	177
13.2. Биологическая роль p-элементов.....	179

Глава 14. Химия биогенных d-элементов.....	186
14.1. Химия d-элементов	187
14.2. Биологическая роль d-элементов.....	188
Глава 15. Физико-химия поверхностных явлений.....	198
15.1. Адсорбция. Виды адсорбции	198
15.2. Адсорбция ПАВ на границе раздела жидкость-газ	201
15.3. Адсорбция на твердых адсорбентах.....	206
15.4. Хроматографические методы анализа	211
Глава 16. Физико-химия дисперсных систем	217
16.1. Дисперсные системы и их классификация	217
16.2. Методы получения и очистки коллоидных растворов.....	219
16.3. Строение мицелл лиофобных зольей.....	221
16.4. Физические свойства зольей.....	223
16.5. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция.....	226
Глава 17. Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)	232
17.1. Общая характеристика ВМС.....	232
17.2. Набухание и растворение ВМС	234
17.3. Полиэлектролиты	235
17.4. Коллоидная защита	238
Приложения.....	243
Экзаменационные вопросы по курсу общей химии.....	268
Литература.....	275

Дорогой первокурсник!

Вы приступаете к изучению курса общей химии, который должен подготовить Вас к восприятию таких дисциплин клинического профиля как фармакология, биохимия, нормальной и патологической физиологии и других.

В курсе общей химии Вы познакомитесь с основными законами, которые описывают протекание важнейших биохимических процессов в живых организмах. Предложенный курс лекций должен помочь Вам в усвоении материала столь необходимого будущему врачу.

Надеемся, что Вы займете активную образовательную позицию — задавайте вопросы, ищите ответы в других учебных пособиях и Интернет-ресурсах, участвуйте в работе научного кружка, выполняйте дополнительные задания по дисциплине — будьте активны!

Вы надеемся, что данное пособие станет Вашим хорошим другом и помощником!

*С уважением
Авторы*

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ В ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Изучив содержание главы 1, студенты должны:

знать:

- формулировку закона эквивалентов и его математическое выражение;
- способы выражения состава растворов;

уметь:

- рассчитывать факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов анализируемых веществ;
- рассчитывать содержание анализируемого вещества в исследуемом растворе;

владеть:

- навыками приготовления растворов с заданной концентрацией.

1.1. Закон эквивалентов

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:

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

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

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

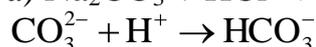
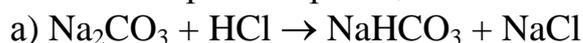
$$M_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{Число атомов металла} \times \text{валентность металла}}.$$

Для газообразных веществ определяется молярный объем эквивалента.

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

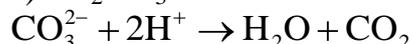
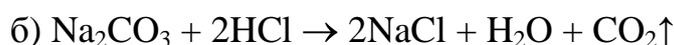
Например, $V_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль, а $V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль.

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



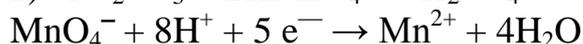
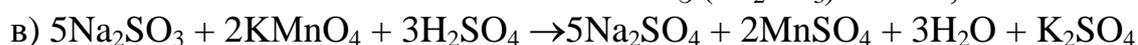
$$f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$$

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



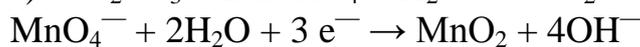
$$f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \text{ или } 0,5$$

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



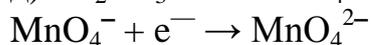
$$f_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \text{ или } 0,2$$

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



$$f_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$$

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



$$f_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 1$$

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

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

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

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

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

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

где m — масса вещества, г.

Следовательно,

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

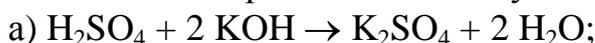
Для веществ в газообразном состоянии:

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

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

Примеры решения задач

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



Решение:

а) фактор эквивалентности веществ в реакциях ионного обмена зависит от того, какая часть реагента эквивалентна одному иону водорода. Поскольку для нейтрализации 1 моль серной кислоты необходимы 2 моль щелочи, факторы эквивалентности H_2SO_4 и KOH , рассчитанные по уравнению:

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

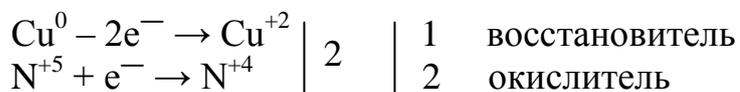
соответственно равны 1/2 и 1.

Молярная масса эквивалента вещества рассчитывается по уравнению:

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

Соответственно, $M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49$ г/моль, а $M_{\text{э}}(\text{KOH}) = 56 \cdot 1 = 56$ г/моль.

б) в окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности вещества зависит от числа отданных или принятых электронов. Составим электронный баланс следующей реакции:



1 моль меди отдаёт 2 моль электронов, следовательно, фактор эквивалентности меди равен 1/2. Аналогично находим, что фактор эквивалентности азотной кислоты равен 1. Далее определяем молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя:

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

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

Ответ:

а) $f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$

$f_{\text{э}}(\text{KOH}) = 1$

$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль

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

$$\begin{aligned} \text{б) } f_{\text{Э}}(\text{Cu}) &= 1/2 \\ M_{\text{Э}}(\text{Cu}) &= 32 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_{\text{Э}}(\text{HNO}_3) &= 1 \\ M_{\text{Э}}(\text{HNO}_3) &= 63 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Задача 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:

Реакция протекает по схеме: *гидразин* + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{соль}$.

В соответствии с законом эквивалентов

$$v_{\text{Э}}(\text{гидразина}) = v_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = v_{\text{Э}}(\text{соли}).$$

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

Считая $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$, 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: $M_{\text{Э}}(\text{гидразина}) = 16 \text{ г/моль};$ $M_{\text{Э}}(\text{соли}) = 65 \text{ г/моль}.$

1.2. 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 раствора измеряется в миллилитрах, то формула для расчета молярной концентрации приобретает 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:

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

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

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

Формула, связывающая молярную и нормальную концентрации, имеет вид:

$$C_M(X) = C_H \cdot f_{\text{э}}$$

В титриметрических методах анализа широко используется еще один способ выражения состава растворов, называемый титром.

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

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

Связь между молярной концентрацией и титром выражается уравнением:

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

а связь между нормальной концентрацией и титром описывается таким образом:

$$C_H(X) = \frac{1000 \cdot T(X)}{M_{\text{э}}(X)}, \quad C_H(X) = \frac{1000 \cdot T(X)}{f_{\text{э}}(X) \cdot M(X)}$$

Для обозначения доли компонента раствора используют массовую долю вещества, обозначаемую ω (*омега*) и объемную долю — φ (*фи*).

Они рассчитываются по уравнениям:

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

где $m(X)$ и m — масса компонента и масса раствора;

$V(X)$ и V — объем компонента и объем раствора.

Молярная (мольная) доля — χ (*хи*) рассчитывается по уравнению:

$$\chi(X) = \frac{\nu(X)}{\Sigma \nu},$$

где $\nu(X)$ 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.

Примеры решения задач

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

Решение:

Молярная концентрация раствора и титр вещества рассчитываются по формулам:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega(\%) \cdot \rho}{M(\text{вещества})}; \quad T = \frac{C_n \cdot M_0(\text{вещества})}{1000}$$

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

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

Решение:

Нормальная концентрация рассчитывается по формуле:

$$C_n(X) = \frac{\nu_3(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_3(X) \cdot V}$$

Рассчитаем массу серной кислоты в приготовленном растворе:

$$m(H_2SO_4) = C_n \cdot M_3 \cdot V$$
$$m(H_2SO_4) = 2 \cdot 98 \cdot 0,5 \cdot 0,1 = 9,8 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу исходного раствора с массовой долей равной 56 %:

$$m_{\text{исх. раствора}} = \frac{m(H_2SO_4)}{\omega}$$
$$m_{\text{исх. р - ра}} = \frac{9,8}{0,56} = 1,75 \text{ г}$$

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.

Учебно-исследовательская работа № 1 Приготовление растворов с заданной концентрацией

В химической практике часто используют приготовление разбавленных растворов из более концентрированных. 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,

$$C_M(\text{конц}) \cdot V(\text{конц}) = C_M(\text{разб}) \cdot V(\text{разб})$$

химическое количество растворенного вещества до разбавления	химическое количество растворенного вещества после разбавления
-------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Лабораторная работа № 1

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

Определите ареометром плотность исходного концентрированного раствора NaCl. По таблице (приложение 2) 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 или 100 мл), в соответствии с предложенным заданием. Перелейте приготовленный раствор в цилиндр и измерьте его плотность с помощью ареометра.

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 (D) и относительную (D_0) ошибки эксперимента, используя формулы:

$$D = X_{\text{экс.}} - X_{\text{ист.}}$$
$$D_0 = \frac{D}{X_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

где D — абсолютная ошибка;

D_0 — относительная ошибка;

$X_{\text{экс.}}$ и $X_{\text{ист.}}$ — соответственно, экспериментальное и истинное значение 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 мл вставьте воронку и перенесите в нее навеску вещества. Небольшим количеством дистиллированной воды смойте веществ-

во 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 (приложение 2) плотность полученного раствора Na_2CO_3 и рассчитайте его массовую долю 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 (приложение 2) значение плотности полученного раствора натрий карбоната и расчет его массовой доли в растворе.

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) мольная доля растворенного вещества.

Задачи для самостоятельного решения

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, моляльность 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, если известно, что ее массовая доля составляет 37 %, а $\rho = 1,664$ г/мл. Какая это кислота? Чему равны молярная концентрация, моляльность и титр раствора этой кислоты?

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

ГЛАВА 2 ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Изучив содержание главы 2, студенты должны:

знать:

- сущность и классификацию методов объемного анализа;
- теоретические основы метода нейтрализации;

уметь:

- рассчитывать содержание анализируемого вещества на основе закона эквивалентов;
- выполнять статистическую обработку полученных данных;

владеть:

- навыками титрования анализируемых растворов.

2.1. Основные понятия титриметрического анализа

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 также 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), титриметрический (объемный) и физико-химические методы. Первый метод основан на точном измерении массы определяемого вещества, второй — на измерении объемов исследуемых растворов, а третий — на измерении физико-химических характеристик анализируемых объектов.

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.

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.

Первый способ заключается в том, что 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 или первичными стандартами. Для их получения применимы только те вещества, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- вещество должно быть химически чистым, т. е. должно содержать посторонних примесей не более 0,05–0,1 %;
- состав вещества должен строго соответствовать формуле;
- вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде и в растворе.

Второй способ приготовления титрантов используется тогда, когда вещества не удовлетворяют вышеприведенным требованиям. В этом слу-

чае сначала готовят раствор приблизительно нужной концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию, титруя стандартным раствором. Такие титранты называются *стандартизированными* или *рабочими* растворами (вторичные стандарты).

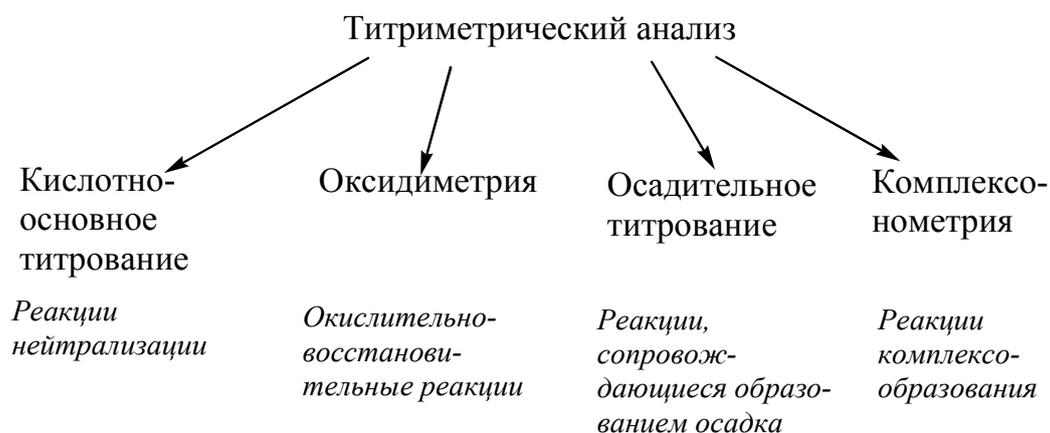
К реакциям, используемым в титриметрическом анализе, предъявляют определенные требования:

- реакция должна быть практически необратимой ($K > 10^8$);
- реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением химической реакции, без побочных продуктов;
- реакция должна протекать достаточно быстро;
- 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.).

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.

2.2. Статистическая обработка результатов анализа

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 ($X_{i\text{cp.}}$):

$$X_{i\text{cp.}} = \Sigma X_i / n,$$

где n — число измерений;

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

$$d_i = X_i - X_{i\text{cp.}}$$

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

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

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 $X_{cp.} \pm 2s$.

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

где t — коэффициент Стьюдента, значения которого при различных p и f приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — 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:

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

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.

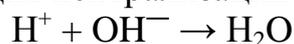
$$\varepsilon_\alpha = \pm 0,0003 \cdot 4,30 = \pm 0,0013$$

Ответ аналитической задачи должен быть представлен так:

$$m = 0,0584 \pm 0,0013 \text{ (г)}.$$

2.3. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

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



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 кислотами.

Кислотно-основное титрование позволяет решать многие задачи, возникающие при клиническом анализе биологических жидкостей, как при постановке диагноза, так и при лечении больных. Определение кислотно-

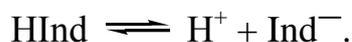
сти желудочного сока, буферной емкости крови и спинномозговой жидкости — примеры использования кислотно-основного титрования в клинической практике. Кроме того, при помощи метода нейтрализации можно анализировать лекарственные вещества, устанавливать доброкачественность продуктов питания (например, молока). 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 обычно используют растворы щавелевой H₂C₂O₄·2H₂O или янтарной H₂C₄H₄O₄ кислот.

Реакции между кислотами и основаниями не сопровождаются внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности применяют специальные вещества — кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы — слабые кислоты или основания, степень ионизации которых определяется концентрацией катионов водорода в растворе. Для индикатора-кислоты HInd в водном растворе устанавливается 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 2.2). Индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т. е. в определенном интервале значений pH, называемом интервалом перехода.

Таблица 2.2 — 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.

Пример решения задач

Задача. Вычислите массу хлороводородной кислоты в 0,5 л желудочного сока, если на титрование 15,0 мл раствора желудочного сока пошло 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: $\nu_{\text{Э}}(\text{HCl}) = \nu_{\text{Э}}(\text{KOH})$

$$\frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{C_{\text{H}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{1000}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента кислоты:

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

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

2) Титр соляной кислоты рассчитаем по формуле:

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

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

3) Массу кислоты рассчитаем по формуле:

$$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot V_{\text{общ}}(\text{р-ра});$$

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

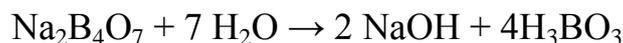
Ответ: $m(\text{HCl}) = 2,24 \text{ г.}$

Учебно-исследовательская работа № 2 Кислотно-основное титрование

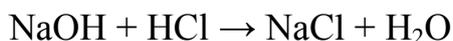
Лабораторная работа № 1

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

При растворении в воде бора сильно гидролизуеться по аниону с образованием слабой ортоборной кислоты:



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



Суммируя эти два уравнения, получаем:



Раствор в точке эквивалентности содержит H_3BO_3 , которая обуславливает слабокислотную реакцию среды, поэтому титрование выполняют в присутствии метилоранжа (таблица 2.2).

Перед началом титрования необходимо подготовить к работе бюретку. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально, после чего ее промывают дистиллированной водой и ополаскивают приготовленным раствором HCl . Затем бюретка заполняется рабочим раствором соляной кислоты до нулевой отметки. Убедитесь, что в носике бюретки нет пузырьков воздуха.

Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора, а затем при помощи аналитической пипетки переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1–2 капли метилоранжа. Пробу в колбе титруйте раствором HCl до перехода краски индикатора из желтой в оранжевую. 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.

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. Полученные результаты занесите в таблицу 1.

Таблица 1 — Результаты титрования рабочего раствора HCl стандартным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

№	$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, мл	$V(\text{HCl})$, мл	$V_{\text{ср.}}(\text{HCl})$, мл	$C_{\text{н}}\text{HCl}$, моль/л	$T(\text{HCl})$, г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

По данным таблицы 1 рассчитаем средний объем раствора HCl , пошедший на одно титрование:

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

По закону эквивалентов рассчитайте нормальность и титр рабочего раствора соляной кислоты:

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

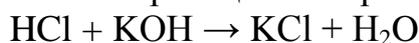
$$C_n(\text{HCl}) = \frac{C_n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_n(\text{HCl}) \cdot M_3(\text{HCl})}{1000}$$

Лабораторная работа № 2

Определение массы КОН в исследуемом растворе

В основе определения лежит реакция нейтрализации:



К анализируемому раствору КОН, находящемуся в мерной колбе на 50 мл, добавьте дистиллированную воду до метки. Затем перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 1–2 капли фенолфталеина.

Титрование исследуемого раствора выполняют рабочим раствором соляной кислоты до появления бледно-розовой окраски. Результаты титрования занесите в таблицу 2.

Таблица 2 — Результаты титрования раствора КОН рабочим раствором HCl

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

Рассчитайте нормальность и титр раствора КОН, используя полученные данные:

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

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

$$T(\text{KOH}) = \frac{C_n(\text{KOH}) \cdot M_3(\text{KOH})}{1000}$$

Массу КОН в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

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

Полученные результаты занесите в таблицу 2.

Закончив титрование ополосните колбы дистиллированной водой, а также слейте кислоту из бюретки и промойте её.

Выполните статистическую обработку результатов.

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.

Вопросы для самоконтроля знаний

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

1. Основные понятия объемного анализа: титрование, титрант, точка эквивалентности.
2. Требование к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
3. Классификация методов титриметрического анализа.
4. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).
5. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
6. Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?
7. В чем заключается сущность прямого титрования?

Задачи для самостоятельного решения

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

ГЛАВА 3 ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Изучив содержание главы 3, студенты должны:

знать:

- основы методов окислительно-восстановительного титрования;
- теоретические основы метода перманганатометрии;

уметь:

- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций;
- рассчитывать содержание анализируемого вещества на основе закона эквивалентов;
- выполнять статистическую обработку полученных данных;

владеть:

- навыками перманганатометрического титрования анализируемых растворов.

3.1. Окислительно-восстановительные реакции. Их применение в объемном анализе

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.

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

Для расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР используют два метода: 1) метод электронного баланса; 2) метод ионно-электронных схем (метод полуреакций).

Метод электронного баланса рекомендуется использовать для реакций, протекающих в газовой или твердой фазах, а метод полуреакций — для реакций, протекающих в водных растворах.

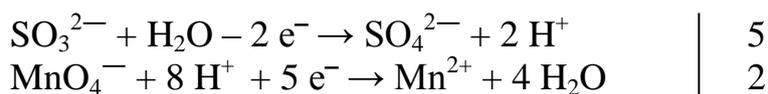
Метод полуреакций основан на составлении двух ионных уравнений (полуреакций) для окисления восстановителя и восстановления окислителя.

В уравнениях полуреакций записывают реально присутствующие частицы. Сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты и неэлектролиты — в виде молекул.

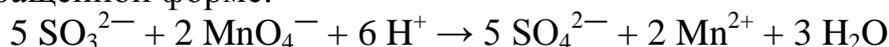
Метод полуреакций учитывает роль среды. *Если реакция протекает в кислой среде, то в полуреакции могут быть включены только моле-*

кулы 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 натрий сульфита калий перманганатом в кислой среде:

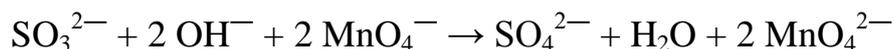
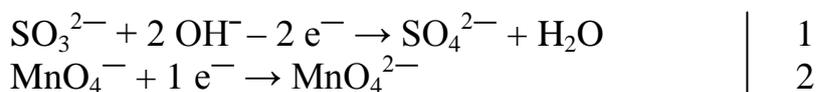
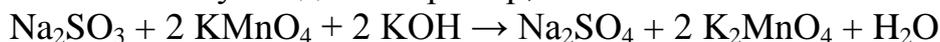


После приведения подобных членов получим ионное уравнение реакции в сокращенной форме:

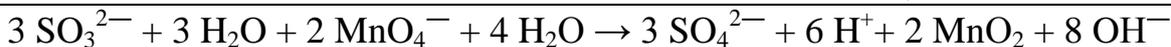
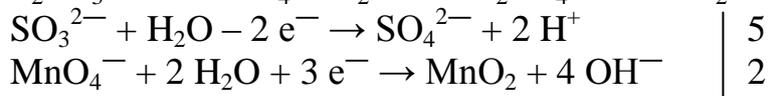
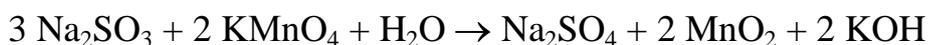


Полученные коэффициенты переносят в молекулярное уравнение.

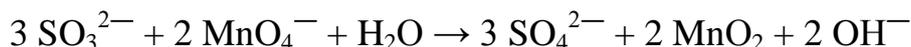
Если реакция протекает в щелочной среде, то в полуреакции могут быть включены только молекулы воды H_2O и ионы OH^- . На каждый недостающий в одной из частей полуреакции атом кислорода нужно добавить по два иона OH^- , тогда во второй части реакции пойдет уменьшенное в два раза число молекул воды. Например,



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



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) чтобы уравнивать суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции, необходимо добавить или вычесть нужное 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;

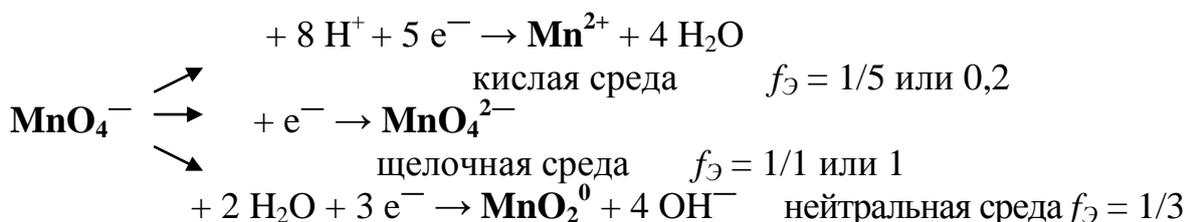
6) расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.

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 .

3.2. Теоретические основы перманганатометрии

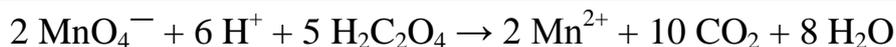
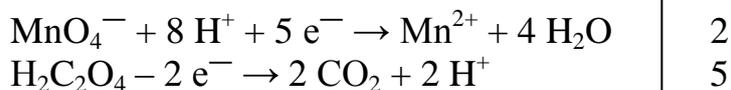
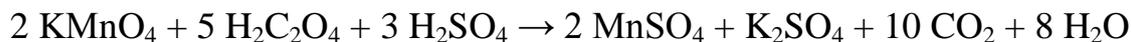
Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ калий перманганатом. Окислительная способность перманганат иона и продукты его восстановления зависят от реакции среды:



Перманганатометрическое титрование проводят в сильноокислой среде, в которой MnO_4^- проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Продуктом восстановления MnO_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 используют раствор разбавленной 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:



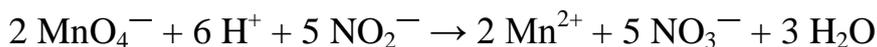
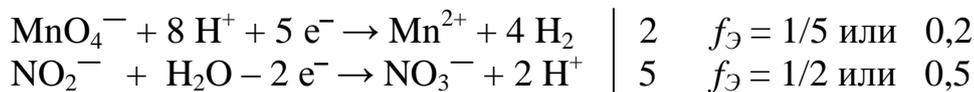
Данная реакция является автокаталитической; её катализатором служат ионы Mn^{2+} , образующиеся в ходе процесса. Чтобы ускорить обесцвечивание первых порций KMnO_4 , реакционную смесь в колбе для титрования нагревают до 80–90 °С (кипятить нельзя во избежание разложения щавелевой кислоты). После появления 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.

Пример решения задач

Задача. На титрование 25,0 мл 0,050 н. раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора натрий нитрита. Вычислите массу натрий нитрита, содержащегося в 100 мл раствора.

Решение:

Запишем уравнение химической реакции:



1) По закону эквивалентов: $v_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = v_{\text{Э}}(\text{NaNO}_2)$

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C_{\text{н}}(\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2)$$

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

$$C_{\text{н}}(\text{NaNO}_2) = \frac{25,0 \cdot 0,05}{10,2} = 0,123 \text{ моль / л}$$

2) Рассчитаем титр раствора натрий нитрита по формуле:

$$T(\text{NaNO}_2) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NaNO}_2)}{1000}$$

$$T(\text{NaNO}_2) = \frac{0,123 \cdot 34,5}{1000} = 0,00424 \cdot \text{г / мл}$$

3) Массу натрий нитрита рассчитаем по формуле:

$$m(\text{NaNO}_2) = T(\text{NaNO}_2) \cdot V_{\text{общ}}(\text{раствора})$$

$$m(\text{NaNO}_2) = 0,00424 \cdot 100 = 0,424 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{NaNO}_2) = 0,424 \text{ г.}$

Учебно-исследовательская работа № 3 Перманганатометрия

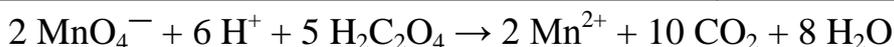
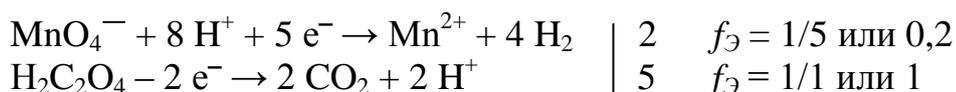
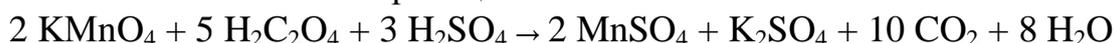
Лабораторная работа № 1

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 устанавливаются 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 1.

Таблица 1 — 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(KMnO_4), мл	V _{ср} (KMnO_4), мл	C _н (KMnO_4), моль/л	T(KMnO_4), г/мл
1	10,0				
2	10,0				
3	10,0				

Расчеты производят с использованием формул:

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

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

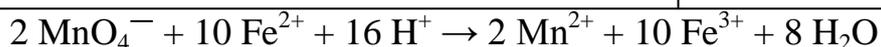
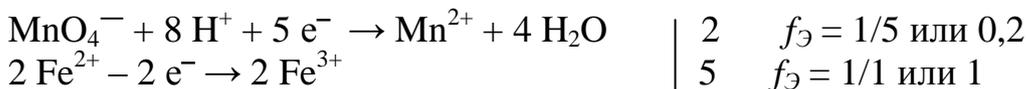
$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Результаты вычислений занесите в таблицу 1.

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. Перелейте полученный раствор в стакан. В колбу для титрования внесите при помощи аналитической пипетки 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 с. 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 2.

Таблица 2 — Результаты титрования исследуемого раствора FeSO_4 рабочим раствором KMnO_4 с установленным титром

№	$V(\text{Fe}^{2+})$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_{\text{H}}(\text{Fe}^{2+})$, 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:

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

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

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

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

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

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.

Вопросы для самоконтроля знаний

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

2. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.

3. Теоретические основы метода перманганатометрии.

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

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 молярные массы эквивалентов массы $KMnO_4$ в том и другом случае?

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

7. Почему при титровании раствора 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 $KMnO_4$?

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





Задачи для самостоятельного решения

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 0,0244 г дигидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) израсходовано 19,5 мл раствора KMnO_4 . Вычислите нормальную концентрацию эквивалента и титр раствора калий перманганата.

Ответ: 0,01986 моль/л

0,000628 г/мл

ГЛАВА 4 ИОДОМЕТРИЯ

Изучив содержание главы 4, студенты должны:

знать

- теоретические основы метода иодометрии;
- применение методов оксидиметрии в медико-биологических исследованиях;

уметь

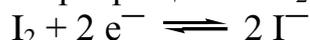
- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций;
- рассчитывать содержание анализируемого вещества на основе закона эквивалентов;
- выполнять статистическую обработку полученных данных;

владеть

- навыками иодометрического титрования анализируемых растворов.

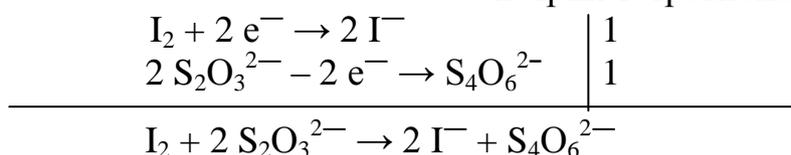
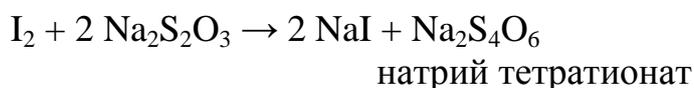
Иодометрический метод объемного анализа открывает перед исследователем широкие возможности для точного количественного определения широкого спектра веществ в растворах, в том числе в биологических жидкостях. По сравнению с другими титриметрическими методами метод иодометрии отличается высокой степенью точности и надежности полученных данных.

Метод иодометрии основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с обратимым превращением I_2 в ионы I^- :



Свободный йод является окислителем, а иодид-ион является восстановителем. Йодометрические методы анализа применяются как для определения окислителей, так и для определения восстановителей. Основными рабочими растворами в иодометрии являются растворы йода I_2 для прямого титрования восстановителей и раствор натрий тиосульфата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 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:

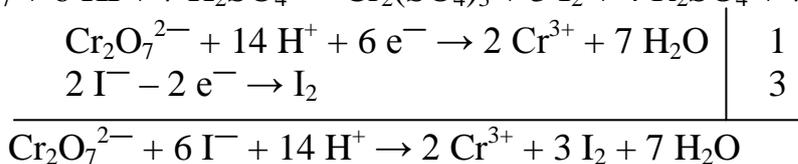
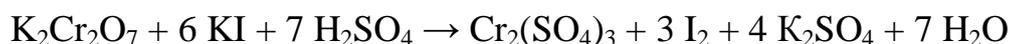


$M(Na_2S_2O_3) = M_{\text{Э}}(Na_2S_2O_3)$, так как $f_{\text{Э}}(Na_2S_2O_3) = 1$.

Для фиксации точки эквивалентности в иодометрии используется водный раствор крахмала, который образует с молекулярным йодом йод-крахмальный комплекс синего цвета. При титровании восстановителей рабочим раствором йода точка эквивалентности определяется по появлению 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 титруют в присутствии крахмала рабочим раствором натрий тиосульфата, а затем по его объему, израсходованному на титрование, определяют количество окислителя.

Калий дихромат в кислой среде реагирует с растворимыми иодидами с образованием эквивалентного количества молекулярного йода:



Образовавшийся молекулярный йод титруют раствором натрий тиосульфата до точки эквивалентности.

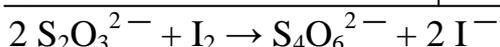
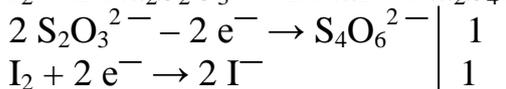
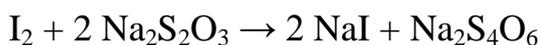
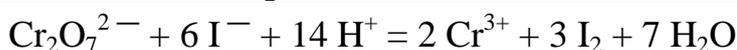
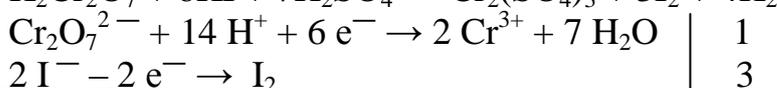
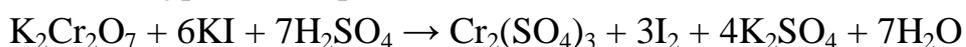
Согласно закону эквивалентов, $v_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v_{\text{Э}}(\text{I}_2) = v_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Пример решения задач

Задача. В раствор, содержащий калия йодид, подкисленный серной кислотой, ввели 25,00 мл 0,050 н. раствор калий дихромата. На титрование выделившегося йода затрачено 22,80 мл раствора натрий тиосульфата. Вычислите молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора натрий 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

$$\frac{C_{\text{н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}$$

Соответственно, молярную концентрацию эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ находим как:

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

Ответ: $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}) = 0,0548 \text{ моль/л}$.

Учебно-исследовательская работа № 4 Иодометрия

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 раствора 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 1.

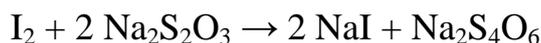
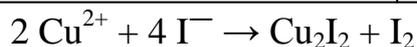
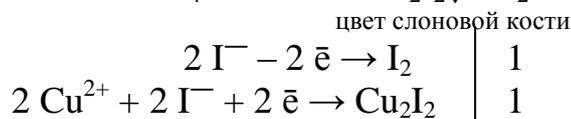
Таблица 1 — Результаты титрования рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

№	$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, 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 .

Получите у лаборанта исследуемый раствор CuSO_4 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 10 мл раствора KI и по 10 мл 2 н. раствора

серной кислоты. Накройте колбы часовым стеклом, оставьте смесь в темноте на 5 минут для завершения реакции. После этого титруйте раствор рабочим раствором натрий тиосульфата, прибавляя крахмал в самом конце титрования. В конце титрования смесь приобретает цвет слоновой кости вследствие образования трудно растворимого медь (I) иодида.

Повторите титрование три раза. Для каждого результата титрования рассчитывайте нормальность, титр и массу меди в исследуемом растворе CuSO_4 . Полученные данные занесите в таблицу 2 и выполните статистическую обработку полученных результатов.

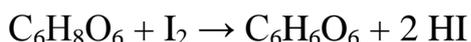
Таблица 2 — Определение массы меди в исследуемом растворе

№	$V(\text{CuSO}_4)$, 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:



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 титруйте 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 3.

Таблица 3 — Результаты титрования раствора аскорбиновой кислоты стандартным раствором йода

№	$V(\text{АК})$, мл	$V(\text{I}_2)$, мл	$V_{\text{ср.}}(\text{I}_2)$, мл	$C_n(\text{АК})$, мл	$T(\text{АК})$, г/мл	$m(\text{АК})$, 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.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Теоретические основы метода иодометрии.
2. Как действуют NaOH и Na₂S₂O₃ на раствор йода? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
3. Почему при иодометрическом определении окислителей употребляют избыток KI?
4. Что Вам известно о биологической роли аскорбиновой кислоты?
5. Закончите следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:
 - а) $K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
 - б) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \dots$
 - в) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \dots$
 - г) $I_2 + KOH \rightarrow KIO_3 + \dots$
 - д) $H_2SO_{4(конц.)} + HI \rightarrow H_2S + \dots$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Определите массу Na₂S₂O₃·5 H₂O, 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 натрий тиосульфата, пошло 81,5 мл 0,100 н. раствора йода. Вычислите массовую долю Na₂S₂O₃·5H₂O в техническом образце.

Ответ: 80,8 %.

ГЛАВА 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Изучив содержание главы 5, студенты должны:

знать

- основные понятия химической термодинамики;
- сущность первого и второго законов термодинамики;
- закон Гесса и следствия, вытекающие из него;
- факторы, определяющие направление самопроизвольного протекания химических реакций;

уметь

- составлять термохимические уравнения реакций;
- проводить расчеты изменения термодинамических функций системы при протекании химических реакций;
- прогнозировать направление самопроизвольного протекания химических реакций;

- давать термодинамическую характеристику химического процесса;

владеть

- навыками использования таблиц термодинамических характеристик различных веществ.

5.1. Основные понятия химической термодинамики

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.

Энергия — это способность совершать работу (кДж, ккал); $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$.

Энергия бывает потенциальной — энергия взаимодействия и кинетической — энергия движения. Кроме того, по видам совершаемых работ различают: химическую, электрическую, световую, механическую, звуковую, поверхностную и другие виды энергии.

В классической механике **работа (A)** определяется как произведение силы (**f**) на длину пути (**l**): $A = \mathbf{f} \times d\mathbf{l}$. В термодинамике работа имеет более широкое толкование. Ее рассматривают как способ превращения одного вида энергии в другой ее вид. Различают: (а) работу расширения газа, рав-

ную произведению давления на изменение объема системы ($p \cdot \Delta V$), и (б) полезную работу A' .

Важнейшими видами полезной работы в организме являются:

- механическая работа, которая выполняется при сокращении мышц;
- осмотическая работа почек и цитоплазматических мембран по переносу веществ против градиента концентраций;
- 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).

Закрытые 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, но являются удобными упрощенными моделями реальных процессов.

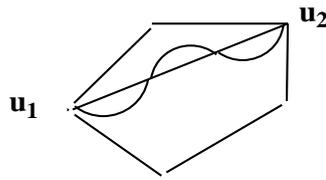
Термодинамическое описание системы включает:

- набор термодинамических параметров, таких как температура (T), давление (p), объем (V), химическое количество вещества (ν), масса (m). Изменение хотя бы одного параметра свидетельствует о протекании термодинамического процесса;
- набор термодинамических функций, описывающих способность системы совершать работу.

Термодинамические функции делятся на два вида: функции состояния и функции процесса.

Функции состояния — это такие функции, изменения которых зависят от начального и конечного состояния системы и не зависят от числа промежуточных стадий процесса; к ним относятся внутренняя энергия системы (U), энтальпия или теплосодержание системы (H), энтропия (S) и свободная энергия Гиббса (G).

Важнейшей функцией состояния является **внутренняя энергия системы (U)**, представляющая совокупность потенциальной и кинетической энергии всех ее структурных единиц. Независимо от числа промежуточных стадий процесса, изменение внутренней энергии системы равно разности энергии продуктов и реагентов: $\Delta U = U_2 - U_1$



Функции процесса зависят числа промежуточных стадий; к ним относятся теплота (Q) и работа (A).

5.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является выражением всеобщего закона сохранения энергии: **энергия не создается и не разрушается; она превращается из одного вида в другой или переходит из одной системы в другую.**

Закон термодинамики был сформулирован в середине XIX в. Значительный вклад в развитие идей термодинамики внесли Б. Томпсон, Р. Майер и Дж. Джоуль.

В организме человека превращение одного вида энергии в другой сопровождается совершением работы. Например, химическая энергия пищи превращается в механическую энергию, что сопровождается механической работой мышц. Кроме того, химическая энергия превращается в электрическую энергию; при этом выполняется работа нервной ткани. Звуковая энергия трансформируется в электрическую (совершается работа внутреннего уха), и световая энергия превращается в электрическую (выполняется работа сетчатки глаза). Таким образом, **работа есть способ превращения одного вида энергии в другой.**

Первый закон термодинамики не имеет доказательств, но является результатом опыта, накопленного человечеством. Ярким доказательством его справедливости служит невозможность создания вечного двигателя первого рода. **Вечный двигатель первого рода** — это машина, совершающая работу без поглощения энергии из окружающей среды. Первые проекты вечного двигателя появились в 13 в. В 1775 г. Парижская Академия Наук приняла решения не рассматривать заявки на патентование вечного двигателя из-за очевидной невозможности их создания.

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:

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

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

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

где $U + pV = H$,

H — термодинамическая функция состояния, называемая **энтальпией** или **теплосодержанием системы**.

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:

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

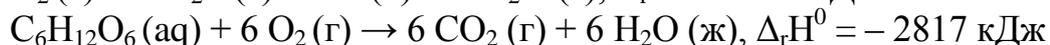
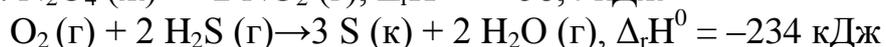
где μ — коэффициент пропорциональности, называемый химическим потенциалом; $\Delta\nu$ — изменение количества вещества, моль.

5.3. Термохимия

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

$\Delta_r H^0_{298}$ — это обозначение **стандартной теплоты реакции**, то есть теплоты, измеренной *при стандартных условиях*: $T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$, $C_M = 1 \text{ M}$, $pH = 7$.

Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты и агрегатное состояние веществ, называются *термохимическими уравнениями*. Например: $N_2O_4 (\text{ж}) \rightarrow 2 NO_2 (\text{г})$, $\Delta_r H^0 = + 58,4 \text{ кДж}$



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.

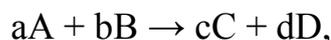
Закон Гесса есть следствие первого закона термодинамики, так как энтальпия является функцией состояния, и ее изменение определяется лишь энергетическим состоянием реагентов и продуктов: $\Delta H = H_2 - H_1$.

Следствия из закона Гесса позволяют рассчитать тепловые эффекты химических реакций.

Следствие 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 (приложение 14).

Для условной химической реакции:

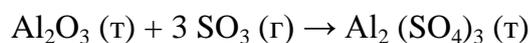


тепловой эффект реакции рассчитывается как сумма теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов:

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

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте теплоту химической реакции, используя стандартные теплоты образования веществ:



Вещество	Агрегатное состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
Al_2O_3	т	- 1,675.1
SO_3	г	-395.2
$Al_2(SO_4)_3$	т	-3,434

Решение:

$$\Delta_r H = \Delta_f H^\circ_{298} (Al_2 (SO_4)_3) - \Delta_f H^\circ_{298} (Al_2O_3) - 3 \times \Delta_f H^\circ_{298} (SO_3) =$$

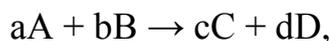
$$= - 3,434 - (-1,675.1) - 3 \times (- 395.2) = - 753.3 \text{ кДж.}$$

Ответ: при протекании данной химической реакции выделяется 753,3 кДж теплоты.

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

Теплота сгорания, обозначаемая $\Delta_{сг} H$ — это тепловой эффект окисления одного моль вещества в чистом кислороде до высших оксидов (приложение 15).

Для условной химической реакции:



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

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

Задача 2. Вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы:



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:

$$\Delta_r H = \Delta_{cr} H(C_6H_{12}O_6) - 2 \cdot \Delta_{cr} H(C_2H_5OH) = -2816 - 2 \cdot (-1236) = -314 \text{ (кДж)}$$

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

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

Термохимия является основой диетологии, науки о рациональном питании. Приведенные теплоты сгорания (кДж/г или ккал/г) пищевых продуктов характеризуют их энергетическую ценность и составляют: жиры ~ 37 кДж/г, белки углеводы ~ 17 кДж/г (таблица 5.1).

Таблица 5.1 — Химический состав и калорийность некоторых пищевых продуктов

Название продукта	Содержание, %				Калорийность, кДж/моль
	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 зависит от его физической нагрузки и 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 также возрастают при некоторых 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 21 века. 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.

5.4. Второй закон термодинамики

Химические реакции и физико-химические процессы можно разделить на две группы: самопроизвольные (спонтанные) и несамопроизвольные (неспонтанные).

Самопроизвольные процессы протекают без сообщения системе дополнительной энергии из окружающей среды. Самопроизвольными являются процессы растворения, диффузии, осмоса, расширения газа в пустоту. Пределом протекания самопроизвольных процессов является состояние термодинамического равновесия.

Термодинамическое равновесие — это такое состояние системы, в котором ее термодинамические параметры (Т, р, V и др.) не изменяются во времени и имеют одинаковое значение во всех точках объема системы. Система, находящаяся в равновесии, не способна выполнять работу. Термодинамическое равновесие достигается только в закрытых и изолированных системах. Оно не достижимо для открытых систем из-за постоянно изменяющихся внешних условий. Для открытых систем аналогом равновесного является **стационарное состояние**, обусловленное сбалансированностью потоков энергии и вещества в систему и из системы. Стационарное состояние характеризуется длительным постоянством термодинамических параметров системы и одновременной способностью совершать полезную работу.

Для протекания несамопроизвольных процессов необходимо сообщить системе дополнительную энергию. Например, фотосинтез, протекающий под воздействием УФ излучения.

Рассмотрение вопросов о характере протекания процессов выполняется в рамках второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики был сформулирован на основе анализа действия тепловых машин. Тепловая машина – это устройство, в котором тепловая энергия превращается в механическую работу (рисунок 5.1.).

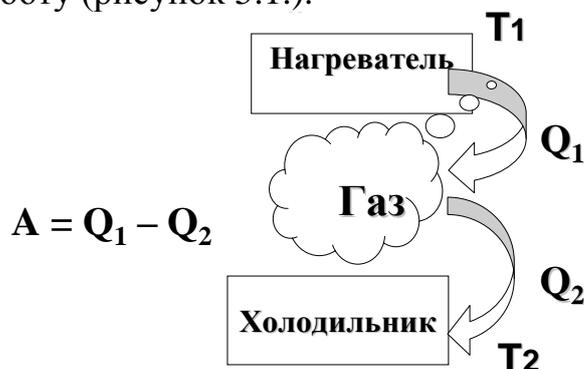


Рисунок 5.1 — Схема идеальной тепловой машины

Большой вклад в изучение теории тепловых машин внес французский инженер С. Карно, сформулировавший две теоремы, носящие его имя.

Теоремы Карно:

- 1) Коэффициент полезного действия тепловой машины, не зависит от рода рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя и холодильника.
- 2) Коэффициент полезного действия тепловой машины всегда меньше единицы (уравнение Карно):

$$\text{к.п.д.} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Поскольку $T_2 \neq 0$, (абсолютный нуль не достижим), то к.п.д. < 1

Теоретический вывод подтверждается практикой. К.п.д. самых современных тепловых машин невысок: для тепловозов $\sim 20\%$, для двигателей внутреннего сгорания $\sim 30\%$. К.п.д. превращения химической энергии пищи в организме человека $\sim 25\%$, к.п.д. превращения АТФ в работу мышц $\sim 50\%$, а к.п.д. здорового сердца составляет $\sim 43\%$.

Формулировки второго закона термодинамики

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

Для математического описания второго закона термодинамики используют термодинамическую функцию состояния, называемую **энтропией** (S , Дж/К). Термин «энтропия» был предложен Клаузиусом в 1865 г.

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 имеет следующий вид: $S = k \cdot \ln W$,
 где k — константа Больцмана, равная $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К,

W — термодинамическая вероятность системы, т. е. число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние. Микросостояние — это скорость, энергия, импульс движения и другие характеристики каждой отдельно взятой структурной единицы. Чем меньше число микросостояний, тем выше упорядоченность системы. Так, если все структурные единицы системы имеют одинаковые энергетические характеристики, то термодинамическая вероятность системы равна 1, а энтропия равна 0. Если структурные единицы системы имеют различные энергетические характеристики, то $W > 1$, а $S > 0$ (рисунок 5.2).

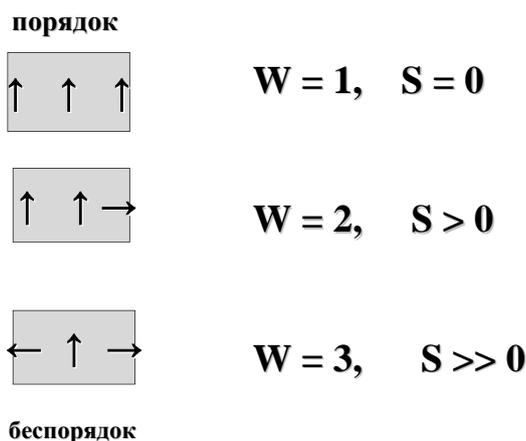
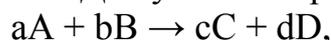


Рисунок 5.2 — Взаимосвязь термодинамической вероятности системы и ее энтропии

Энтропия — количественная мера беспорядка в системе. Чем больше энтропия системы, тем больше беспорядок в ней.

Расчет изменения энтропии химической реакции ($\Delta_r S$) выполняется на основе следствия из закона Гесса. Для условной реакции:



она может быть рассчитана следующим образом:

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

где S — мольная энтропия вещества, Дж/моль·К (приложение 14).

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

Пример решения задач

Задача. Рассчитайте изменение энтропии приведенной реакции, используя стандартные энтропии реагентов и продуктов реакции:



Вещество	Агрегатное состояние	S°_{298} , Дж/моль x К
CaCO ₃	т	92,9
CaO	т	39,8
CO ₂	г	213,6

Решение:

$$\Delta_r S = S^{\circ}_{298}(\text{CaO}) + S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2) - \Delta_{\text{com}} H^{\circ}_{298}(\text{CaCO}_3) = \\ = 39,8 + 213,6 - 92,9 = 160,5 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: при разложении 1 моль CaCO_3 энтропия системы увеличивается на 160,5 Дж/К.

5.5. 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)**:

$$G = H - TS; \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Физический смысл свободной энергии Гиббса 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

$$A' = T \cdot \Delta S - \Delta U - p \cdot \Delta V = T\Delta S - (\Delta U + p \cdot \Delta V), \\ \text{где } \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$$

Следовательно, $A' = -(\Delta H - T\Delta S)$, 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.**

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.**

Характер процесса иногда можно изменять, варьируя термодинамические параметры системы: температуру, давление или концентрацию реагирующих веществ (таблица 5.2).

Таблица 5.2 — Влияние температуры на характер процесса

ΔH	ΔS	ΔG	Условия протекания самопроизвольного процесса
–	+	–	Реакция протекает самопроизвольно при любой температуре
–	–	\pm	Реакция протекает самопроизвольно при низкой температуре
+	+	\pm	Реакция протекает самопроизвольно при высокой температуре
+	–	+	Реакция является несамопроизвольной при всех температурах

Рассчитав ΔG , можно определить:

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

Существует несколько способов расчета ΔG

1. Изменение свободной энергии 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 химической реакции может быть рассчитано по следствию из 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 (приложение 14).

3. Расчет ΔG при переносе вещества из одной фазы в другую выполняется по уравнению:

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

где v — 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.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте осмотическую работу, которую производит почка при выделении 0,158 хлорид ионов Cl^- в литре мочи при 37 °С, если концентрация Cl^- в плазме равна 0,104 моль/л, а в моче - 0.158 моль/л.

Решение:

Рассчитаем осмотическую работу почки ($A_{осм}$), используя уравнение для переноса вещества из одной фазы в другую:

$$A_{осм} = -\Delta G = v \times R \times T \times \ln 0.158/0.104 = 0.158 \times 8.31 \times 310 \ln 1.519 = 170,2 \text{ Дж}$$

Ответ: осмотическая работа почек составляет 170,2 Дж.

Задача 2. Дайте заключение о возможности самопроизвольного протекания химической реакции превращения молочной кислоты в пировиноградную кислоту при $T = 298 \text{ К}$, 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: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

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

Ответ: данная реакция при стандартных условиях не может протекать самопроизвольно.

5.6. Биоэнергетика

Биоэнергетика — это раздел термодинамики, изучающий превращение 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 %.

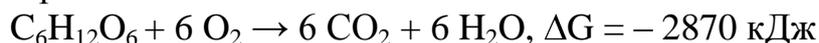
Получаемая энергия расходуется:

- 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 %. Было рассчитано, что теплота, излучаемая телом человека за сутки, позволяет вскипятить около 20 л воды.

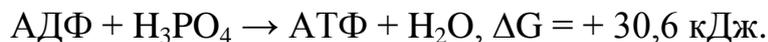
Биохимическими называются химические реакции, протекающие в биосистемах (*in vivo*). Они могут быть как **экзергоническими** (самопроизвольными) $\Delta rG < 0$, так и **эндергоническими** (несамопроизвольными) $\Delta rG > 0$.

Примерами экзергонических реакций являются реакции окисления углеводов и жиров:



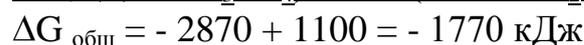
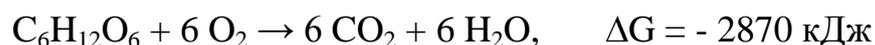
Часть энергии, выделяющаяся при окислении компонентов пищи, накапливается в макроэргических соединениях, таких как АТФ, АДФ, ацетилкофермент А и др.

Примером несамопроизвольных реакций является синтез АТФ из АДФ и фосфата:



Реакция протекает с поглощением энергии, выделяющейся при окислении глюкозы в клетках. Энергия, выделяющаяся при окислении одной молекулы глюкозы, достаточна для синтеза 36 молекул АТФ. 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.

Чтобы лучше понять сущность сопряженных реакций, составим энергетический баланс синтеза АТФ:



Таким образом, рассмотренный процесс протекает как единая самопроизвольная реакция. Приведенные данные также позволяют рассчитать к.п.д. клетки:

выделилось 2870 кДж,

аккумулировано 1100 кДж,

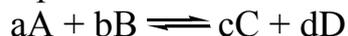
энтропийные потери 1770 кДж

к.п.д = $1100/2870 = 0.38$ или 38 %.

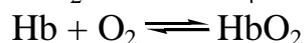
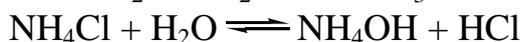
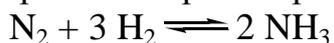
Очевидно, что клетка аккумулирует лишь 38 % химической энергии глюкозы, а оставшиеся 62 % энергии рассеиваются в пространстве в виде теплоты.

5.7. Химическое равновесие

Обратимыми химическими реакциями называются химические реакции и физико-химические процессы, самопроизвольно протекающие как в прямом, так и в обратном направлении. Уравнение гипотетической обратимой реакции может быть представлено схемой:



Ниже приведены примеры некоторых обратимых реакций:



Пределом протекания обратимых процессов является состояние химического равновесия. **Химическое равновесие** — это такое состояние обратимого процесса, в котором скорость прямой и обратной реакций равны между собой (рисунок 5.3).



Рисунок 5.3 — Изменение скорости прямой и обратной реакций в ходе обратимого процесса

Признаком химического равновесия является постоянство во времени концентрации всех веществ, участвующих в процессе (рисунок 5.4.). Концентрации веществ в состоянии химического равновесия называются **равновесными**: $[\bar{A}]$, моль/л.

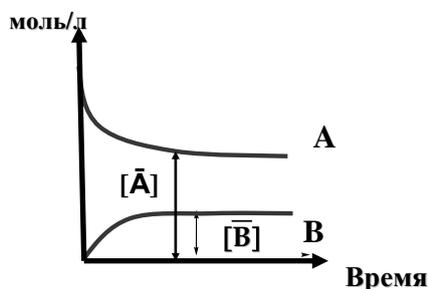


Рисунок 5.4 — Кинетические кривые обратимой реакции $aA \rightleftharpoons bB$

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:

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

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

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

Отношение констант скорости является постоянной величиной, обозначаемой K :

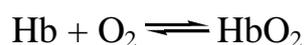
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K$$

где K — константа химического равновесия.

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

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

Например, для биохимической реакции окисления гемоглобина в оксигемоглобин



константа химического равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] [\text{O}_2]} = 1300$$

Если в химической реакции участвуют газообразные, жидкие и твердые вещества, то для расчета K 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 не учитывают.

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:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

где ΔG — это изменение свободной энергии Гиббса в ходе процесса, а ΔG^0 — стандартное изменение свободной энергии.

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

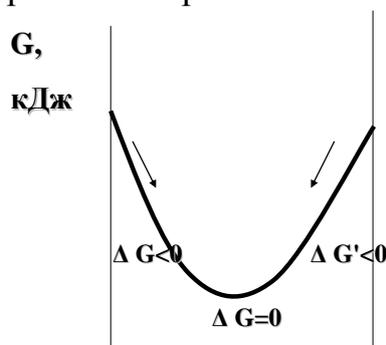
Отсюда

$$K = e^{-\frac{G^0}{RT}}$$

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

5.8. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)

Состояние химического равновесия является наиболее энергетически выгодным состоянием обратимого процесса, так как характеризуется минимальным запасом внутренней энергии системы (G_{min}) (рисунок 5.5).



Координата реакции

Рисунок 5.5 — Энергетическая диаграмма обратимой реакции

Таким образом, 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

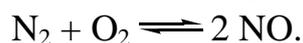
1) Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической, а понижение температуры — в сторону экзотермической реакции.

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 химического 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 убылью 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).

5.9. Равновесия в биологических средах

Важнейшей биологической средой является вода. Описание процессов, протекающих в водных растворах, возможно с позиций теории химического равновесия. Многие процессы, играющие важную роль в метаболизме живых организмов, связаны с обратимым переносом протонов (протолитические равновесия).

К важнейшим протолитическим равновесиям относится диссоциация воды, протекающая по уравнению:



Вода — очень слабый электролит; при комнатной температуре из 5 млн. молекул воды только одна молекула диссоциирует на ионы. Поскольку молярная концентрация молекул воды значительно превышает молярную концентрацию катионов водорода или гидроксид ионов, то можно считать, что концентрация молекул воды является величиной постоянной ($[H_2O] = \text{const}$). Применяв закон действующих масс, напишем выражение для константы химического равновесия рассматриваемого процесса:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Умножив левую и правую части уравнения на $[H_2O]$, получим уравнение

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-],$$

где $K[H_2O] = K_w$,

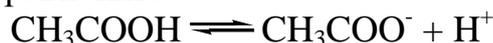
где K_w — **ионное произведение воды**; эта величина является константой равновесия, описывающей обратимую диссоциацию воды. При стандартных условиях ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$) $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Вышеприведенное уравнение позволяет рассчитать молярные концентрации ионов H^+ и OH^- как в воде, так и в водных растворах кислот, оснований и солей:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \qquad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Не менее важным является *протолитическое равновесие*, устанавливающееся при диссоциации слабых кислот и оснований.

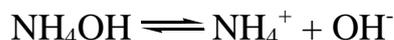
Уксусная кислота является слабым электролитом. Ее диссоциация протекает обратимо по уравнению:



Константа равновесия, описывающая данный обратимый процесс обозначается K_a и называется константой кислотности (приложение 6):

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Аммоний гидроксид является слабым электролитом. Его диссоциация протекает обратимо по уравнению:



Константа равновесия, описывающая данный обратимый процесс обозначается K_b и называется константой основности (приложение 5):

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

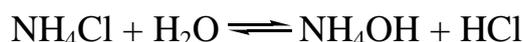
Чем больше K_a и K_b , тем сильнее диссоциируют кислоты и основания в водных растворах.

К протолитическим равновесиям, играющим важную биологическую роль, относятся реакции гидролитического разложения веществ. Гидролиз

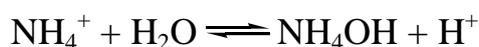
солей — это реакция ионного обмена между составными частями соли и воды, протекающая с изменением кислотности раствора. Гидролизу подвергаются растворимые соли, в состав которых входят катионы слабых оснований или анионы слабых кислот.

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

Примером такой соли является аммоний хлорид NH_4Cl . Эта соль образована слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . Гидролиз соли всегда протекает по иону слабого электролита, в данном случае — по катиону аммония:



или в ионном виде

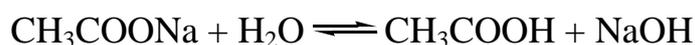


Данное равновесие описывается при помощи константы равновесия, называемой константой гидролиза (K_Γ). В соответствии с законом действующих масс K_Γ равна:

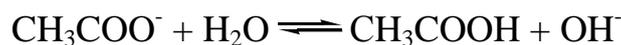
$$K_\Gamma = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_w}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием

Примером такой соли является натрий ацетат CH_3COONa . Эта соль образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой CH_3COOH . Гидролиз соли протекает по аниону уксусной кислоты CH_3COO^- :



или в ионном виде

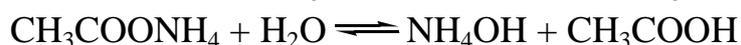


В соответствии с законом действующих масс, константа гидролиза данной соли равна:

$$K_\Gamma = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой

Примером такой соли является аммоний ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. 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:

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

Способность соли к гидролизу характеризуется при помощи степени гидролиза (h):

$$h = \frac{\text{Количество гидролизующей соли}}{\text{Общее количество соли в растворе}}$$

Взаимосвязь константы и степени гидролиза описывается уравнением:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}$$

Из уравнения следует, что чем больше константа гидролиза, тем сильнее гидролизуется соль.

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

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 невозможно 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.

Вопросы для самоконтроля знаний

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

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. 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.

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. Химическое равновесие. Понятие о константе химического равновесия. Константы диссоциации слабых кислот и оснований (K_a и K_b).

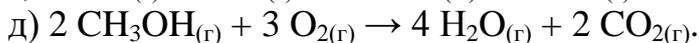
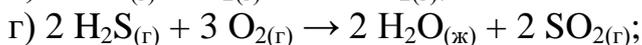
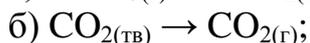
6. Константы гидролиза солей (K_{Γ}), ионное произведение воды (K_w).

7. Связь константы химического равновесия с изменением стандартной свободной энергии Гиббса (уравнение химического сродства).

8. Принцип смещения химического равновесия Ле Шателье.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Не производя вычислений, установите знак ΔS следующих процессов:



Задача 2. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения этилового эфира п-аминобензойной кислоты (полупродукта при получении анестезина) при стандартных условиях по уравнению реакции:



если известны стандартные теплоты образования участников 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

Ответ: - 7294,4 кДж

Задача 3. 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Ответ: -384,1 кДж/моль

Задача 4. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции: $\text{CO}_{(\text{г})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$.

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
CH ₃ OH _(ж)	-238,7	126,7

Ответ: - 233 кДж/моль

Задача 5. Недавними измерениями величин ΔH и ΔG для гидролиза АТФ было показано, что при 37°C и физиологических значениях pH они равны соответственно $-21,0$ и $-30,6$ кДж/моль. Вычислите величину ΔS для тех же условий. Каков смысл того, что ΔS имеет положительное значение?

Ответ: $32,2$ Дж/моль \times К

Задача 6. Азотфиксирующие бактерии инициируют взаимодействие молекулярного азота N_2 с водой H_2O , что приводит к образованию аммиака NH_3 и кислорода O_2 . Источником энергии для осуществления этой реакции является энергия АТФ. Доказано, что для связывания одной молекулы N_2 расходуется 24 молекулы АТФ. Рассчитайте коэффициент полезного действия азотфиксирующих бактерий.

Ответ: $90,27\%$

Задача 7. Пробегая $1,5$ километра, спортсмен расходует около 500 кДж энергии. Какому количеству молекул АТФ это соответствует? Считая коэффициент полезного действия процесса равным 38% , рассчитайте массу «сгоревшей» глюкозы.

Ответ: $16,34$ моль, 215 г.

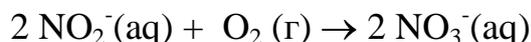
Задача 8. Стандартная теплота сгорания фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) при 298 К составляет — 3054 кДж/моль, а его стандартная энтропия равна $144,0$ Дж/моль \times К. Рассчитайте стандартную свободную энергию образования фенола при 298 К.

Ответ: -211 кДж /моль

Задача 9. Стандартная теплота сгорания кристаллической мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ составляет — 632 кДж/моль при 298 К, а ее стандартная энтропия равна $104,6$ Дж/моль \times К. Рассчитайте стандартную свободную энергию образования мочевины при 298 К.

Ответ: $-365,2$ кДж /моль

Задача 10. Бактерии почвы получают энергию, необходимую для их роста, окисляя нитриты в нитраты:



Стандартные энергии образования NO_2^- и NO_3^- равны $-34,6$ кДж/моль и $-110,5$ кДж/моль, соответственно. Рассчитайте свободную энергию Гиббса, выделяющуюся при окислении 1 моль NO_2^- до 1 моль NO_3^- .

Ответ: $-75,9$ кДж /моль

Задача 11. Выберите соли, гидролизующиеся в водных растворах: KF, NaNO_3 , NH_4NO_2 , MgSO_4 , KCN, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, RbI, Na_2CO_3 , CaCl_2 , Na_3PO_4 . Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Задача 12. Укажите значения pH (>7 , <7 , или ≈ 7) в водных растворах следующих солей: (а) KBr, (б) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (в) BaCl_2 , (г) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

ГЛАВА 6

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Изучив содержание главы 6, студенты должны:

знать:

- основные положения теории растворов;
- классификацию растворов;
- факторы, влияющие на растворимость веществ;

уметь:

- объяснять влияние различных факторов на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде;
- определять условия образования и растворения осадков;

владеть:

- методами расчета растворимости различных веществ в воде.

6.1. Растворы и их классификация

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

С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны; растворителем принято считать тот компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора. Если нельзя определить растворитель по этому признаку, то им считается компонент с большей массой.

Существует несколько способов классификации растворов. Рассмотрим некоторые из них.

По агрегатному состоянию растворы подразделяются:

- на газообразные: воздух, смесь O_2 и CO_2 (карбоген) для активации дыхательного центра;
- жидкие: биологические жидкости человека (кровь, плазма, лимфа и др.);
- твердые: сплавы металлов, растворы водорода в платиновых металлах.

По размеру частиц растворенного вещества растворы делятся на:

- истинные (молекулярные) $\alpha < 10^{-9}$ м;
- коллоидные $10^{-9} < \alpha < 10^{-7}$ м (кровь);
- грубодисперсные $\alpha > 10^{-7}$ м.

где α — диаметр частицы растворенного вещества, м.

Растворы играют важнейшую роль в биосфере. Известно, что жизнь зародилась в мировом океане, вот почему современные животные и человек унаследовали от океанических предков неорганический состав крови, сходный с составом морской воды. Усвоение питательных веществ и лекарственных препаратов происходит в растворенном виде. В растворах (кровь, плазма крови,

лимфа, моча, слюна, пот) протекают биохимические реакции в организме человека. Многие физиологические процессы осуществляются лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии.

Важнейшим природным растворителем является вода. Вода — самое распространенное на земле вещество. Общий объем воды в биосфере составляет $1,5 \cdot 10^9$ км³, а в живых организмах — $2,3 \cdot 10^3$ км³. Считают, что большая часть воды имеет биогенное происхождение, т.е. проходит через метаболические превращения живых существ. Суточное потребление воды составляет около 2 литров.

Содержание воды в организме новорожденного составляет около 80 %, а в организмах мужчин и женщин — 60 и 55 % соответственно. Содержание воды в органах и тканях человека составляет: в печени 96 %, в легких — 86 %, в крови и почках 83 %, в тканях мозга и мышечной ткани 75 %, а в костях — 22 %.

Вода в организме делится на два бассейна:

внеклеточная жидкость:

- а) интерстициальная жидкость (окружает клетки);
- б) внутрисосудистая (плазма крови);
- в) трансцеллюлярная жидкость (в полых формах ЖКТ).

внутриклеточная.

Потеря 2/3 объема внеклеточной жидкости смертельно опасна. Избыток воды также опасен для здоровья, вызывая отеки, водянки, набухание клеток.

Вода, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, выполняет многочисленные функции в организме человека:

(а) ее высокая полярность (молекулы воды являются диполями) делает воду одним из лучших растворителей, как для неорганических, так и для многих органических веществ;

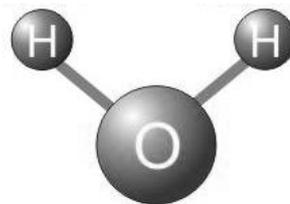
(б) ее высокая теплоемкость обеспечивает температурный гомеостаз организма;

(в) большая теплота испарения воды защищает тело человека от перегрева;

(г) способность воды диссоциировать на ионы позволяет ей участвовать в кислотно-основном равновесии;

(д) вода является субстратом многих биохимических реакций (гидролиз, гидратация);

(е) вода влияет на активность ферментов, регулируя скорость биохимических реакций.



6.2. Термодинамика растворения

Растворение — это самопроизвольный обратимый физико-химический процесс, включающий три основные стадии.

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

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

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

Таким образом, теплота растворения ($\Delta_r H$), являясь величиной интегральной, рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r H = \Delta_{\text{ат}} H + \Delta_{\text{сол}} H + \Delta_{\text{диф}} H$$

Теплота растворения — это тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.

Растворение большинства твердых веществ в воде — процесс эндотермический ($\Delta_r H > 0$), т.к. теплота, поглощаемая на стадии атомизации, не компенсируется теплотой, выделяющейся на стадии сольватации. При растворении газов теплота выделяется ($\Delta_r H < 0$), т.к. их растворение не включает стадию атомизации (газообразные вещества не образуют кристаллических решеток). Растворение жидкостей друг в друге протекает без заметного теплового эффекта ($\Delta_r H \approx 0$), т.к. главной стадией их растворения является диффузия.

Как любой обратимый процесс, растворение доходит до состояния равновесия. Процесс обратный растворению называется кристаллизацией. В состоянии равновесия скорость растворения равна скорости кристаллизации. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным**.

По степени насыщения растворы бывают:

- **ненасыщенные**: содержат меньше растворенного вещества, чем насыщенные,
- **насыщенные**,
- **пересыщенные**: содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные (они неустойчивы).

6.3. Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в воде

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

Растворимость зависит от природы веществ и термодинамических параметров системы.

Влияние природы веществ на растворимость описывается правилом: «**подобное растворяется в подобном**». Другими словами, вещества с полярным типом связи хорошо растворяются в полярных растворителях, а с неполярным — в неполярных органических растворителях. Например: поваренная соль NaCl хорошо растворима в воде и плохо в бензоле; I₂ хорошо растворим в бензоле и плохо в воде.

Растворение газов в воде можно представить схемой:



Поскольку процесс является экзотермическим, то в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается влево, т. е. растворимость газов уменьшается. При понижении температуры равновесие смещается вправо, растворимость газов увеличивается (таблица 6.1).

Таблица 6.1 — Растворимость газов (л/1л H₂O) при p = 1 атм

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

На растворимость газов в воде существенно влияет давление. Зависимость растворимости газов от их давления описывается законом Генри (1803 г.). **Растворимость газов в жидкости пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости:**

$$S = k \cdot p,$$

где k — константа Генри;

p — давление газа над поверхностью жидкости.

Закон 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). Накопления кислорода не происходит, так как он расходуется на физиологические процессы в организме. 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. Симптомами кессонной болезни являются головокружение, зуд, мышечные и загридинные боли, нарушение дыхания, паралич и смерть.

На растворимость газов также влияет присутствие электролитов в растворе. Эта зависимость описывается уравнением Сеченова (1859 г):

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

где S и S₀ — растворимость газа в растворе электролита и чистой воде;

c — концентрация электролита;

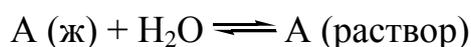
k — константа Сеченова.

Из уравнения Сеченова следует, что чем выше концентрация электролита в растворе, тем ниже растворимость газов. Вот почему растворимость газов в воде больше, чем в плазме (таблица 6.2).

Таблица 6.2 — Растворимость газов в чистой воде и плазме крови при 38 °С

Газ	Растворимость, объемные доли	
	в воде	в плазме
N ₂	0,0137	0,0135
O ₂	0,0263	0,0255
CO ₂	0,387	0,381

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**) (рисунок 6.1).

Фаза 1



Фаза 2

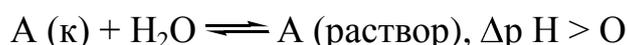
$$\frac{[A]'}{[A]} = K$$

K – константа распределения

Рисунок 6.1 — Закон распределения Нернста — Шилова

Закон Нернста-Шилова является теоретической основой экстракции, одного из способов разделения смесей.

Растворение твердых веществ в воде 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 (приложение 10):

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

где $[A^+]$ и $[B^-]$ — молярные концентрации катиона и аниона, соответственно.

Для бинарных электролитов ($n = m = 1$) константа растворимости равна:

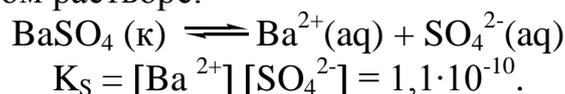
$$K_s = [A^+] \cdot [B^-].$$

Поскольку, в насыщенных растворах бинарных труднорастворимых электролитов молярность ионов равна растворимости вещества, то вышеприведенное уравнение приобретает вид:

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

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

Например, при растворении труднорастворимой соли $BaSO_4$ в воде устанавливается гетерогенное равновесие между кристаллами вещества и его ионами в насыщенном растворе:



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

Условие образования осадка труднорастворимого электролита можно сформулировать следующим образом: осадок выпадает из насыщенных и пересыщенных растворов. В насыщенном растворе $[A^+] \cdot [B^-] = K_s$, а в пересыщенном растворе $[A^+] \cdot [B^-] > K_s$.

Примеры решения задач

Задача 1. Какова концентрация (моль/л и г/л) ионов кальция Ca^{2+} в насыщенном растворе $CaHPO_4$?

Решение:

Согласно справочным данным, $K_s (CaHPO_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ (приложение 10).

$$K_s (CaHPO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}]$$

Отсюда:

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

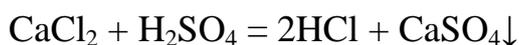
$$S (Ca^{2+}) = 5,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

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

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.

Задача 2. 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 10).

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 $K_S (\text{CaSO}_4)$:

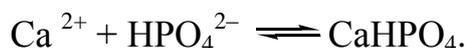
$$1 \cdot 10^{-3} > 9,1 \cdot 10^{-6}$$

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

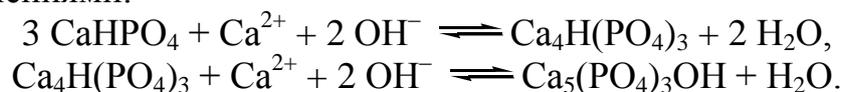
Ответ: осадок кальций сульфата будет выпадать.

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

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 очень мала ($K_S = 10^{-58}$), что свидетельствует о чрезвычайно низкой растворимости минерального компонента костной ткани.

При избытке ионов Ca^{2+} в крови равновесие смещается вправо, что приводит к обызвествлению костей. При недостатке Ca^{2+} равновесие смещается влево, т.е. 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).

На территориях, загрязненных радионуклидами возможна инкорпорация радиоизотопа Sr-90 в костную ткань. При этом происходит облучение костного мозга, что может привести к лейкозу и другим онкологическим заболеваниям.

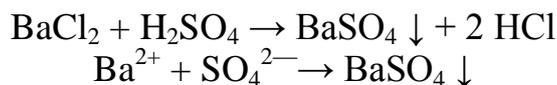
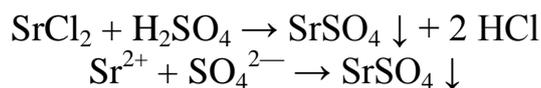
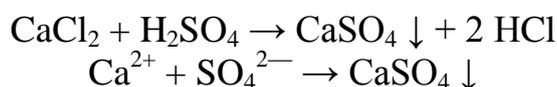
Учебно-исследовательская работа № 5 Гетерогенные равновесия в водных растворах

Лабораторная работа № 1

Получение труднорастворимых сульфатов щелочноземельных металлов и сравнение их растворимости

Оснащение опыта: пробирки, штатив; растворы кальция 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 появ-

ления 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.

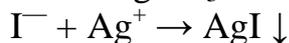
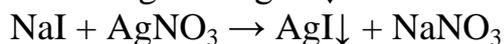
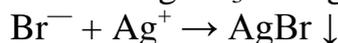
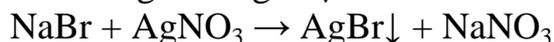
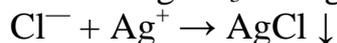
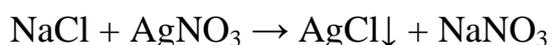
2. Сделайте вывод о растворимости сульфатов кальция, стронция и бария в воде на основании данных о значении K_s .

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.

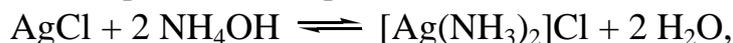
Серебро (I) нитрат образует осадки со всеми галогенид-ионами, кроме фторид-ионов. В ионном виде эти реакции могут быть записаны как:



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 серебро (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 $[A^+] \cdot [B^-] = K_S$;
- в пересыщенном растворе $[A^+] \cdot [B^-] > K_S$;
- в ненасыщенном растворе $[A^+] \cdot [B^-] < K_S$,

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?

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.

Задачи для самостоятельного решения

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? $K_S(AgNO_2) = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: осадок $AgNO_2$ выпадает.

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 .

Ответ: $1,41 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Задача 4. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ — 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.

ГЛАВА 7

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Изучив содержание главы 7, студенты должны:

знать:

- законы, описывающие коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов;

уметь:

- рассчитывать понижение давления пара над раствором нелетучего вещества, осмотическое давление, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов;

владеть:

- методиками экспериментального определения молярной массы лекарственного вещества по температуре замерзания его раствора;
- методиками экспериментального определения изотонического коэффициента и степени диссоциации электролитов в водных растворах.

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.

Франсуа Мари Рауль, работавший в университете в Гренобле, был первым ученым-экспериментатором, сделавшим достаточно точные измерения, позволившие описать влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

7.1. Первый закон Рауля

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 зависит от того электролитом или неэлектролитом является растворенное вещество:

а) для неэлектролитов

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

б) для электролитов

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i \cdot \nu(\text{в-во})}{i \cdot \nu(\text{в-во}) + \nu(\text{р-ль})}$$

где P_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем;
 P — давление пара над раствором нелетучего вещества;
 ν (в-во) — химическое количество растворенного вещества, моль;
 ν (р-ль) — химическое количество растворителя, моль;
 $P_0 - P$ — понижение давления пара над раствором;
 i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант — Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы.

Пример решения задач

Задача. 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:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu(\text{в-во})}{\nu(\text{в-во}) + \nu(\text{р-ль})}$$

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.

7.2. Эбулиоскопический закон Рауля

Эбулиоскопический закон Рауля: **раствор нелетучего вещества кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.** Температура кипения ($T_{\text{кип}}$) — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно атмосферному давлению (рисунок 7.1).

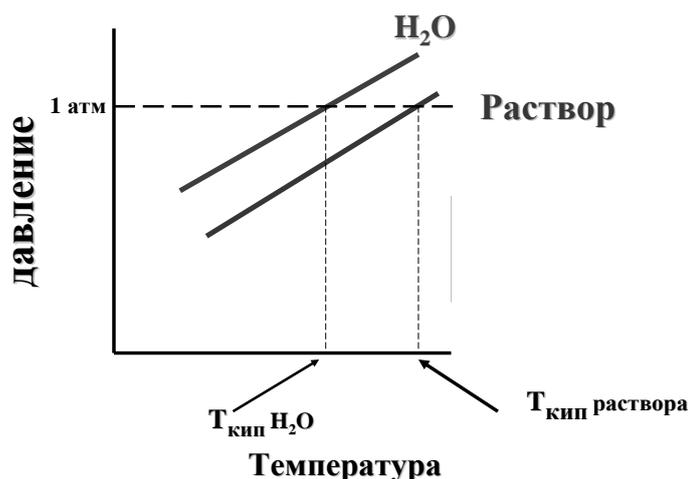


Рисунок 7.1 — Давление водяного пара над водой и раствором нелетучего вещества

Математическое описание эбулиоскопического закона:

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

где $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-р}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ль})$;

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

E — эбулиоскопическая константа растворителя (приложение 8);

$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ град·кг/моль.

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

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

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

$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-р}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ль})$;

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг;

E — эбулиоскопическая константа растворителя.

Примеры решения задач

Задача. 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 $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ град·кг/моль (приложение 8):

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:

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

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

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

7.3. Криоскопический закон Рауля

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

Математическое описание криоскопического закона:

а) для неэлектролитов: $\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_{\text{м}}$,

где $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ль}) - T_{\text{зам}}(\text{р-р})$.

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

K — криоскопическая константа растворителя (приложение 8);
 $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$.

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг

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

где $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ль}) - T_{\text{зам}}(\text{р-р})$,

K — криоскопическая константа растворителя, град·кг/моль;

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг

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

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

Примеры решения задач

Задача. Рассчитайте понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1,49 г KCl в 360 мл воды.

Решение:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \times K \times C_m$$

$$v(\text{KCl}) = 1.49 / 74,5 = 0,02 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.360 \text{ кг}$$

$$C_m(\text{KCl}) = \frac{0,02}{0,360} = 0,055 \text{ моль/кг}$$

KCl — сильный электролит, следовательно $\alpha(\text{KCl}) = 100\%$ или 1.

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \text{ (где } n \text{ — число ионов на которые распадается молекула}$$

электролита). Соответственно $i = 1 \times (2-1) + 1 = 2$.

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \times 2 \times 0,055 = 0,2046^\circ\text{C}.$$

Ответ: $\Delta T_{\text{зам}} = 0,2046^\circ\text{C}$.

7.4. Осмос. Осмотическое давление

Все растворы обладают способностью к диффузии. **Диффузия** — это равномерное распределение вещества по всему объему раствора, протекающая по всем направлениям. Движущей силой диффузии является стремление системы к максимуму энтропии. Можно создать условие, при котором диффузия протекает только в одном направлении. Для этого раствор и растворитель разделяют полупроницаемой мембраной, через которую могут проходить только молекулы (ионы) небольшого размера.

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** ($P_{осм}$). Осмотическое давление описывается уравнением Вант — Гоффа:

а) для неэлектролитов: $P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T$;

б) для электролитов: $P_{осм} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$;

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,13 Дж/моль·К,

T — абсолютная температура, К;

C_M — молярная концентрация раствора, моль/л;

i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант — Гоффа), характеризующий диссоциацию электролита на ионы.

Клеточные мембраны животных и растительных организмов являются проницаемыми для воды и небольших ионов. Проходя через них, вода создает осмотическое давление. Давление плазмы крови в норме составляет 740–780 кПа (37 °С). Осмотическое давление плазмы и других биологических жидкостей обусловлено главным образом присутствием электролитов. В меньшей степени давление создается коллоидными частицами белков, не проходящими через мембрану. Осмотическое давление, создаваемое белками, называется **онкотическим**, оно составляет всего 3–4 кПа. Осмотический гомеостаз обусловлен работой почек, легких, кожи. Работа по переносу вещества против градиента концентрации называется осмотической.

Осмоз лежит в основе целого ряда физиологических процессов: усвоение пищи, выделение продуктов жизнедеятельности, активный транспорт воды.

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 (рисунок 7.2).

При введении гипотонического раствора ($P_{осм} < 740$ 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.

Плазмолиз (сморщивание эритроцитов) имеет место при введении в кровяное русло гипертонического раствора ($P_{осм} > 780$ кПа).

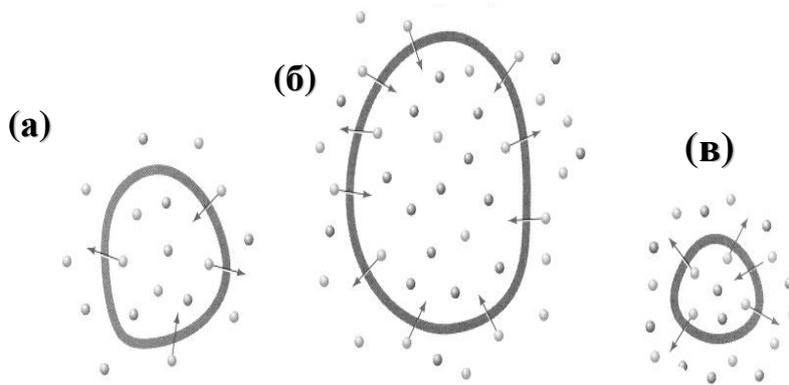


Рисунок 7.2 — Клетка в растворе:
(а) изотоническом, (б) гипотоническом, (в) гипертоническом

Применение гипертонических растворов в медицине

- (а) 10 %-ный раствор NaCl используется для лечения гнойных ран;
- (б) 25 %-ный раствор MgSO₄ применяется как гипотензивное средство;
- (в) 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.

Примеры решения задач

Задача. 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 солярную 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).

Учебно-исследовательская работа № 6 Коллигативные свойства растворов

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 °С, 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 1.

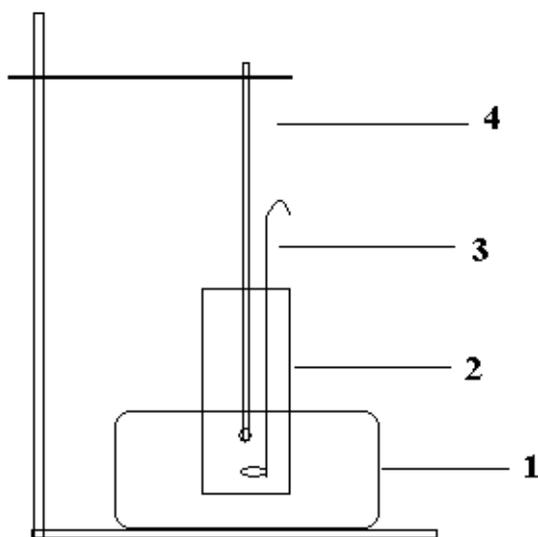


Рисунок 1 — Упрощенный криоскоп:

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 °С 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, °С	t ₁ (t ₁ = 0 °С)
Температура замерзания раствора, °С	t ₂
Понижение температуры замерзания	Δ 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;

D₀ — относительная ошибка;

M_{экс.} и M_{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 1), 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 50–100 мл отмеренный раствор натрия хлорида. Термометр (4) с делениями 0,1–0,2 °С 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 температу-

ру появления первых кристаллов льда (t_2), являющуюся температурой замерзания исследуемого раствора в условиях данного опыта.

Запись экспериментальных данных

Масса раствора натрий хлорида	m
Масса натрий хлорида	m_1
Масса воды	m_2
Температура замерзания воды, °C	$t_1 = 0$ °C
Температура замерзания раствора,	t_2
Понижение температуры раствора,	$\Delta t = t_1 - t_2$

Определите изотонический коэффициент Вант-Гоффа по уравнению:

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

$\Delta t_{\text{теор.}}$ рассчитайте 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 натрий хлорида по уравнению:

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

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

ФОРМА ОТЧЕТА:

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

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Понижение давления пара над раствором нелетучего вещества.
2. Криоскопический закон Рауля.
3. Эбулиоскопический закон Рауля.
4. Осмос и осмотическое давление.
5. Понятие о гипо-, гипер- и изотонических растворах. Их применение в медицине.

Задачи для самостоятельного решения

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

Ответ: 175,6 г/моль

Задача 2. Кровь рыб изотонична морской воде; она замерзает при температуре $-2,30^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте осмотическое давление крови при 15°C .

Ответ: 2961 кПа

Задача 3. Осмотическое давление плазмы крови человека равно 7,7 атм. при 37°C . 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: $-6,17^{\circ}\text{C}$

ГЛАВА 8

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ

Изучив содержание главы 8, студенты должны:

знать:

- сущность и причины электролитической диссоциации;
- понятие о сильных и слабых электролитах;
- особенности физико-химических свойств растворов электролитов;
- понятие о водородном показателе (рН) растворов;
- свойства и классификация буферных растворов;
- буферные системы организма;

уметь:

- рассчитывать концентрацию ионов в растворах сильных и слабых электролитов;
- рассчитывать рН растворов;
- рассчитывать буферную ёмкость растворов;

владеть:

- навыками экспериментального определения рН растворов.

8.1. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса

Электролиты — это вещества, способные в растворах и расплавах диссоциировать на ионы. К ним относятся соединения с ионным и ковалентным полярным типом связи: соли, кислоты, основания, вода.

Самопроизвольный распад электролитов на ионы, протекающий под воздействием растворителя, называется **электролитической диссоциацией**, теория которой была создана в 1884–1887 гг. шведским ученым С. Аррениусом.

Основные положения теории С. Аррениуса

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад (диссоциация) молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным.

Степень диссоциации электролита (α) — это отношение числа молекул распавшихся на ионы к общему числу молекул в растворе; она определяет электропроводность раствора:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

где n — число молекул, распавшихся на ионы;

N — общее число молекул растворенного вещества в растворе.

2. Осмотическое давление, температура кипения и плавления, а также другие физические свойства растворов, зависят не только от их концентрации, но и от степени диссоциации электролитов. Например, степень диссоциации зависит от изотонического коэффициента, определяющего коллигативные свойства растворов:

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

где n — число ионов, на которые распадается молекула электролита:

NaCl	$n = 2$
Na ₂ SO ₄	$n = 3$
Na ₃ PO ₄	$n = 4$,

i — изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа). В бесконечно разбавленных растворах степень диссоциации стремится к единице ($\alpha \rightarrow 1$), а изотонический коэффициент стремится к числу ионов ($i \rightarrow n$).

3. В зависимости от степени диссоциации, электролиты делятся на сильные и слабые. Однако это деление условно, т.к. одно и то же вещество, в зависимости от природы растворителя, может быть как сильным, так и слабым электролитом. Например, NaCl в воде — сильный электролит, а в бензоле — слабый электролит. В дальнейшем будут рассмотрены только водные растворы электролитов (рисунок 8.1).

Современные воззрения на процесс электролитической диссоциации объединяют идеи С. Аррениуса и учение Д. И. Менделеева о растворе, как химической системе продуктов взаимодействия растворенного вещества и растворителя.

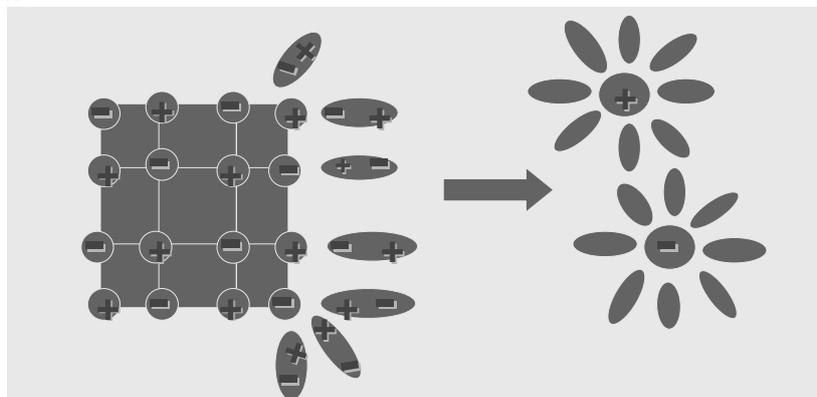


Рисунок 8.1 — Схема диссоциации электролита ионного строения в воде

Роль растворителя в процессе диссоциации описывается законом Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2}$$

где F — сила электростатического притяжения ионов;

q_1 и q_2 — заряды ионов;

r — расстояние между ними;

ε — диэлектрическая постоянная растворителя, показывающая во сколько раз взаимодействие между ионами в данной среде меньше, чем в вакууме.

При стандартной температуре $\varepsilon(\text{H}_2\text{O})$ равно 81. Для сравнения, $\varepsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ составляет 24, а для большинства органических растворителей ε принимает значения от 2 до 2,5. Таким образом, в воде сила взаимодействия между ионами понижается в 80 раз, и собственные колебания частиц в узлах кристаллической решетки ведут к ее разрушению. Вода является лучшей средой для диссоциации электролитов.

Экспериментальным путем определяются *числа гидратации*, показывающие, сколько молекул воды связано с одним ионом:

H^+	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1	120	66	17	16	14	13

Число молекул воды, образующих гидратную оболочку иона, уменьшается с увеличением ионного радиуса.

8.2. Теории слабых и сильных электролитов

К слабым электролитам относятся ковалентные соединения, обратимо (частично) диссоциирующие в водных растворах. К ним относятся:

а) почти все органические и многие неорганические кислоты: H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , HCN и др.;

б) труднорастворимые в воде основания, а также NH_4OH ;

в) некоторые соли, например, HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$;

г) вода.

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между молекулами веществ и их ионами:



Данные равновесия описываются с помощью констант равновесия, называемых константами диссоциации ($K_{\text{дис}}$). Согласно закону действующих масс

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Кат}^+] \cdot [\text{Ан}^-]}{[\text{КатАн}]}$$

Частными случаями констант диссоциации являются:

- константы кислотности K_a (приложение 6);

- константы основности K_b (приложение 5);
- константы нестойкости K_n , характеризующие диссоциацию комплексных ионов (приложение 9).

Слабые электролиты подчиняются **закону разбавления Оствальда**: при разбавлении раствора водой степень электролитической диссоциации электролита увеличивается. Ниже приведено математическое выражение данного закона:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_M$$

Если $\alpha \ll 1$, то $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_M}}$

где α — степень диссоциации электролита;

C_M — молярная концентрация электролита, моль/л.

Теория сильных электролитов была предложена Дебаем и Гюккелем в 1923 г. Сильными электролитами называются соединения с ионным или ковалентным полярным типом связи, необратимо (полностью) диссоциирующие в водных растворах.

К ним относятся:

- некоторые неорганические кислоты: HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и др.,
- щелочи: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.,
- соли.

Диссоциацию сильного электролита можно представить схемой:



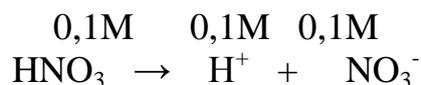
Из-за высокой концентрации ионов, в растворе сильного электролита создается собственное электромагнитное поле, интенсивность которого определяется величиной **ионной силы раствора (I)**. Ионная сила раствора рассчитывается по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

где C_i — молярная концентрация каждого иона, моль/л,

Z_i — заряд каждого иона.

Например, рассчитать ионную силу 0,1 М раствора азотной кислоты можно следующим образом:



$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2] = 0,1 \text{ моль/л}$$

В растворе сильного электролита вокруг каждого иона создается ионная атмосфера, состоящая из ионов противоположного знака (рисунок 8.2):

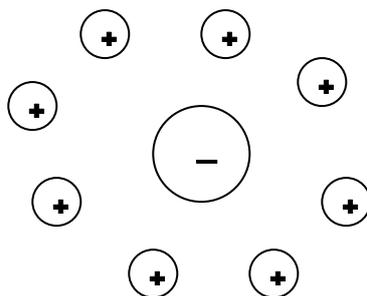


Рисунок 8.2 — Модель ионной атмосферы в растворе сильного электролита

Во внешнем электрическом поле ион и его атмосфера приобретают разнонаправленное движение, вследствие чего происходит электрофоретическое торможение ионов и уменьшение электропроводности раствора (рисунок 8.3).

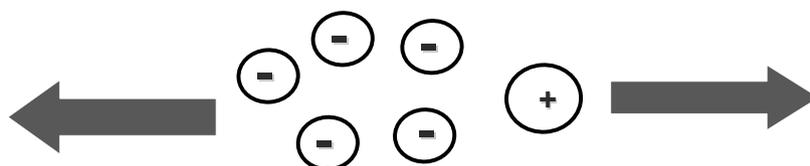


Рисунок 8.3 — Электрофоретическое торможение ионов вследствие деформации ионной атмосферы

Из-за уменьшения электропроводности, вызванной взаимным торможением ионов, создается впечатление, что концентрация ионов в растворе меньше, чем истинная. Эта «кажущаяся» концентрация называется активностью (а) Активность ионов рассчитывается по уравнению:

$$a = \gamma \cdot C_M,$$

где γ — коэффициент активности иона, характеризующий отклонение физических свойств растворов от идеальных свойств ($\gamma < 1$) (приложение 7).

В растворах сильных электролитов ионы проявляют свои свойства не в соответствии с их концентрацией, а в соответствии с их активностью.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте степень диссоциации и концентрацию ионов водорода 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 6)

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 0,084 \text{ или } 8,4 \%$$

Концентрация ионов водорода рассчитывается по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 0,0084 \text{ М}$$

Ответ: $\alpha(\text{HNO}_2) = 8,4 \%$; $[\text{H}^+] = 0,0084 \text{ М}$

Задача 2. Рассчитайте ионную силу и активность гидроксид ионов 0,3 М раствора калий гидроксида.

Решение:

КОН сильный электролит, уравнение его диссоциации может быть записано как:



Ионную силу раствора рассчитывают по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$$

$$I(\text{КОН}) = \frac{1}{2} \times 0,3 \times (+1)^2 + 0,3 \times (-1)^2 = 0,3 \text{ М.}$$

Используя приложение 7, находим коэффициент активности ионов ОН^- в растворе с ионной силой равной 0,3 моль/л; $\gamma(\text{ОН}^-) = 0,63$.

По уравнению $a(\text{ОН}^-) = \gamma \cdot C_M(\text{ОН}^-)$, получим, что

$$a(\text{ОН}^-) = 0,63 \cdot 0,3 = 0,189 \text{ моль/л}$$

Ответ: $I(\text{КОН}) = 0,3 \text{ М}$; $a(\text{ОН}^-) = 0,189 \text{ М}$

8.3. Электропроводность растворов

Растворы электролитов являются **проводниками второго рода**; тип проводимости ионный. Если в раствор электролита опустить электроды и подключить к источнику постоянного тока, то ионы приобретают направленное движение: катионы перемещаются к катоду, а анионы — к аноду.

Электропроводность растворов при постоянной температуре зависит от количества ионов и их подвижности (U), т.е. скорости перемещения к электродам при напряжении тока 1В.

Удельная электропроводность растворов (κ) рассчитывается по уравнению:

$$\kappa = \alpha \cdot C_M \cdot (U_+ + U_-),$$

где κ — удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$,

C_M — молярная концентрация электролита, моль/л,

α — степень диссоциации электролита.

В области **разбавленных растворов** рост концентрации электролитов приводит к увеличению электропроводности растворов, что связано с увеличением числа ионов. В области **концентрированных растворов** увеличение концентрации электролитов приводит к уменьшению электропроводности растворов (рисунок 8.4). Для слабых электролитов данная зависимость обусловлена уменьшением степени диссоциации (закон Оствальда), а для сильных — усилением электрофоретического торможения ионов и уменьшением их подвижности.

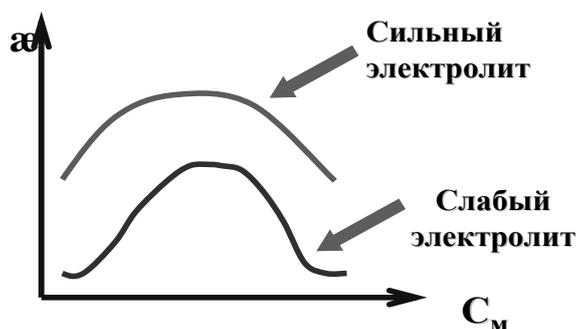


Рисунок 8.4 — Зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации электролитов

Органы и ткани организма электропроводны, т. к. содержат растворенные электролиты. Изменение проводимости тканей и клеток свидетельствует о протекании патологических процессов. Электрическая проводимость тканей лежит в основе таких физиотерапевтических методов лечения как ионофорез, электростимуляция, ультравысокочастотная терапия.

Для физико-химических исследований широко применяется молярная электропроводность растворов (λ):

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_m},$$

где λ — молярная электропроводность растворов, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

κ — удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

C_m — молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Молярную электропроводность можно рассчитать по уравнению:

$$\lambda = \alpha \cdot (U^+ + U^-),$$

где α — степень диссоциации электролита;

U^+ и U^- — подвижности катионов и анионов соответственно, $\text{м}^2 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$.

При бесконечно большом разбавлении раствора α стремится к 1, поэтому

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty+} + U_{\infty-}$$

где ∞ — знак бесконечного большого разбавления раствора.

По данным электропроводности можно определить степень диссоциации электролитов (α) и растворимость труднорастворимых электролитов (S):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; \quad S = \frac{\kappa - \kappa_{(H_2O)}}{\lambda_{\infty}}$$

8.4. Роль электролитов в жизнедеятельности организма

Содержание катионов и анионов в плазме крови составляет около 154 ммоль/л. К важнейшим катионам относятся Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а к важнейшим анионам - Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , а также макроанионы белков. Ионная сила плазмы крови составляет $\sim 0,15$ моль/л.

Электролиты играют важную роль в жизнедеятельности организма. Каждый ион выполняет свои особые биологические функции и, кроме того, существуют общие функции, выполняемые электролитами *in vivo*. Электролиты в организме:

- а) удерживают воду в виде гидратов;
- б) поддерживают осмотическое давление биологических жидкостей;
- в) влияют на растворимость газов, а также белков, аминокислот и других органических соединений.

В разбавленных растворах наблюдается **солевой эффект** — увеличение растворимости веществ в присутствии электролитов. В концентрированных растворах имеет место **эффект высаливания** — уменьшение растворимости веществ в присутствии электролитов.

8.5. Кислотность водных растворов и биологических жидкостей

Кислотность является важной характеристикой, как водных растворов, так и биологических жидкостей. Она определяется соотношением концентраций ионов H^+ и OH^- .

Для характеристики кислотности используется **водородный показатель (рН)- отрицательный десятичный логарифм молярности ионов H^+** :

$$\text{pH} = - \lg[\text{H}^+],$$

где $[\text{H}^+]$ — молярная концентрация катионов водорода, моль/л.

Для сильных электролитов вместо молярности ионов лучше использовать их активность:

$$\text{pH} = - \lg a_{\text{H}^+},$$

где a_{H^+} — активность катионов водорода, моль/л.

Реже для характеристики реакции среды используется **гидроксильный показатель (рОН)**:

$$\text{pOH} = - \lg[\text{OH}^-] \text{ для слабых электролитов}$$

$$\text{pOH} = - \lg a_{\text{OH}^-} \text{ для сильных электролитов,}$$

где $[\text{OH}^-]$ — молярная концентрация гидроксид-ионов, моль/л,

a_{OH^-} — активность гидроксид-ионов, моль/л.

В растворе $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Используя уравнение: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, рассчитаем концентрации ионов в нейтральном растворе:

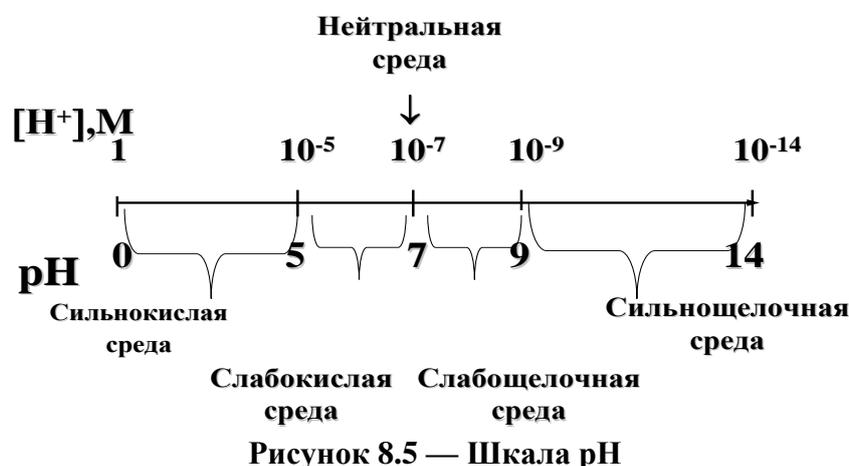
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{Соответственно } \text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7$$

В кислой среде: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$

В щелочной среде: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$



Водородный показатель является важной характеристикой биологических жидкостей человека (таблица 8.1).

Таблица 8.1 — Кислотность биологических жидкостей человека

Биологические жидкости	Среднее значение	Возможные колебания
Кровь (плазма)	7,36	7,25–7,44
Спинномозговая жидкость	7,6	7,35–7,80
Желудочный сок	1,65	0,9–2,0
Моча	5,8	5,0–6,5
Слюна	6,75	5,6–7,9
Пот	7,4	4,2–7,8
Кожа	6,8	6,2–7,5

Для биологических жидкостей характерен кислотно-основной гомеостаз: поддержание постоянного уровня рН в крови и тканевых жидкостях с помощью регуляторных механизмов, включающих несколько буферных систем.

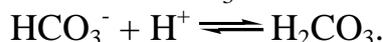
Нарушение гомеостаза чрезвычайно опасно для здоровья человека. Наиболее опасными видами нарушения кислотно-основного равновесия в организме являются:

- **ацидоз** — увеличение кислотности крови;
- **алкалоз** — увеличение щелочности крови.

Опасность изменения кислотности связана: 1) со снижением активности ферментов и гормонов, активных лишь в узком диапазоне рН; 2) с изменением осмотического давления биологических жидкостей; 3) с изменением скорости биохимических реакций, катализируемых катионами H⁺.

Изменение рН крови на 0,3 единицы вызывает тяжелое коматозное состояние, а при изменении кислотности на 0,4 единицы возможен летальный исход.

Для коррекции ацидоза используют внутривенное введение 4 %-ного раствора натрий гидрокарбоната NaHCO_3 :



NaHCO_3 является антацидным (гипоцидным) препаратом. Антацидными называются лекарственные препараты, снижающие кислотность биологических жидкостей.

Одним из способов коррекции алкалоза является внутривенное введение растворов аскорбиновой кислоты (5 или 15 %).

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте степень диссоциации и рН 0,1 М раствора аммоний гидроксида.

Решение:

NH_4OH слабое основание, уравнение диссоциации которого записывается как:



Согласно закону разведения Оствальда

$$\alpha(\text{NH}_4\text{OH}) = \sqrt{\frac{K_b}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,8 \times 10^{-5}}{0,1}} = \mathbf{0,013}$$

Концентрация гидроксид ионов равна:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_M} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} = 0,0013 \text{ М}$$

где K_b — константа основности аммоний гидроксида (приложение 5).

Расчет рОН и рН проводим по следующим формулам:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 0,0013 = 2,89$$

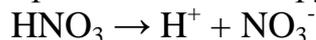
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,89 = 11,11$$

Ответ: 0,0134; 11,11

Задача 2. Рассчитайте ионную силу, активность катионов водорода и водородный показатель 0,1 М раствора азотной кислоты.

Решение:

HNO_3 сильная кислота, необратимо диссоциирующая в водном растворе:



Выполним расчет ионной силы по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2,$$

Соответственно, $I(\text{HNO}_3) = \frac{1}{2} \times 0,1 \times (+1)^2 + 0,1 \times (-1)^2 = 0,1 \text{ М}$.

Находим коэффициент активности ионов H^+ в соответствии с рассчитанной ионной силой раствора (приложение 7). $\gamma(H^+) = 0,87$.

Рассчитаем активность ионов водорода:

$$a(H^+) = \gamma \times C_M(H^+) = 0,87 \times 0,1 = 0,087 \text{ моль/л,}$$

где $a(H^+)$ – активность катионов водорода моль/л.

$$pH = -\lg a(H^+) = -\lg 0,087 = 1,06$$

Ответ: 0,1 моль/л; 0,087 моль/л; 1,06

8.6. Буферные растворы

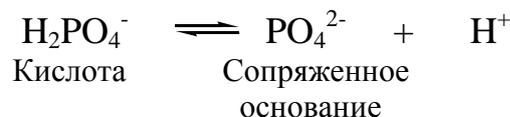
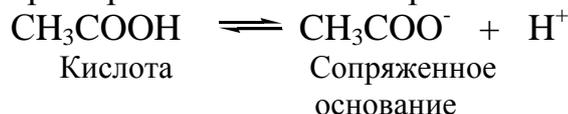
Буферными называют растворы, pH которых не изменяется при добавлении небольших количеств кислот или щелочей, а также при разбавлении их водой.

Механизм буферного действия можно объяснить при помощи основных положений протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури (1923). Согласно этой теории, **кислота — это донор протонов, а основание — их акцептор.**

С точки зрения протолитической теории различают:

- кислоты-молекулы (CH_3COOH);
- кислоты-катионы (NH_4^+);
- кислоты-анионы ($H_2PO_4^-$).

Кислота отдает протон и превращается в сопряженное с ней основание. Ниже приведены примеры нескольких сопряженных пар:



Буферный раствор содержит как кислоту, так и сопряженное с ней основание. Именно поэтому он способен нейтрализовывать как добавленную кислоту, так и добавленное основание.

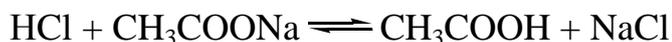
Классификация буферных растворов

1) Слабая кислота/ ее соль

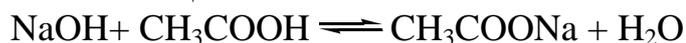
Например, ацетатный CH_3COOH/CH_3COONa или формиатный буфер $HCOOH/HCOONa$

Механизм буферного действия

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи

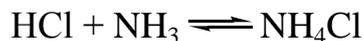


2) Слабое основание/его соль

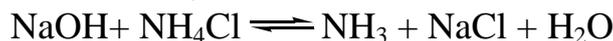
Например, аммиачный буфер $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$

Механизм буферного действия

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи:

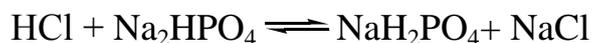


3) Две кислые соли

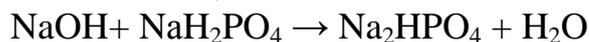
Например, гидрофосфатный буфер $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$

Механизм буферного действия

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи:

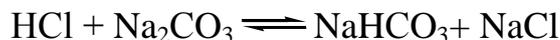


4) Кислая соль/средняя соль

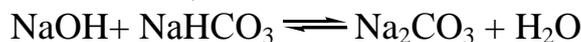
Например, гидрокарбонатный буфер $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$

Механизм буферного действия

Нейтрализация добавленной кислоты:



Нейтрализация добавленной щелочи:



Уравнение Гендерсона — Гассельбаха позволяет рассчитать pH буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{\text{[кислота]}}{\text{[опряженное основание]}}$$

где $\text{pK}_a = -\lg K_a$ (приложение б).

Важной характеристикой растворов является их буферная емкость. **Буферная емкость раствора** (V , ммоль/л) — это количества сильных кислот или щелочей, при прибавлении которых к 1 л буферного раствора, происходит изменение pH на единицу:

$$V = \frac{C_n \cdot V}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

где C_n — нормальность добавляемых кислот или щелочей, моль/л;

V — их объем, мл;

$V_{\text{б.р.}}$ — объем буферного раствора, л.

Буферная емкость зависит от ряда факторов:

1) от концентрации раствора: чем концентрированнее раствор, тем больше его буферная емкость;

2) от соотношения концентраций компонентов буферной системы:

$$V_{\max} \text{ при } \frac{[\text{комп. 1}^-]}{[\text{комп. 2}^-]} = 1$$

Чем больше буферная емкость раствора, тем эффективнее он поддерживает кислотно-основное 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 метаболитов щелочных. Например, в теле человека в спокойном состоянии ежедневно образуется такое количество кислоты, которое эквивалентно 2,5 л концентрированной соляной кислоты HCl.

8.7. Буферные системы крови

Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови. Они распределены между эритроцитами и плазмой (рисунок 8.6).

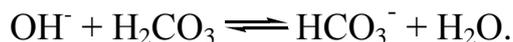
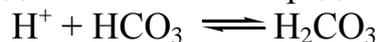


Рисунок 8.6 — Буферные системы крови

Гидрокарбонатный буфер $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. Его образование описывается схемой:



Механизм буферного действия можно представить следующим образом:



В крови отношение концентрация угольной кислоты и гидрокарбонат-иона составляет:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{40}{1}$$

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 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

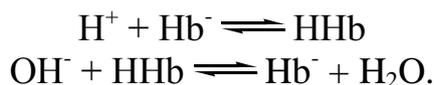
Механизм ее буферного действия рассмотрен в разделе 8.6. Для этого буфера $V_k = 1-2$ ммоль/л, а $V_{щ} = 0,5$ ммоль/л. Его низкая буферная емкость объясняется низкой концентрацией ионов в крови. Однако эта система играет решающую роль в других биологических жидкостях: в моче, соках пищеварительных желез, а также во внутриклеточных жидкостях.

Гемоглобин-оксигемоглобин Hb/Hb^- .

Гемоглобин Hb — это слабая кислота ($K_a = 6,37 \cdot 10^{-9}$), обратимо диссоциирующая в водном растворе:



Механизм буферного действия гемоглобина описывается следующими уравнениями:

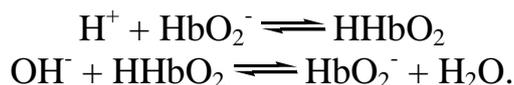


В эритроцитах гемоглобин окисляется до оксигемоглобина:



Оксигемоглобин так же является слабой кислотой ($K_a = 1,17 \cdot 10^{-7}$), поэтому в состав оксигемоглобинового буфера входят HbO_2 и анион HbO_2^- .

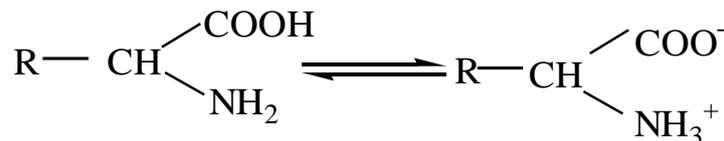
Механизм буферного действия оксигемоглобина описывается следующими уравнениями:



Буферная система гемоглобин-оксигемоглобин обеспечивает 75 % буферной емкости крови.

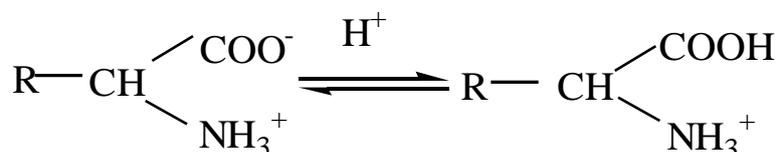
Белковая буферная система (альбумины, глобулины).

Белки являются амфотерными полиэлектролитами, существующими в виде биполярных ионов:

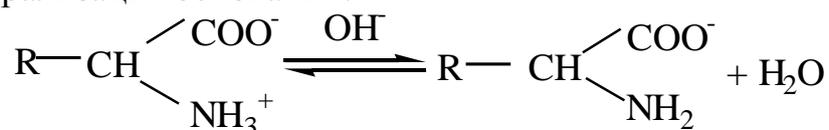


Механизм буферного действия:

а) нейтрализация кислот:



б) нейтрализация оснований:



V_k (альбуминов) = 10 ммоль/л, а V_k (глобулинов) = 3 ммоль/л. Белковые буферы содержатся не только в крови, но практически во всех биологических жидкостях.

Примеры решения задач

Задача. Рассчитайте рН буферного раствора, содержащего 1 моль CH_3COOH и 1 моль CH_3COOK в 1 л раствора. Как изменится рН данного раствора при добавлении 0,005 моль KOH ?

Решение:

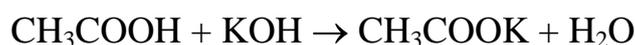
Рассчитаем рН буферного раствора согласно уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \left[\frac{\text{кислота}^-}{\text{сопряженное основание}} \right],$$

где pK_a (CH_3COOH) = 4,75 (приложение 6).

Таким образом, $\text{pH}_{\text{исходн. буфер. р-р}} = 4,75 - \lg \frac{1}{1} = 4,75$

Запишем уравнение реакции взаимодействия кислоты буферного раствора со щелочью:



Следовательно, в полученном растворе количество вещества кислоты уменьшится:

$$C_M' (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 - 0,005 = 0,995 \text{ моль}$$

Количество вещества сопряженного основания в буфере увеличится:

$$C_M' (\text{CH}_3\text{COOK}) = 1 + 0,005 = 1,005 \text{ моль}$$

Рассчитаем значение рН полученного буферного раствора:

$$\text{pH}_2 = 4,75 - \lg \frac{0,995}{1,005} = 4,754$$

Таким образом, изменение рН буферного раствора составило:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH} (\text{исходный раствор})$$

$$\Delta \text{pH} = 4,754 - 4,75 = 0,004$$

Ответ: 4,75, 0,004.

Учебно-исследовательская работа № 7
Кислотно-основное равновесие в растворах

Лабораторная работа № 1
Определение pH биологических жидкостей
потенциометрическим методом

Определите приблизительное значение pH 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 1.

Затем определите значение pH тех же растворов при помощи pH-метра, используя стеклянный электрод с водородной функцией как измерительный. Рассчитайте концентрацию ионов водорода по формуле: $[H^+] = 10^{-pH}$. Результаты занесите в таблицу 1.

Таблица 1 — Определение pH биологических жидкостей потенциометрическим методом

Исследуемый раствор	Водопроводная вода	Произвольное подкисление	Произвольное подщелачивание	Контрольный раствор
№ пробирки	1	2	3	4
pH, измеренный универсальной индикаторной бумагой				
pH, 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 2.

Таблица 2 — Приготовление буферных растворов

Номер буферного раствора	1	2	3
Число мл 0,1 н. CH_3COOH	9,0	5	1,0
Число мл 0,1 н. CH_3COONa	1,0	5	9,0
pH опытное			
pH вычисленное			

Определите для каждого буферного раствора рН опытным путем и рассчитайте значения рН по формуле:

$$pH = pK_a - \lg \frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{соли}}},$$

где отношение концентраций можно заменить отношением объемов, т. к. в данном случае C_n кислоты и соли одинаковы. Данные внесите в таблицу 2.

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 3.

Таблица 3 — 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 4.

Таблица 4 — Значение рН растворов после добавления кислоты

Системы	Исходное значение	рН 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 рН₀ каждого буферного раствора по формуле:

$$pH_0 = pK_a - \lg \frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{соли}}},$$

где отношение концентраций можно заменить отношением объемов, т. к. в данном случае C_n кислоты и соли одинаковы.

Титруйте каждую смесь 0,1 н. NaOH с индикатором фенолфталеином до появления розового окрашивания, которое соответствует рН = 8,5. Буферную емкость рассчитайте следующим образом: если на титрование 10 мл

буферного раствора пошло A мл щелочи, нормальная концентрация которой C_n , то на титрование одного литра должно пойти:

$$\frac{A \cdot C_n}{10} \cdot 1000 = A \cdot T \cdot 100 \text{ моль щелочи,}$$

тогда

$$B = \frac{A \cdot T \cdot 100}{8,5 - pH_0},$$

где pH_0 — 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 рН и емкость буферных растворов.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Кислотно-основное равновесие в растворах.
4. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель и методы его определения.
5. Расчет рН в растворах слабых и сильных кислот и оснований.
6. Буферные растворы: определение, классификация и механизм действия. Расчет рН буферных растворов.
7. Определение буферной емкости системы. Факторы, влияющие на буферную емкость.
8. Буферные системы крови.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Константа кислотности уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (25°C). Вычислите степень ее диссоциации в $0,005$ М растворе и рН раствора.

Ответ: 6 %; 3,52

Задача 2. Рассчитайте ионную силу раствора, активность иона H^+ и рН $0,01$ М раствора HCl .

Ответ: $0,01$ моль/л; $9,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
2,04

Задача 3. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, рН которого равна $10,8$?

Ответ: $6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Задача 4. Рассчитайте рН 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 рН при добавлении к 1 л раствора: а) 0,001 моль HCl, б) 0,002 моль NaOH?

Ответ: а) рН уменьшится на 0,05
б) рН увеличится на 0,09

ГЛАВА 9 ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучив содержание главы 9, студенты должны:

знать:

- сущность и основные понятия теории реакций окисления-восстановления;
- взаимосвязь физических и электрических явлений;
- количественную характеристику силы окислителей и восстановителей;
- процессы при работе химических источников тока;

уметь:

- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций;
- определять возможность самопроизвольного протекания ОВР;
- рассчитывать константы равновесия реакций окисления-восстановления;

владеть:

- методиками выполнения потенциометрического титрования исследуемых растворов.

Электрохимия — это раздел химической науки, изучающий электрохимические процессы. 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 (ОВР).

9.1. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций

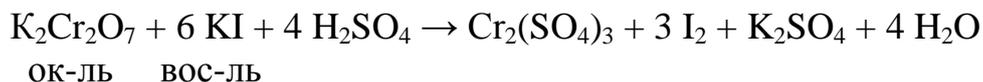
Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из допущения, что вещество состоит из ионов. Степень

окисления принимает любые значения: целые, дробные, положительные и отрицательные. Например, степени окисления атомов кислорода принимают значения от -2 до +2: $K_2^{+1}O^{-2}$, $Na_2^{+1}O_2^{-1}$, $KO_3^{-1/3}$, $F_2^{-1}O^{+2}$.

Типы окислительно-восстановительных реакций

1. **Межмолекулярные ОВР** — окислитель и восстановитель, разные вещества. Например:



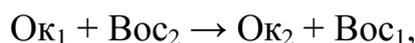
2. **Внутримолекулярные ОВР** — атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одного вещества. Например:



3. **Реакции диспропорционирования** — атом одного химического элемента является и окислителем, и восстановителем. Например:

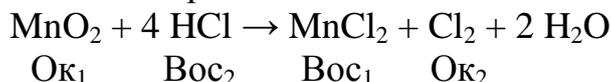


Схему межмолекулярной ОВР можно представить следующим образом:



где пары $Ox_1 / Вос_1$ и $Ox_2 / Вос_2$ — сопряженные пары окислителей и восстановителей.

Например, в химической реакции



сопряженными парами являются: MnO_2 / Mn^{2+} и $Cl_2 / 2Cl^-$.

Если ОВР протекает в водном растворе, то характеристикой каждой сопряженной пары служит **окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)**, обозначаемый $\varphi_{ок/вос}$ и измеряемый в Вольтах.

В справочниках приводятся значения стандартных ОВП ($\varphi_{ок/вос}^0$) (приложение 11 и 13), то есть потенциалов, измеренных при стандартных условиях. Стандартные ОВП изменяются в диапазоне от -3 до +3 В. Например,

$$\varphi^0 (Li^+ / Li) = -3,045 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (F_2 / 2F^-) = +2,87 \text{ В}$$

Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель. Так, Li — самый сильный восстановитель, Li^+ — самый слабый окислитель. Чем больше ОВП, тем сильнее окислитель и слабее сопряженный с ним восстановитель. Так, F_2 — самый сильный окислитель, F^- — самый слабый восстановитель. Зная ОВП, можно сравнивать силу окислителей и восстановителей. Например, можно сравнить окислительную способность $KMnO_4$ в различных средах:

$$\varphi^0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (MnO_4^- / MnO_2) = 0,60 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (MnO_4^- / MnO_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}.$$

Очевидно, что окислительная способность KMnO_4 сильнее всего выражена в кислой среде.

Сила окислителей и восстановителей зависит от: а) природы, б) концентрации, в) температуры, г) иногда от рН.

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\varphi_{\text{Ок}/\text{Вос}} = \varphi_{\text{Ок}/\text{Вос}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ок.}]_{\text{—}}}{[\text{Восст.}]_{\text{—}}}$$

где F — постоянная Фарадея, 95500 Кл/моль;

n — число отданных или принятых электронов;

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

T — температура, К;

$[\text{Ок}]$ — молярная концентрация окисленной формы, моль/л;

$[\text{Восст}]$ — молярная концентрация восстановленной формы, моль/л.

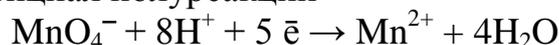
При $T = 298 \text{ К}$, можно рассчитать параметр данного уравнения, равный

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,0592$$

Соответственно, уравнение Нернста примет вид:

$$\varphi_{\text{Ок}/\text{Вос}} = \varphi_{\text{Ок}/\text{Вос}}^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ок.}]_{\text{—}}}{[\text{Восст.}]_{\text{—}}}$$

Например, потенциал полуреакции



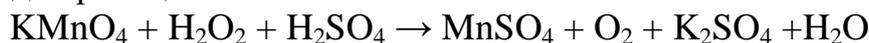
можно рассчитать следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Если ОВП описывает сопряженную пару окислителя и восстановителя, то характеристикой всей окислительно-восстановительной реакции является ее **электродвижущая сила (ЭДС или E)**, измеряемая в Вольтах (В). ЭДС рассчитывается по уравнению:

$$E = \varphi_{\text{Ок}_1/\text{Вос}_1} - \varphi_{\text{Ок}_2/\text{Вос}_2}$$

Например, для реакции:



$$\begin{array}{ccc} \text{Ок}_1 & \text{Вос}_2 & \text{Вос}_1 \quad \text{Ок}_2 \\ \varphi^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ В} & & \varphi^0 \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,68 \text{ В} \end{array}$$

$$E^0 = 1,51 - 0,68 = 0,83 \text{ В.}$$

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 $A_{эл}$, можно рассчитать двумя способами:

$$\begin{cases} A_{эл} = n \cdot F \cdot E \\ A_{эл} = - \Delta_r G \end{cases}$$

Соответственно $\Delta_r G = - n \cdot F \cdot E$,

Таким образом, если $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$ (реакция протекает самопроизвольно), а если $E < 0$, то $\Delta_r G > 0$ (реакция не может протекать самопроизвольно).

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа химического равновесия (K).

Согласно уравнению химического сродства $\Delta_r G^0 = - RT \cdot \ln K$, а с другой стороны изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_r G^0 = - n \cdot F \cdot E^0$.

Следовательно, $n \cdot F \cdot E^0 = RT \cdot \ln K$, откуда $\ln K = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{RT}$

Соответственно, $K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$

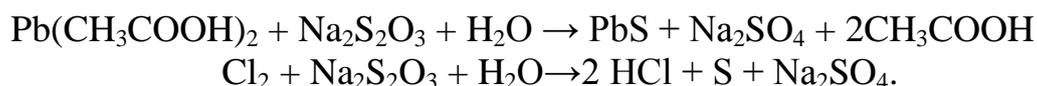
При $T = 298$ К константу равновесия можно рассчитать как

$$K = 10^{0,0592 \cdot nE^0}$$

Большинство биохимических реакций являются окислительно-восстановительными. Они играют важную роль в организме, выполняя две важнейшие функции: 1) пластическую — синтез сложных органических молекул, 2) энергетическую — выделение энергии при окислении сложных высокомолекулярных веществ (углеводов, жиров и белков). Энергоснабжение организма на 99 % обеспечивается протеканием в нем окислительно-восстановительных процессов. Причем, 90 % всей энергии выделяется при окислении углеводов и жиров, и лишь 10 % — при окислении белков.

Фармакологическое действие ряда лекарственных препаратов основано на их окислительно-восстановительных свойствах. Известно, что такие сильные окислители как I_2 , H_2O_2 , O_3 , $KMnO_4$, HNO_3 обладают бактерицидными свойствами.

Натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3$ — это универсальное противоядие, применяемое при отравлениях тяжелыми металлами и хлором. Механизм действия этого препарата можно объяснить при помощи химических уравнений:



Под воздействием $Na_2S_2O_3$ происходит связывание тяжелых металлов и выведение их из организма, а токсичный хлор превращается в соляную кислоту.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов позволяет разобраться в закономерностях

многих биохимических процессов в организме, в частности, в процессах биологического окисления, и установить энергетические характеристики окислительно-восстановительных процессов.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите возможность самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции:



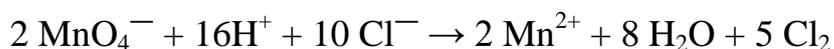
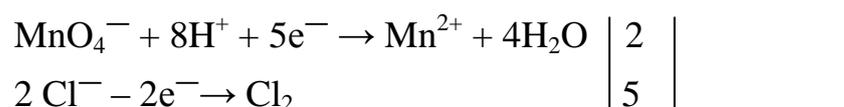
Рассчитайте константу равновесия данного процесса.

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 молекулярное уравнение:



Запишем значения стандартных ОВП для окислителя и восстановителя (приложение 13):

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,359 \text{ В}$$

Рассчитаем ЭДС данной реакции:

$$E = \varphi_{\text{Ок1/Вос1}} - \varphi_{\text{Ок2/Вос2}}$$

Для нашего примера:

$$E = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0$$

Подставим значения и рассчитаем электродвижущую силу реакции:

$$E = 1,51 - (+1,359) = 0,151 \text{ В}$$

Т. к. $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$, следовательно, реакция протекает самопроизвольно при стандартных условиях.

Константа равновесия рассчитывается по формуле:

$$K = 10^{\frac{n \cdot E^0}{0,0592}}$$

Подставим численные значения и получим:

$$K = 10^{\frac{100,151}{0,0592}} = 10^{25}.$$

Так как $K > 1$, то равновесие реакции смещено вправо.

Ответ: реакция протекает самопроизвольно; $K = 10^{25}$.

9.2. Устройство и принцип действия гальванических элементов

Гальванический элемент (ГЭ) — это устройство для превращения химической энергии в электрическую. ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов). Простейший полуэлемент состоит из металлической пластинки, опущенной в раствор своей соли. **Более активный металл называется анодом, менее активный — катодом.** На поверхности анода протекает процесс окисления, на поверхности катода — восстановление. При работе ГЭ анод заряжается отрицательно, а катод — положительно. На рисунке 9.1 представлена схема медно-цинкового гальванического элемента Якоби — Даниеля.

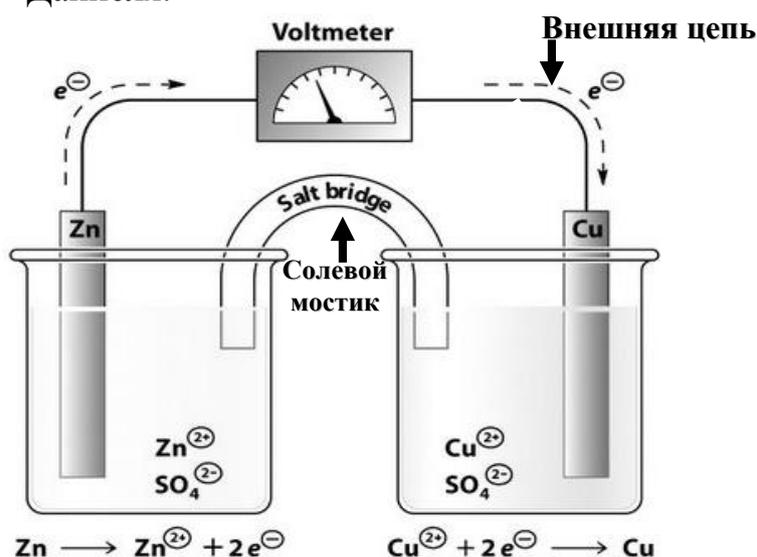
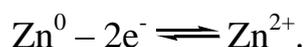
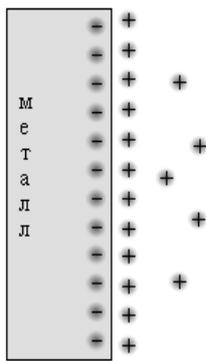


Рисунок 9.1 — Медно-цинковый элемент Якоби — Даниеля

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. Солевой мостик (электролитический ключ) — это стеклянная трубка, заполненная раствором электролита.

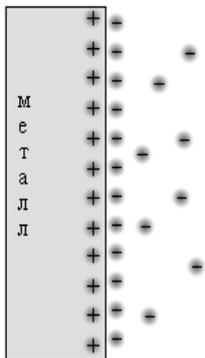
Цинковый электрод является анодом; на нем протекает процесс окисления:



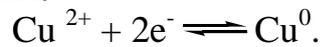


Катионы Zn^{2+} переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод — отрицательный.

Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к меди.



Медный электрод является катодом; на нем протекает процесс восстановления:



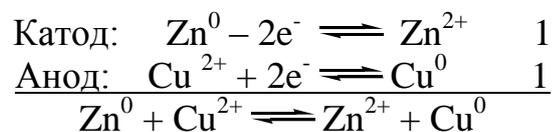
Катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, восстанавливаются и осаждаются на медном электроде. В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод — положительный.

Схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



где / обозначает поверхность раздела металл-раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода вследствие того, что металл и раствор имеют разноименные заряды, // обозначают границу раздела двух растворов, а так же диффузионный потенциал, возникающий из-за их разноименных зарядов.

Суммируя уравнения окислительно-восстановительных полуреакций, получаем уравнение суммарной токообразующей реакции:



ЭДС гальванического элемента рассчитывают как разность окислительно-восстановительных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{(\text{катод})} - \varphi_{(\text{анод})}.$$

Помимо окислительно-восстановительных и диффузионных потенциалов, возникновение электрического тока в гальваническом элементе происходит за счет мембранных потенциалов, возникновение которых обусловлено неравномерным распределением заряженных частиц (например, ионов) по обе стороны мембраны. Именно такое распределение ионов характерно для клеток человека (таблица 9.1).

Таблица 9.1 — Ионный состав нервной клетки

Ионы	Внутренняя среда	Внешняя среда
K ⁺	400 ммоль/л	20 ммоль/л
Na ⁺	50 ммоль/л	440 ммоль/л
Cl ⁻	120 ммоль/л	550 ммоль/л

Для каждого проникающего иона мембранный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{внешн. среда}}}{K_{\text{внутр. среда}}}$$

где $[X]_{\text{внешн. среда}}$ и $[X]_{\text{внутр. среда}}$ — это концентрации иона во внешней и внутренней средах соответственно, моль/л,

n — заряд иона.

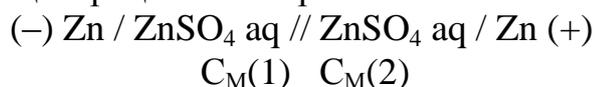
Мембранные потенциалы клеток называют *биопотенциалами*. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы.

Классификация гальванических элементов

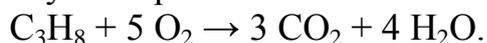
Различают три основных типа гальванических элементов: химические, концентрационные и топливные.

Химические гальванические элементы состоят из различных электродов. Примером является медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля.

Концентрационные элементы состоят из одинаковых электродов и отличаются только концентрацией электролитов них:



В топливных элементах энергия, выделяющаяся при горении топлива, превращается в электрическую энергию:



ГЭ используют как химические источники тока, а также их действие лежит в основе потенциометрических методов анализа.

Примеры решения задач

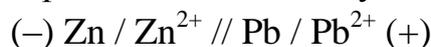
Задача. Гальванический элемент состоит из цинкового электрода, погруженного в 0,1М раствор цинка нитрата, и свинцового электрода, погруженного в 0,02 М раствор свинца нитрата. Вычислите ЭДС гальванического элемента, напишите уравнения реакций электродных процессов, составьте схему гальванического элемента.

Решение:

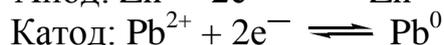
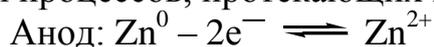
Находим значения электродных потенциалов, пользуясь приложением 11:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,762 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}.$$

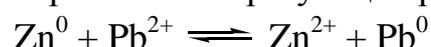
Так как $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$, то катодом является свинцовый электрод, а анодом — цинковый электрод. Составим схему гальванического элемента:



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:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg \left[\frac{M e^{n+}}{e^-} \right].$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 0,02 = -0,176 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,792 \text{ В}$$

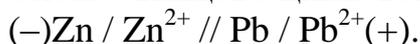
$$\text{Отсюда: } E = -0,176 - (-0,792) = 0,616 \text{ В}$$

Ответ: ЭДС = 0,616 В.

На аноде протекает процесс окисления: $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$

На катоде протекает процесс восстановления: $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^0$

Схема свинцово-цинкового гальванического элемента:



9.3. Потенциометрические методы анализа

Потенциометрия — это совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении ЭДС специально составленных гальванических элементов.

Электрохимические методы исследований широко применяются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. Так, с помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^-) в

биологических жидкостях и тканях. При применении специальных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов можно вести контроль над состоянием воздушной среды.

Различают потенциометрию двух видов:

- прямая потенциметрия: например, определение рН различных биологических жидкостей;
- косвенная потенциметрия; к ней относят различные методы потенциметрического титрования.

Рассмотрим основные типы электродов, применяемых в потенциометрии.

Электроды 1-го рода — это металлы, опущенные в раствор своей соли. Например, $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$; $\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$. Для электродов 1-го рода уравнение Нернста приобретает следующий вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg [Me^{n+}]$$

где Me^{n+} — потенциалоопределяющий ион.

Электроды 2-го рода — это металлы, покрытые слоем своего труднорастворимого соединения и опущенные в раствор соли. Самым распространенным электродом этого вида является **хлорсеребряный электрод**, состоящий из серебряной проволоки, покрытой слоем соли AgCl , и опущенной в насыщенный раствор KCl . Схема хлорсеребряного электрода:



При его работе протекает следующий процесс:



Окислительно-восстановительный потенциал хлорсеребряного электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^{\circ} - 0,0592 \lg [\text{Cl}^{-}].$$

Газовые электроды — это электроды, в которых газы выступают в роли окислителей или восстановителей. Важнейшим из них является **водородный электрод**, состоящий из платиновой пластинки, опущенной в раствор соляной или серной кислоты. Водород, подаваемый в раствор под давлением 1 атм, адсорбируется на платине (рисунок 9.2).

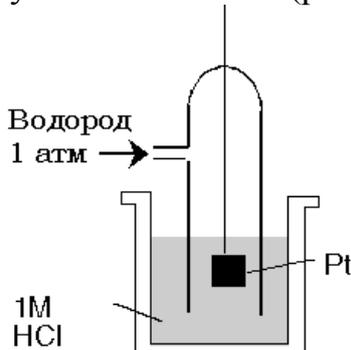


Рисунок 9.2 — Устройство водородного электрода Pt, H₂/2H⁺_{aq}

При работе водородного электрода протекает следующее превращение:



Рассчитать ОВ потенциал водородного электрода можно по следующим уравнениям:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,0592 \cdot \lg [\text{H}^+] \quad \text{или} \quad \varphi = -0,0592 \text{ рН},$$

т. к. стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю ($\varphi^\circ = 0$).

Ионоселективные электроды (ИСЭ) — это электроды, позволяющие определять содержание определенного иона в исследуемом растворе, содержащем смесь различных ионов. Примером является **стеклянный электрод с водородной функцией**, применяемый для потенциометрического определения рН растворов (рисунок 9.3). Главной частью данного электрода является стеклянная мембрана, проницаемая только для катионов водорода H^+ . Внутри содержится миниатюрный хлорсеребряный электрод, выполняющий роль токовода.



Рисунок 9.3 — Устройство стеклянного электрода с водородной функцией

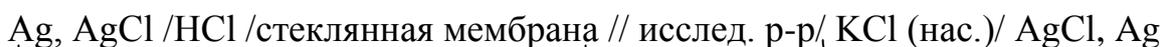
Схема стеклянного электрода с водородной функцией выглядит следующим образом:



Из-за различного содержания катионов водорода H^+ во внутреннем и исследуемом растворах на поверхности мембраны возникает мембранный потенциал, который можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg [\text{H}^+] \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^\circ - 0,059 \text{ рН}.$$

В клинической практике широко используется потенциометрическое определение рН биологических жидкостей. Гальванический элемент, предназначенный для измерения рН, состоит из стеклянного электрода (измерительного) и хлорсеребряного электрода (вспомогательного):



Стеклянный электрод с водородной функцией

Хлорсеребряный электрод

ЭДС данного гальванического элемента зависит от концентрации катионов H^+ в исследуемом растворе. Величина ЭДС фиксируется при помощи потенциометра, называемого рН-метром или иономером.

Потенциометрическое титрование — это любой метод титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению ЭДС гальванического элемента, опущенного в исследуемый раствор. Определение точки эквивалентности выполняется графическим способом при помощи интегральной или дифференциальной кривых титрования (рисунки 9.4; 9.5).

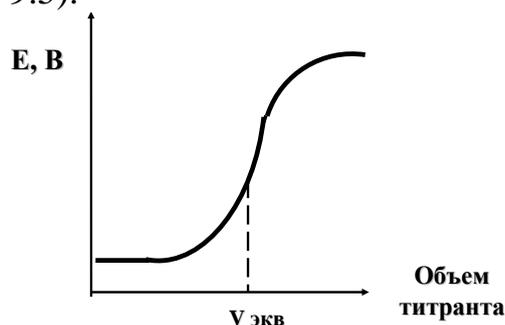


Рисунок 9.4 — Интегральная кривая потенциометрического титрования

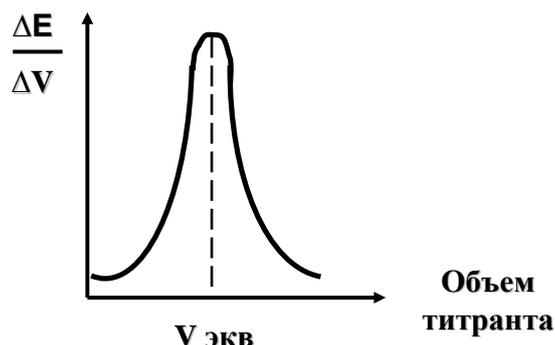


Рисунок 9.5 — Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Потенциометрические методы анализа позволяют:

- анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели;
- получать точные результаты в короткое время (экспресс-анализ);
- исследовать состав биологических жидкостей человека без их разрушения, путем введения электродов в пораженные органы и ткани.

Примеры решения задач

Задача. Вычислите активность ионов водорода H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,082$ мВ.

Решение:

Из уравнения $\varphi = -0,0592$ рН

находим: $-0,082 = -0,0592$ рН:

$$\text{рН} = \frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39$$

Следовательно – $\lg a(\text{H}^+) = 1,39$;

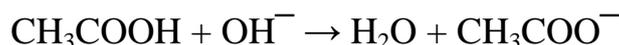
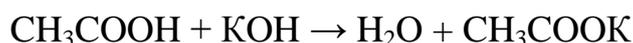
$a(\text{H}^+) = 10^{-1,39} = 0,041$ моль/л.

Ответ: 0,041 моль/л.

Учебно-исследовательская работа № 8 Электрохимия и электрохимические методы исследования

Лабораторная работа № 1 Потенциометрическое определение концентрации раствора слабой кислоты

К раствору уксусной кислоты приливают небольшими порциями (по 1 мл) раствор калий гидроксида с известной концентрацией и после каждого добавления титранта измеряют значение рН. При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончанию реакции соответствует резкое изменения рН раствора (скачек титрования), что проявляется в виде почти вертикальной линии на кривой потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования выражает графическую зависимость рН 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:

$$V(\text{KOH}) \cdot C_{\text{M}}(\text{KOH}) = V(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{COOH})$$

определяют концентрацию уксусной кислоты в растворе.

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 рН раствора (рисунок 1).

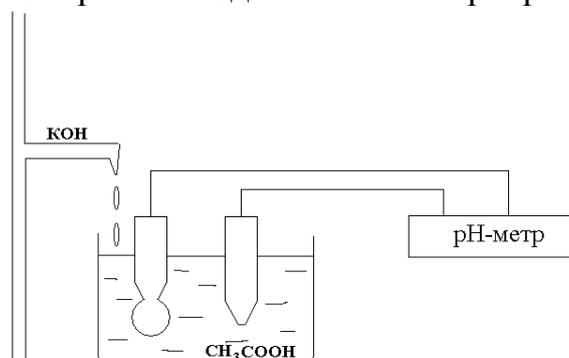


Рисунок 1 — Схема установки для потенциометрического титрования:

Схема ГЭ: (–) Ag, AgCl / HCl / стекл. мемб. / иссл. р-р // KCl_{нас} / AgCl, Ag (+)

После измерения исходного значения рН титруйте раствор, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице 1. После добавления каждой порции титранта раствор тщательно перемешивайте круговыми движениями (или с помощью мешалки) и измеряйте величину рН раствора. Результаты измерений запишите в таблицу 1.

Таблица 1 — Потенциометрическое определение концентрации раствора уксусной кислоты

№ п/п	Общий объем титранта, мл	Объем добавляемого титранта, мл	рН 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 2).

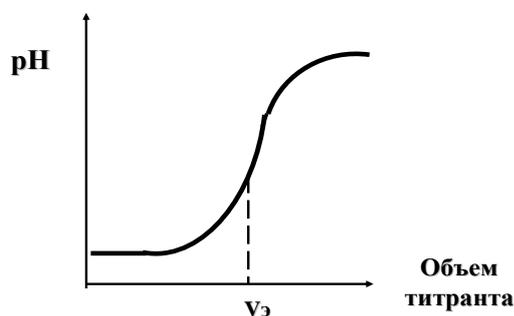


Рисунок 2 — Кривая потенциометрического титрования раствора уксусной кислоты раствором калий гидроксида

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;

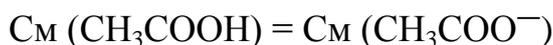
$V(\text{CH}_3\text{COOH})$ — объем взятой кислоты, мл.

Лабораторная работа № 2

Определение константы кислотности уксусной кислоты

Для определения константы кислотности уксусной кислоты (K_a) по кривой потенциометрического титрования находят рН раствора, соответствующий добавлению к раствору кислоты половины эквивалентного объема раствора калий гидроксид.

Константу кислотности можно также определить, добавляя к раствору кислоты половину эквивалентного объема щелочи и измеряя значение рН полученного раствора. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на половину, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т. е.:



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

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. По значению $\text{p}K_a$ рассчитайте константу кислотности:

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки эксперимента, используя приложение 6.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнение Нернста для вычислений значений потенциалов.

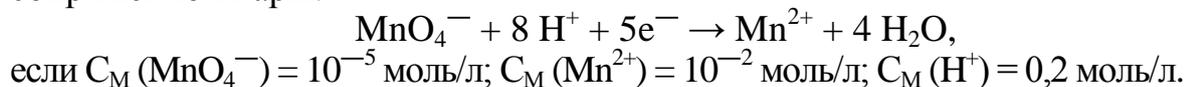
2. Гальванические элементы (химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ потенциалов.

3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлор-серебряный). Ионоселективные электроды: стеклянный электрод, устройство и механизм возникновения потенциала.

4. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

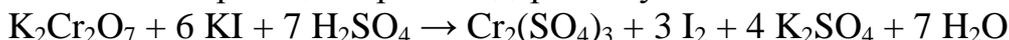
Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для сопряженной пары:



Ответ: 1,41 В.

Задача 2. Возможно ли самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях:



$\varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В}$ и $\varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}} = 0,54 \text{ В}$? Ответ подтвердите соответствующими математическими расчетами.

Ответ: возможно

Задача 3. Определите ЭДС гальванического элемента $\text{Al}/\text{Al}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, если:

$$C_{\text{M}}(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\varphi^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$$

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

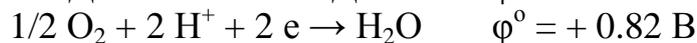
$$\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$$

Ответ: 1,996 В.

Задача 4. Живая клетка накапливает ионы K^+ и выводит ионы Na^+ . Рассчитайте мембранный потенциал, возникающий в результате различной концентрации K^+ в клетке и вне её при 37°C . Содержание ионов калия внутри клетки составляет 150 ммоль/л, в вне клетки — 10 ммоль/л.

Ответ: -0,17 В.

Задача 5. Возможно ли окисление кофермента НАД·Н кислородом при $t 25^\circ\text{C}$, считая рН равным 7? Схемы полуреакций приведены ниже:



Ответ: 1,14 В.

ГЛАВА 10 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Изучив содержание главы 10, студенты должны:

знать:

- понятие о скорости и механизме химических реакций;
- факторы, влияющие на скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций;
- понятие о кинетических уравнениях реакций нулевого, первого и второго порядков;
- сущность катализа и его практическое применение;
- особенности кинетики ферментативных реакций;

уметь:

- рассчитывать константы скорости реакций нулевого, первого и второго порядков;
- рассчитывать период полуреакций при известной константе скорости;
- выполнять расчёты, описывающие влияние температуры на скорость химических реакций;

владеть:

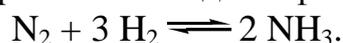
- методами определения скорости химических реакций;
- навыками выбора условий, способствующих проведению реакции с требуемой скоростью.

10.1. Понятие о скорости и механизме химических реакций

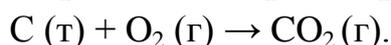
Химическая кинетика — это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химических реакций. Кинетический метод исследования, наряду с термодинамическим и квантово-механическим, широко применяется в современном естествознании.

Химические реакции можно подразделять на два вида: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные реакции протекают в одной фазе, например



Гетерогенные реакции протекают на границе раздела двух фаз, например:



Средняя скорость гомогенной реакции (ϑ) равна изменению концентрации вещества (реагента или продукта) в единицу времени:

$$\vartheta = \pm \frac{[A] - [A]_0}{\tau},$$

где $[A]_0$ и $[A]$ — исходная и конечная концентрация вещества, моль/л,

τ — время реакции, сек. или мин.,

знак (+) свидетельствует о том, что вещество образуется,

знак (–) свидетельствует о том, что вещество расходуется.

На рисунок 10.1 представлены кинетические кривые химической реакции, показывающие, что следить за ходом процесса можно как по изменению концентрации реагента (кривая а), так и по изменению концентрации продукта (кривая б).

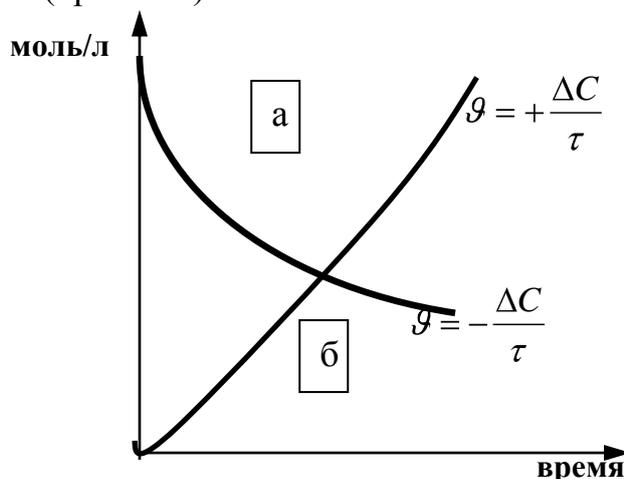


Рисунок 10.1 — Кинетические кривые химических реакций

Скорость гетерогенной реакции равна изменению количества вещества в единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз:

$$g = \pm \frac{V - V_0}{S \cdot \tau} \nu$$

где V_0 и V — количество вещества в начальный и конечный момент времени, моль;

S — площадь поверхности раздела фаз, m^2 .

Большинство биохимических реакций являются гомогенными. Они протекают в организме человека с различной скоростью. Например, химические реакции, лежащие в основе передачи нервного импульса, протекают практически мгновенно, в то время как полное обновление костной ткани осуществляется за 4–7 лет. Время обновления белков на половину составляет около 70 дней.

На скорость химических реакций влияют различные факторы. Важнейшими из них являются:

- природа реагирующих веществ и их агрегатное состояние;
- природа растворителя, если реакция протекает в растворе;
- площадь поверхности реагирующих веществ (для гетерогенных реакций);
- концентрации реагирующих веществ;
- давление, если реакция протекает в газовой фазе;
- температура;
- катализатор.

Чтобы произошла химическая реакция, необходимо взаимодействие между молекулами веществ, вступающих в реакцию. Это взаимодействие происходит в форме столкновения молекул. Во всем многообразии столкновений выделяют элементарные стадии процесса. **Элементарная стадия** — это столкновение молекул реагирующих веществ, приводящее к образованию молекул продуктов.

Механизм химической реакции — это число и последовательность элементарных стадий процесса, посредством которых реагенты превращаются в продукты. Характеристикой механизма является молекулярность элементарных стадий. **Молекулярность** — это число частиц, участвующих в элементарном превращении. Различают:

- а) мономолекулярные превращения: $I_2 \rightarrow 2I$;
- б) бимолекулярные превращения: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$;
- в) тримолекулярные превращения: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

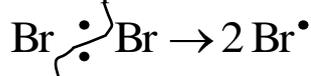
Молекулярность не может быть больше трех, т. к. вероятность столкновения четырех и более частиц ничтожно мала.

Химическая реакция является **простой по механизму**, если представляет собой многократное чередование одной элементарной стадии. Например, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

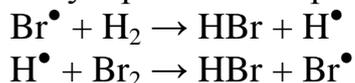
Если химическая реакция протекает в несколько стадий, то она является **сложной по механизму**. К наиболее сложным процессам относятся радикальные (цепные) реакции, протекающие с участием радикалов. **Радикал** — это атом или группа атомов с неспаренным электроном. Радикалы образуются в результате термолиза, фотолиза, а также при протекании окислительно-восстановительных реакций.

Рассмотрим механизм радикальной реакции взаимодействия водорода с бромом: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$.

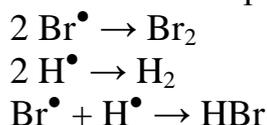
Первая стадия процесса называется **стадией инициирования**. Молекула брома поглощает энергию, распадаясь при этом на два атома. Атомы брома являются одновременно радикалами, так как содержат неспаренные электроны. Молекулярность стадии равна единице:



Вторая стадия процесса называется **ростом цепи**. Она включает два элементарных превращения, молекулярность которых равна двум:



Заключительная стадия процесса называется **обрывом цепи**. На этой стадии радикалы соединяются в молекулы, в результате чего содержание радикалов в реакционной смеси резко уменьшается и процесс постепенно затухает:



Радикальные реакции протекают *in vivo* под действием таких радикалов, как OH^\bullet , HOO^\bullet , ROO^\bullet и O_2^\bullet . Избыточное количество радикалов в биосистемах приводит к разрушению клеточных мембран, нарушению обмена веществ в клетке, снижению клеточного иммунитета.

10.2. Кинетические уравнения простых и сложных реакций

Кинетическими называют уравнения, описывающие влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций. Кинетические уравнения составляют на основе закона действующих масс (К. М. Гульдберг и П. Вааге, 1867): *при постоянной температуре скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые показатели степени*.

Математическое выражение закона действующих масс для условной реакции:



записывается следующим образом:

$$g = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y [\text{C}]^z,$$

где k — константа скорости, являющаяся фундаментальной кинетической характеристикой реакций. Она зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации;

[A], [B], [C] — концентрации реагирующих веществ, моль/л;
x, y и z — порядок реакции по веществам. Общий порядок реакции (n) рассчитывается как сумма порядков по веществам:

$$n = x + y + z.$$

Порядок реакции определяется только экспериментально. Он является величиной формальной и может принимать любые значения: положительные, отрицательные, целые, дробные, а также может равняться нулю. Например, для рассмотренной радикальной реакции кинетическое уравнение записывается следующим образом:

$$g = k[H_2][Br_2]^{1/2}.$$

Только для простых по механизму реакций порядок и молекулярность совпадают. Так, для реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$, кинетическое уравнение имеет вид:

$$g = k [H_2][I_2].$$

Примеры решения задач

Задача. 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 (ϑ_0):

$$\vartheta_0 = k \cdot [H_2]^3 \cdot [N_2].$$

Выразим скорость реакции (ϑ) после увеличения концентрации водорода в 2 раза:

$$v = k \cdot (2 \cdot [H_2])^3 \cdot [N_2] = 8 \cdot k \cdot [H_2]^3 \cdot [N_2]$$

$$\text{или } \vartheta = 8 \cdot \vartheta_0$$

Ответ: скорость химической реакции возрастет в 8 раз.

Рассмотрим влияние концентрации реагирующих веществ на скорость простых по механизму химических реакций.

К реакциям нулевого порядка ($n = 0$) относятся фотохимические, каталитические и ферментативные реакции (при высокой концентрации субстрата), то есть такие реакции, скорость которых не зависит от концентрации реагирующих веществ (рисунок 10.2).

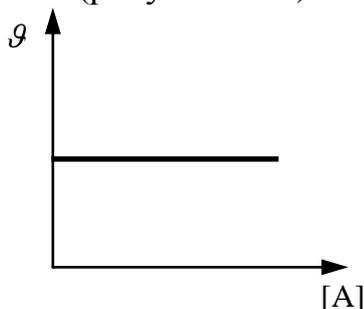


Рисунок 10.2 — Кинетическая кривая реакции нулевого порядка

Условное уравнение реакции нулевого порядка имеет следующий вид:



Кинетическое уравнение записывается как

$$g = k[A]^0 = k,$$

а константа скорости рассчитывается по уравнению:

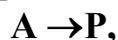
$$k = \frac{A_0 - A_-}{\tau}$$

Время полуреакции ($\tau_{1/2}$) — это время, необходимое для уменьшения концентрации исходного вещества в два раза. Для реакций нулевого порядка оно составляет:

$$\tau_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

К **реакциям первого порядка** ($n = 1$) относятся многие каталитические реакции, а также ферментативные процессы, протекающие при низкой концентрации субстрата. Кроме того, по законам кинетики первого порядка протекает радиоактивный распад и выведение лекарственных препаратов из организма человека. Кинетическая кривая реакции первого порядка представлена на рисунок 10.3.

Условное уравнение реакции первого порядка записывается как:



а ее кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$g = k[A]$$

Константа скорости рассчитывается по уравнению $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0}{A_-}$

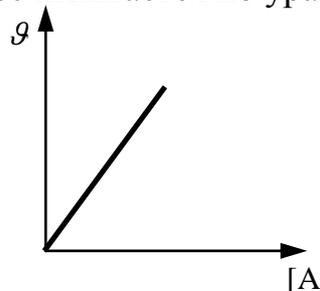


Рисунок 10.3 — Кинетическая кривая реакции первого порядка

Для реакций первого порядка время полуреакции рассчитывается по уравнению:

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

Ниже приведены периоды полураспада некоторых радионуклидов:

$$\tau_{1/2}(I^{131}) = 8 \text{ дней}$$

$$\tau_{1/2}(Sr^{90}) = 27 \text{ лет}$$

$$\tau_{1/2}(Cs^{137}) = 26,6 \text{ года}$$

Примеры решения задач

Задача 1. 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 %.

Задача 2. 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: $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Реакции второго порядка ($n = 2$) широко представлены в природе. Например, к ним относятся реакции гидролиза белков, жиров, углеводов и других биологически активных соединений.

Условные уравнения реакции второго порядка записываются как:



Соответственно кинетические уравнения имеют вид

$$g = k \cdot [A]^2 \quad \text{или} \quad g = k[A] \cdot [B]$$

Для реакций $2 A \rightarrow P$ константы скорости рассчитывается по уравнению:

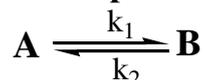
$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A]_0 \cdot [A]_{\infty}}$$

Время полуреакции для реакций второго порядка составляет

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k [B]_0}$$

Большинство химических реакций, протекающих в природе, являются сложными по механизму, поэтому символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений, включающих множество протекающих взаимосвязанных простых реакций.

Условное уравнение **обратимых реакций** имеет следующий вид:

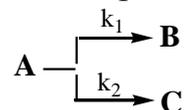


Их кинетическое уравнение записывается следующим образом:

$$g = k_1[A] - k_2[B],$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

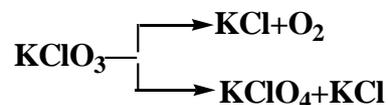
Параллельные реакции можно представить схемой:



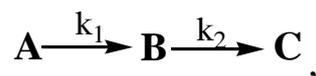
Кинетическое уравнение для параллельных реакций имеет следующий

$$\text{вид: } g = k_1 ([A]_0 - [B]) + k_2 ([A]_0 - [C])$$

Примером такой реакции является термическое разложение калий хлората:



Ниже приведена схема **последовательной реакции**:



где k_1 — константа первой стадии процесса,

k_2 — константа второй стадии процесса.

Скорость последовательной реакции равна скорости ее медленной (лимитирующей) стадии. Если лимитирующей является первая стадия процесса, то кинетическое уравнение записывается как $g = k_1[A]$, а если медленно протекает вторая стадия, то $g = k_2 [B]$.

10.3. Влияние температуры на скорость химических реакций

На рисунках 10.4–10.7 представлена зависимость скорости химических реакций от температуры. Для большинства химических реакций скорость их протекания увеличивается при повышении температуры (рисунок 10.4).

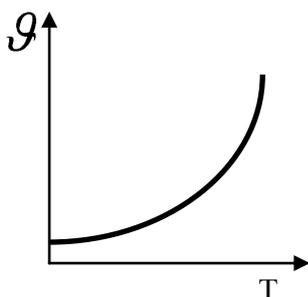


Рисунок 10.4 — Влияние температуры на скорость большинства химических реакций

Скорость тримолекулярных реакций при повышении температуры наоборот уменьшается (рисунок 10.5).

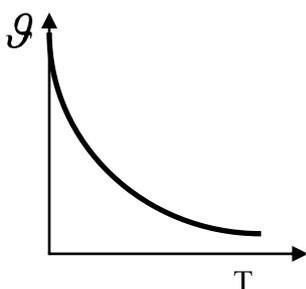


Рисунок 10.5 — Влияние температуры на скорость тримолекулярных реакций

Скорость радикальных (цепных) реакций с ростом температуры постепенно увеличивается вплоть до достижения взрывного режима. Взрывной режим соответствует резкому увеличению скорости процесса при постоянной температуре (рисунок 10.6).

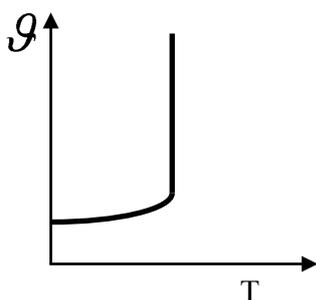


Рисунок 10.6 — Влияние температуры на скорость радикальных реакций

Увеличение скорости ферментативных реакций с ростом температуры наблюдается приблизительно до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем повышение температуры приводит только к понижению скорости процесса. Такая закономерность объясняется особенностями поведения ферментов (веществ белковой природы). При повышенной температуре происходит денатурация белка и понижение каталитической активности ферментов (рисунок 10.7).

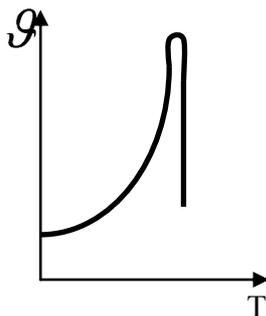


Рисунок 10.7 — Влияние температуры на скорость ферментативных реакций

Для большинства химических реакций выполняется правило: *при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции возрастает в 2–4 раза*. Это обобщение известно под названием приближенного правила Вант — Гоффа. Математически оно может быть выражено с помощью уравнения:

$$g_{T_2} = g_{T_1} \times \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где T_1 и T_2 — начальная и конечная температура реакции;

γ — температурный коэффициент реакции ($2 < \gamma < 4$).

Для биохимических реакций $1,5 < \gamma < 3$, поэтому при повышении температуры больного до $39,5^{\circ}\text{C}$ скорость биохимических реакций возрастает в 1,13–1,39 раза (увеличивается на 13–19 %).

Примеры решения задач

Задача. Время распада антибиотика пенициллина при 36°C равно $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, а при 41°C — $6 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. 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

$$\gamma^{\frac{41 - 36}{10}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2$$

$$\gamma^{1/2} = 2, \quad \gamma = 4$$

Ответ: 4.

Значительно точнее зависимость скорости и температуры описывается уравнением Аррениуса:

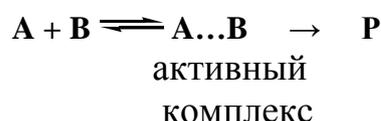
$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad k = k_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где \mathcal{G}_0 и k_0 — коэффициенты пропорциональности, называемые предэкспоненциальными множителями,

E_a — энергия активации, кДж/моль.

С точки зрения теории активного комплекса, *энергия активации* — это энергия образования активного комплекса из реагирующих веществ. Активный комплекс — это промежуточная частица, в которой старые связи еще не полностью разорвались, а новые — не полностью образовались.

С точки зрения данной теории протекание химической реакции может быть представлено схемой:



Энергию активации также называют энергетическим барьером химической реакции.

Энергетические изменения, имеющие место при протекании химической реакции, отображаются при помощи энергетических диаграмм (рисунок 10.8).

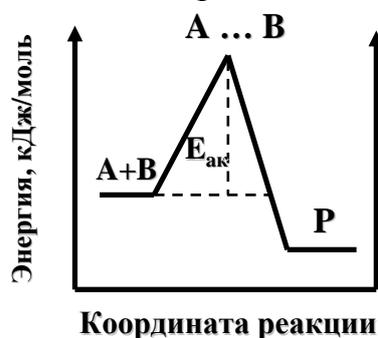


Рисунок 10.8 — Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и не зависит от температуры. С повышением температуры в реакционной смеси возрастает доля **активных молекул**, способных преодолеть энергетический барьер химической реакции, что приводит к увеличению ее скорости.

10.4. Катализ и катализаторы

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. Катализаторы не входят в состав продуктов реакции; их неболь-

шие количества способны существенно изменить скорость взаимодействия большого количества реагирующих веществ.

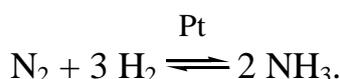
Катализ бывает гомогенным и гетерогенным.

Примером гомогенного катализа является реакция этерификации:



Реагирующие вещества, продукты реакции, а также катализатор (серная кислота) находятся в одной фазе.

В случае гетерогенного катализа катализатор и реагенты находятся в разных фазах, реакция протекает на поверхности катализатора. Примером гетерогенного катализа является синтез аммиака:



С точки зрения теории активного комплекса механизм действия катализаторов состоит в том, что они изменяют высоту энергетического барьера химической реакции, так как изменяют маршрут протекания реакции.

Без катализатора реакция протекает по схеме: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A...B} \rightarrow \text{AB}$

В присутствии катализатора маршрут её протекания изменяется:



В соответствии с этим, катализаторы делятся на положительные и отрицательные.

Положительные катализаторы увеличивают скорость химической реакции, понижая высоту энергетического барьера реакции, что приводит к возрастанию доли активных молекул в реакционной смеси при данной температуре (рисунок 10.9).

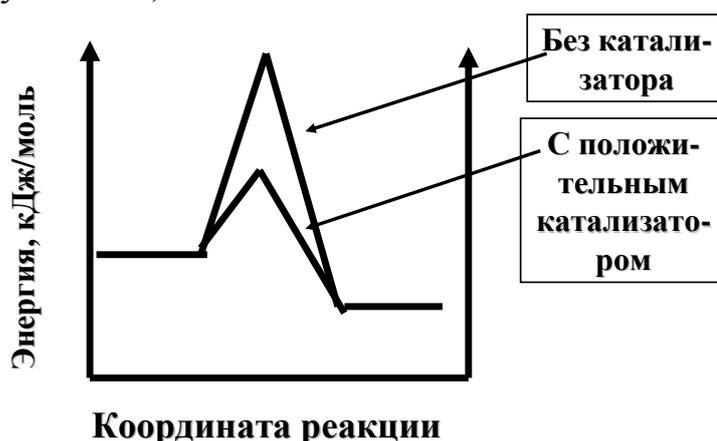


Рисунок 10.9 — Влияние положительного катализатора на энергетический барьер химической реакции

Отрицательные катализаторы уменьшают скорость химических реакций, увеличивая высоту энергетического барьера реакции, что приводит к понижению доли активных молекул в реакционной смеси при данной температуре (рисунок 10.10).

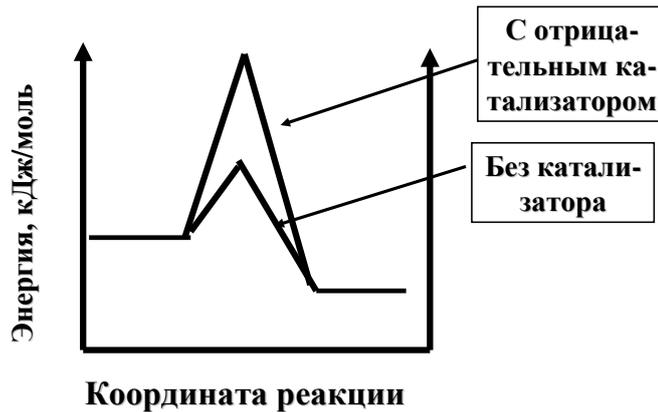


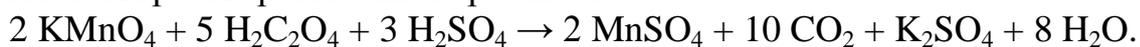
Рисунок 10.10 — Влияние отрицательного катализатора на энергетический барьер химической реакции

В таблице 10.1 представлены данные, позволяющие оценить влияние катализаторов на скорость некоторых химических реакций.

Таблица 10.1 — Влияние катализаторов на энергетический барьер некоторых реакций

Реакция	$E_{ак}$, кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	180	40	Pt
		8	Cu на угле
$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$	750	55	I_2
		20	каталаза

Частным случаем катализа является **автокатализ**. В автокаталитических реакциях катализатором служит один из продуктов реакции. Примером автокаталитической реакции является реакция окисления щавелевой кислоты раствором калий перманганата:



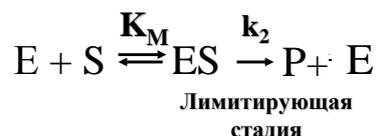
Катализатором процесса является катион Mn^{2+} .

10.5. Кинетика ферментативных реакций

Практически все биохимические реакции являются ферментативными. **Ферменты** (биокатализаторы) — это вещества белковой природы, активированные катионами металлов. Известно около 2000 различных ферментов, а примерно 150 из них выделены, причем некоторые используются в качестве лекарственных препаратов. Трипсин и химотрипсин применяются для лечения бронхитов и пневмонии; пепсин — для лечения гастрита; плазмин — для лечения инфаркта; панкреатин — для лечения заболеваний поджелудочной железы.

Ферменты отличаются от обычных катализаторов более высокой каталитической активностью и высокой специфичностью, т. е. избирательностью действия.

Механизм односубстратной ферментативной реакции можно представить схемой:



где E — фермент;
S — субстрат;
ES — фермент-субстратный комплекс;
P — продукт реакции.

Характеристикой первой стадии ферментативной реакции является **константа Михаэлиса (K_M)**. K_M — это величина, обратная константе равновесия:

$$K_M = \frac{[S][E]}{[ES]}$$

Константа Михаэлиса (K_M) характеризует устойчивость фермент-субстратного комплекса (ES). Чем меньше константа Михаэлиса (K_M), тем устойчивее комплекс.

Скорость ферментативной реакции равна скорости ее лимитирующей стадии:

$$g = k_2 [ES],$$

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 °С. Данная константа принимает значения в диапазоне: $1 \cdot 10^4 < k_2 < 6 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$.

Например, число оборотов фермента уреазы, ускоряющей гидролиз мочевины, равно $1,85 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$; для аденозинтрифосфатазы, ускоряющей гидролиз АТФ, $k_2 = 6,24 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$; для каталазы, ускоряющей разложение водород пероксида, $k_2 = 5 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$.

Однако кинетическое уравнение ферментативной реакции в той форме, в которой оно приведено выше, практически невозможно использовать из-за трудностей, возникающих при экспериментальном определении концентрации фермент-субстратного комплекса ($[ES]$). Выразив $[ES]$ через другие величины, легко определяемые экспериментальным путем, **получаем кинетическое уравнение ферментативных реакций**, называемое **уравнением Михаэлиса — Ментен (1913)**:

$$g = k_2 \frac{[E]_{\text{общ}} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

где произведение $k_2[E]_{\text{общ}}$ является величиной постоянной, которую обозначают g_{max} (максимальная скорость).

Соответственно
$$g = \frac{g_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Рассмотрим частные случаи уравнения Михаэлиса — Ментен.

1) При низкой концентрации субстрата $K_M \gg [S]$, поэтому уравнение приобретает следующий вид:

$$g = \frac{g_{\max}}{K_M} [S],$$

что соответствует кинетическому уравнению реакции первого порядка.

2) При высокой концентрации субстрата $K_M \ll [S]$, $g = g_{\max}$, что соответствует кинетическому уравнению реакции нулевого порядка.

Таким образом, при низкой концентрации субстрата скорость ферментативной реакции возрастает с увеличением содержания субстрата в системе, а при его высокой концентрации — кинетическая кривая выходит на плато (скорость реакции не зависит от концентрации субстрата) (рисунок 10.11).

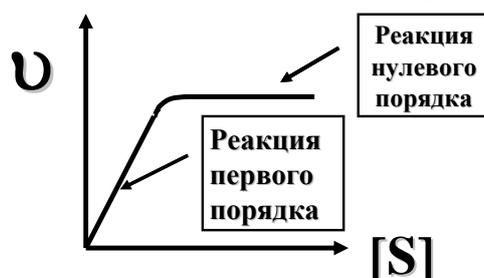


Рисунок 10.11 — Кинетическая кривая ферментативной реакции

3) Если $[S] = K_M$, то
$$g = \frac{g_{\max}}{2},$$

что позволяет графически определять константу Михаэлиса K_M (рисунок 10.12).

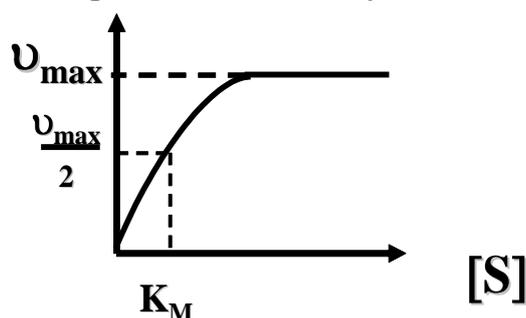


Рисунок 10.12 — Графическое определение константы Михаэлиса

На активность ферментов оказывают влияние такие факторы, как температура, кислотность среды и наличие ингибиторов. Влияние температуры на скорость ферментативной реакции рассмотрено в главе 10.3.

Влияние кислотности среды на скорость ферментативной реакции представлено на рисунке 10.13. Максимальная активность фермента соответствует оптимальному значению водородного показателя ($pH_{\text{опт}}$).

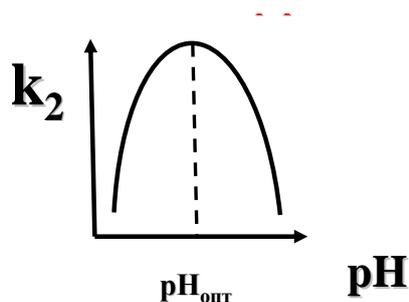


Рисунок 10.13 — Влияние кислотности растворов на активность ферментов

Для большинства ферментов оптимальные значения pH совпадают с физиологическими значениями (7,3–7,4). Однако существуют ферменты, для нормального функционирования которых нужна сильно кислая (пепсин — 1,5–2,5) или достаточно щелочная среда (аргиназа — 9,5–9,9).

Ингибиторы ферментов — это вещества, занимающие часть активных центров молекул фермента, в результате чего скорость ферментативной реакции уменьшается. В роли ингибиторов выступают катионы тяжелых металлов, органические кислоты и другие соединения.

Примеры решения задач

Задача. Гидролиз ацетилхолина катализируется ацетилхолинэстеразой. Число оборотов этого фермента равно 25000 с^{-1} . Рассчитайте время необходимое для реакции гидролиза одной молекулы ацетилхолина.

Решение:

По условию задачи $k_2 = 25000 \text{ с}^{-1}$, следовательно, за 1 секунду гидролизуются 25000 молекул ацетилхолина. Время превращения (τ) одной молекулы ацетилхолина составляет:

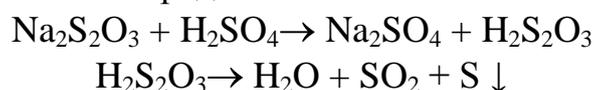
$$\tau = \frac{1}{25000} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

Ответ: $4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$

Учебно-исследовательская работа № 9 Химическая кинетика и катализ

Лабораторная работа № 1 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость протекания химических реакций выполняется на примере реакции разложения натрий тиосульфата в сернокислой среде:



В 10 пробирок налейте дистиллированную воду, раствор натрий тиосульфата и 1 М серную кислоту в количествах, указанных в таблице 1.

Сливая попарно растворы двух пробирок 1 и 2; 3 и 4; 5 и 6; 7 и 8; 9 и 10, отметьте время протекания реакции. Окончание реакции фиксируйте по появлению коллоидной серы (помутнение раствора).

Вычислите условную скорость реакции по формуле:

$$v = \frac{1}{\tau},$$

где τ — время протекания реакции, с.

Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации натрий тиосульфата (ось ординат — шкала скорости, ось абсцисс — шкала концентраций).

Таблица 1 — Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходные растворы:										
Na ₂ S ₂ O ₃ , 1 М раствор, мл	1		2		3		4		5	
Вода, мл	4		3		2		1		0	
H ₂ SO ₄ , 1 М раствор, мл		5		5		5		5		5
Концентрация Na ₂ S ₂ O ₃ в начале опыта, моль/л	0,1		0,2		0,3		0,4		0,5	
Время появления мутного раствора, с										

Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

Лабораторная работа № 2 **Зависимость скорости реакции от температуры**

Для опыта используйте растворы Na₂S₂O₃ и H₂SO₄ тех же концентраций, что и в работе № 1.

Налейте в 4 пробирки по 5 мл раствора Na₂S₂O₃, в другие 4 пробирки по 5 мл серной кислоты и разделите их на четыре пары по пробирке с Na₂S₂O₃ и H₂SO₄ в каждой паре.

Измерьте и запишите в таблицу 2 температуру воздуха в лаборатории. Отметьте время протекания реакции в первой паре пробирок при комнатной температуре. Остальные три пары пробирок поместите в химический стакан с водой и, нагревая его, проведите реакции еще трех пар пробирок, каждый раз повышения температуру на 10°. Температуру измеряйте по термометру, опущенному в стакан с водой. Полученные результаты опыта занесите в таблицу 2.

Таблица 2 — Зависимость скорости реакции от температуры

№ пробирки	Объём Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Объём H ₂ SO ₄ , мл	Температура °С	Время появления мутного раствора, с	$v = \frac{1}{\tau}$

Постройте график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры, для чего на оси абсцисс обозначьте в определенном масштабе температуру опыта, а на оси ординат — величину условной скорости реакции.

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 1 и постройте график зависимости условной скорости реакции от концентрации натрия тиосульфата.
3. Заполните таблицу 2 и постройте график зависимости условной скорости реакции от температуры. Рассчитайте температурный коэффициент реакции.

Вопросы для самоконтроля знаний

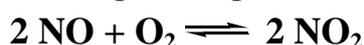
1. Предмет химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скорости и механизма биохимических процессов.
2. Скорость химической реакции по веществу для гомогенных и гетерогенных превращений. Кинетические кривые.
3. Закон действующих масс. Выражение для скорости химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции. Молекулярность.
4. Кинетические уравнения необратимых реакций 0, 1, 2 порядков. Время полуреакции.
5. Понятие о кинетике сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных.
6. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
7. Катализ и катализаторы. Механизм действия катализатора с точки зрения теории активного комплекса.
8. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса — Ментен. Молекулярная активность фермента.

Задачи для самостоятельного решения

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.

ГЛАВА 11 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив содержание главы 11, студенты должны:

знать:

- современную модель строения атома;
- характеристику состояния электрона квантовыми числами;
- основные представления о природе и прочности химических связей;
- основные разновидности химических связей — ковалентную, ионную, водородную;
- основные положения координационной теории строения комплексных соединений;
- реакции комплексообразования и реакции разрушения комплексных соединений;

уметь:

- составлять электронные и электронно-графические формулы атомов;

- описывать строение молекул, используя методы валентных связей и молекулярных орбиталей;
 - объяснять и прогнозировать пространственное строение молекул;
 - называть комплексные соединения по международной номенклатуре;
 - записывать уравнения реакций комплексообразования в молекулярной и молекулярно-ионной форме;
 - характеризовать устойчивость комплексных соединений;
- владеть:**
- навыками написания электронных формул атомов в различных состояниях;
 - навыками прогнозирования протекания реакций комплексообразования.

11.1. Строение ядра атома

Существуют два определения понятия «атом». **Атом**— это мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства. **Атом** — это электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

Учение об атоме прошло длительный путь развития. К основным этапам развития атомистики относят:

- 1) натурфилософский этап — период формирования концепции об атомном строении материи, не подтвержденной экспериментом (V век до н.э. — 16 век н.э.);
 - 2) этап формирования гипотезы об атоме как мельчайшей частице химического элемента (XVIII–XIX вв.);
 - 3) этап создания физических моделей, отражающих сложность строения атома и позволяющих описать его свойства (начало XX в.);
 - 4) современный этап атомистики называется квантово-механическим.
- Квантовая механика** — это раздел физики, изучающий движение элементарных частиц.

Ядро атома — это положительно заряженная частица, состоящая из протонов, нейтронов и некоторых других элементарных частиц. Принято считать, что основными элементарными частицами ядра являются протоны и нейтроны.

Протон(p) — это элементарная частица, относительная атомная масса которой равна 1 а.е.м, а относительный заряд составляет + 1.

Нейтрон (n) — это элементарная частица, не имеющая электрического заряда, масса которой равна массе протона.

В ядре сосредоточено 99,95 % массы атома. Между элементарными частицами действуют особые ядерные силы протяжения, значительно превосходящие силы электростатического отталкивания.

Фундаментальной характеристикой атома является **заряд его ядра**, равный числу протонов и совпадающий с порядковым номером элемента в

периодической системе химических элементов. Совокупность (вид) атомов с одинаковым зарядом ядра называется **химическим элементом**. Всего известно 118 химических элементов, но в природе найдены только элементы с номерами от 1 до 92.

Каждый химический элемент состоит из нескольких изотопов. **Изотопы** — это атомы одного химического элемента, содержащие одинаковое количество протонов и разное количество нейтронов в ядре.

Обозначение изотопа



где массовое число (A) — это масса ядра; z — заряд ядра.

Как правило, название изотопов совпадает с названием химического элемента. Однако для изотопов водорода введены особые названия. Химический элемент водород представлен тремя изотопами:

		Число p	Число n
Протий	H	1	0
Дейтерий	D	1	1
Тритий	T	1	2

Изотопы химического элемента могут быть как стабильными, так и радиоактивными. Радиоактивные изотопы содержат ядра, самопроизвольно разрушающиеся с выделением частиц и энергии. Стабильность ядра определяется его нейтронно-протонным отношением.



Попадая в организм, радионуклиды нарушают протекание важнейших биохимических процессов, снижают иммунитет, обрекают организм на болезни. Организм защищает себя от воздействия радиации, избирательно поглощая элементы из окружающей среды. Стабильные изотопы имеют приоритет перед радиоактивными изотопами. Другими словами, стабильные изотопы блокируют накопление радиоактивных изотопов в живых организмах (таблица 11.1).

В книге С. Шеннон «Питание в атомном веке» приводятся следующие данные. Если блокирующую дозу стабильного изотопа йода, равную ~100 мг, принять не позднее чем через 2 ч после попадания I-131 в организм, то поглощение радиойода в щитовидной железе снизится на 90 %.

Радиоизотопы применяются в медицине:

- для диагностики ряда заболеваний;
- для лечения некоторых форм онкологических заболеваний;
- для проведения патофизиологических исследований.

Таблица 11.1 — Блокирующее действие стабильных изотопов

Стабильный изотоп, блокирующий накопление радиоизотопов	Радиоактивный изотоп
Ca	Sr-90
K	Cs-137
I	I-131
Fe	Pu-238,239

11.2. Квантово-механическая модель электронной оболочки атома

Главным постулатом квантовой механики является постулат о невозможности точного определения местоположения электрона в атоме (принцип неопределенности Гейзенберга). Однако квантово-механический метод с большой точностью позволяет рассчитать вероятность пребывания электрона в околоядерном пространстве.

Атомная орбиталь (АО) — это область околоядерного пространства, в которой вероятность обнаружения электрона составляет не менее 90 %. Атомные орбитали отличаются по форме, энергии и ориентации в пространстве. Математическим описанием орбитали является **волновая функция** пси (ψ), физический смысл которой заключается в том, что произведение $\psi^2 dV$ равно вероятности нахождения электрона в элементарном объеме dV . Радиальное распределение вероятности нахождения электрона в атоме имеет волновой характер (рисунок 11.1).

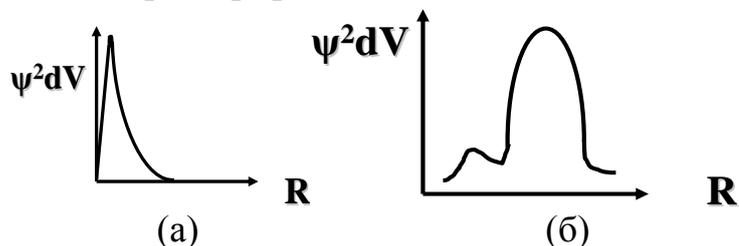
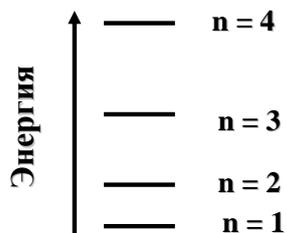


Рисунок 11.1 — Радиальное распределение электронной плотности (а) 1s и (б) 2s-электрона

Волновой характер радиального распределения вероятности нахождения электрона, а также наличие у него массы покоя отличной от нуля (относительная атомная масса электрона составляет ~1/2000 от массы протона) дает основание считать электрон одновременно и частицей, и волной.

Энергетическое состояние электрона в атоме описывается при помощи набора из четырех квантовых чисел.

Главное квантовое число (n) определяет общий запас энергии орбитали и ее удаленность от ядра. Оно принимает целочисленные значения от нуля до бесконечности ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Орбитали с одинаковым значением главного квантового числа образуют **энергетический уровень** или **электронный слой**. С увеличением n возрастает энергия орбиталей и их удаленность от ядра:



Число энергетических уровней в атоме совпадает с номером периода, в котором находится данный химический элемент.

Орбитальное (побочное) квантовое число (l) характеризует форму орбитали, а так же число подуровней на энергетическом уровне (рисунки 11.2–11.4). Оно принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Другими словами, $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$. Орбитали с одинаковым значением n , но разными значениями l образуют подуровни данного энергетического уровня:

l	0	1	2	3	4
Название подуровня	s	p	d	f	g

Если $n = 1$, то $l = 0$. Данное орбитальное число соответствует s-подуровню, на котором располагается s-орбиталь, имеющая сферическую симметрию:

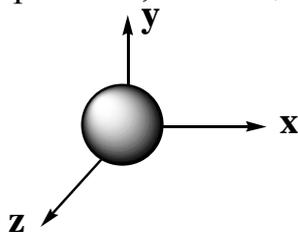


Рисунок 11.2 — s-Орбиталь

Если $n = 2$, то $l = 0$ и 1. Орбитальное квантовое число равно единице ($l = 1$) соответствует p-подуровню, на котором располагаются p-орбитали, имеющие форму объемной восьмерки:

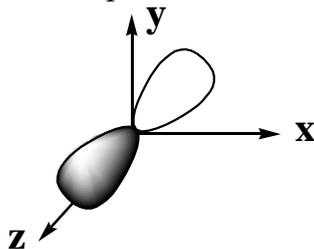


Рисунок 11.3 — p-Орбиталь

Если $n = 3$, то $\ell = 0, 1, 2$. Орбитальное квантовое число равно двум ($\ell = 2$) соответствует d-подуровню, на котором располагаются d-орбитали:

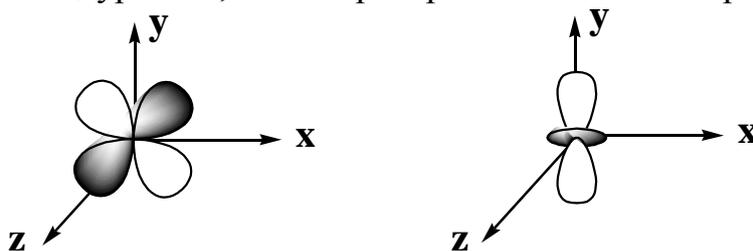
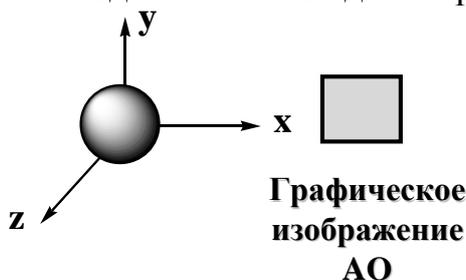


Рисунок 11.4 — d-Орбитали

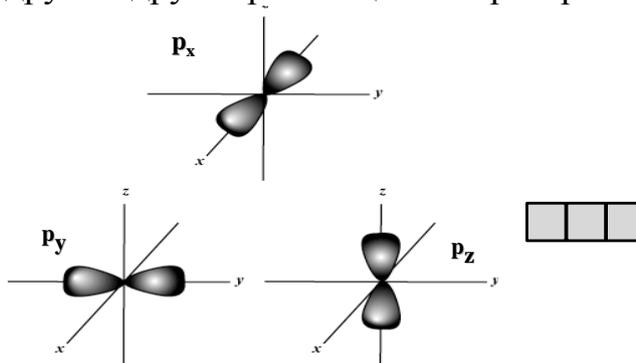
Если $n = 4$, то $\ell = 0, 1, 2, 3$. Орбитальное квантовое число равно трем ($\ell=3$) соответствует f-подуровню, на котором располагаются f-орбитали.

Магнитное квантовое число (m_ℓ) характеризует ориентацию орбитали в пространстве, а так же число орбиталей на подуровне. Оно принимает целочисленные значения от $-\ell$ до $+\ell$ ($m_\ell = -\ell \dots$ через $0 \dots +\ell$).

Для s-подуровня ($\ell = 0$) магнитное квантовое число m_s равно 0, следовательно на s-подуровне находится только одна s-орбиталь:



Для p-подуровня ($\ell = 1$) магнитное число принимает три значения: $m_p = -1, 0, +1$. Следовательно на p-подуровне находятся три орбитали, отличающиеся друг от друга ориентацией в пространстве:



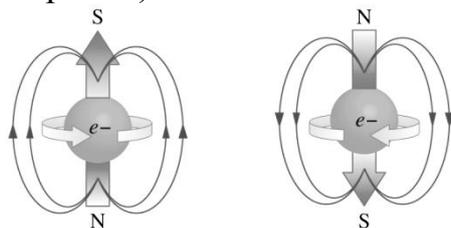
Для d-подуровня ($\ell = 2$) магнитное число принимает пять значений: $m_d = -2, -1, 0, 1, 2$. Следовательно на d-подуровне находятся пять орбиталей:



Для f-подуровня ($\ell = 3$) магнитное число принимает семь значений: $m_f = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$, следовательно, на f-подуровне находятся семь орбиталей:



Спиновое квантовое число (s) принимает только два значения: $s = \pm 1/2$. Оно характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (по или против часовой стрелки):



Распределение электронов в многоэлектронном атоме подчиняется определённым принципам и правилам.

Принцип минимальной энергии: электрон в атоме занимает орбиталь с наименьшим запасом энергии.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Как следствие, на одной орбитали располагается не более двух электронов с антипараллельными спинами (рисунок 11.5).

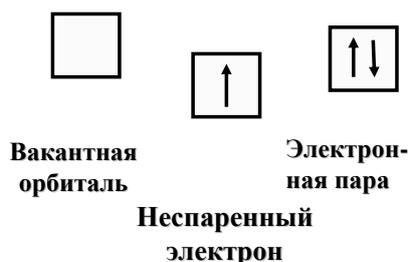


Рисунок 11.5 — Разрешенные варианты заполнения орбиталей электронами

Правило Хунда: устойчивому состоянию атома соответствует максимальное число неспаренных электронов либо, другими словами, электроны на подуровне располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным (рисунок 11.6).

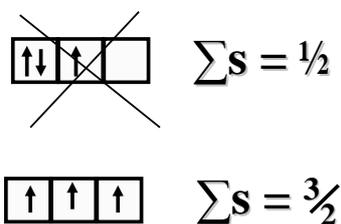


Рисунок 11.6 — Разрешенные варианты заполнения электронами р-подуровня

Заполнение, соответствующее максимальной сумме спиновых чисел, считается энергетически наиболее выгодным.

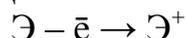
Правила Клечковского: атомные орбитали заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы $(n+l)$ (1-е правило). При одинаковых значениях этой суммы — в порядке последовательного увеличения главного квантового числа (2-е правило).

11.3. Физико-химические характеристики атомов

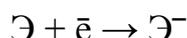
Заряд ядра и относительная атомная масса являются фундаментальными характеристиками атома.

Орбитальные атомные радиусы (R , нм) — это теоретически рассчитанное расстояние от ядра до максимума электронной плотности внешней орбитали.

Энергия ионизации (I) — это минимальная энергия, достаточная для удаления электрона из атома, кДж/моль или эВ:



Сродство к электрону (F) — это энергетический эффект присоединения электрона к атому, кДж/моль или эВ:



Электроотрицательность (ЭО) — это способность атома притягивать к себе электроны при образовании химической связи. Она является универсальной энергетической характеристикой атома, так как включает в себя как энергию ионизации, так и сродство к электрону:

$$\text{ЭО} \approx \frac{1}{2}(I + F).$$

Как правило, для сравнения способности атомов притягивать к себе электроны пользуются шкалой относительной электроотрицательности, предложенной Л. Полингом в 1932.

11.4. Химическая связь и ее типы

Химическая связь — результат взаимодействия двух или более атомов, приводящий к образованию устойчивой многоатомной системы. Частным случаем таких систем является молекула. **Молекула** — это устойчивая электронейтральная система, состоящая из взаимодействующих электронов и ядер.

Силы, действующих в многоатомных системах, имеют электрическую природу: притяжение разноименно заряженных частиц. Носителями зарядов в веществе являются ядра и электроны. По характеру распределения заряженных частиц в веществе различают несколько типов химической связи.

Важнейшей характеристикой химической связи является ее энергия. **Энергия связи** (E) — это энергия, необходимая для разрыва химической связи в одном моль вещества, находящегося в газообразном состоянии. Чем больше энергия связи, тем прочнее химическая связь (таблицы 11.2–11.3).

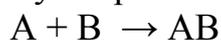
Таблица 11.2 — Типы химической связи

Тип связи	Примеры	Энергия связи, кДж/моль
Ковалентная	H–H H–Cl	200–800
Ионная	Na ⁺ Cl ⁻	40–400
Металлическая	FeFe Al Al	

Таблица 11.3 — Силы межмолекулярного взаимодействия

Тип межмолекулярного взаимодействия	Пример	Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль
Водородная связь	$\begin{array}{ccccc} \dots\text{H} - \text{O} & \dots\text{H} - \text{O} & \dots\text{H} - \text{O} & \dots & \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$	4–40
Ион-дипольное взаимодействие	$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$	4–40
Диполь-дипольное взаимодействие	$\text{SO}_2 \cdots \text{SO}_2$	0,4–4
Дисперсионные силы	$\text{He} \cdots \text{He}$	4–40

Образование химической связи энергетически выгодно, так как энергия связанной системы меньше, чем суммарная энергия изолированных атомов:



$$E(A) + E(B) > E(AB).$$

Квантово-механические расчеты позволяют определить зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ними. Оказалось, что энергия системы зависит от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов (рисунок 11.7, кривая а) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы, т. е. связывания атомов не происходит. При противоположно направленных спинах (рисунок 11.7, кривая б) сближение атомов до расстояния 0,074 нм сопровождается уменьшением энергии системы. При расстоянии 0,074 нм система обладает наименьшей потенциальной энергией, что соответствует связыванию атомов водорода в молекулу H_2 . Дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии.

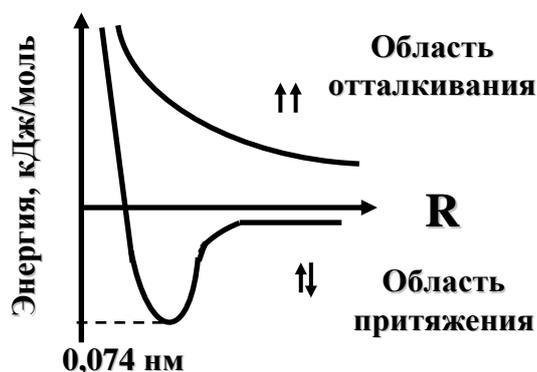


Рисунок 11.7 — Кривая потенциальной энергии молекулы H_2

Расстояние между атомами в молекуле называется **длиной связи**. Длина связи в молекуле H_2 составляет 0,074 нм.

11.5. Ковалентная связь

Ковалентная связь — самый распространенный тип химической связи. В органических соединениях практически все связи являются ковалентными. Существует два квантово-механических подхода к описанию ковалентной связи: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Оба метода разработаны в 30-е г. XX в. и имеют свои достоинства и недостатки.

Основные положения метода ВС

1. В образовании ковалентной связи участвуют только валентные электроны. **Валентными** являются электроны, наиболее удаленные от ядра. Валентность атома равна числу ковалентных связей, образованных им в молекуле. Валентные возможности атома можно предсказать по числу неспаренных электронов в его стационарном и возбужденных состояниях. Рассмотрим валентные возможности атома серы (рисунки 11.8–11.10).

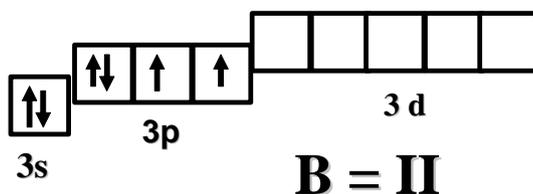


Рисунок 11.8 — Стационарное состояние атома серы

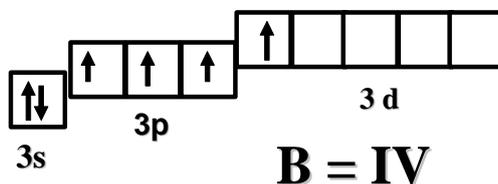


Рисунок 11.9 — Первое возбужденное состояние атома серы

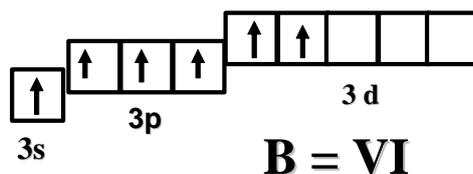
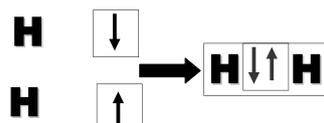


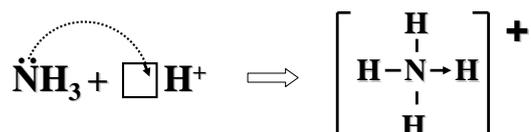
Рисунок 11.10 — Второе возбужденное состояние атома серы

2. Единичную связь образуют два электрона с антипараллельными спинами, принадлежащими двум атомам (общая электронная пара). Таким образом, **ковалентная связь — это химическая связь, образованная при помощи общих электронных пар, принадлежащих двум или более атомам.**

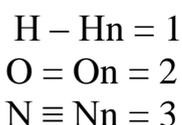
Существуют два основных механизма образования ковалентной связи. **Обменный механизм** — обобществление неспаренных электронов взаимодействующих атомов. Так образуется ковалентная связь в молекуле водорода:



Донорно-акцепторный механизм заключается в том, что атом-донор отдает неподеленную электронную пару на вакантную орбиталь атома-акцептора. Например, атом азота в молекуле аммиака содержит неподеленную электронную пару, способную переходить на вакантную орбиталь катиона водорода H^+ . В результате образуется катион аммония NH_4^+ :



Кратность связи (n) равна числу общих электронных пар, связывающих два атома:



Чем больше кратность связи, тем связь прочнее. Вот почему молекула N_2 имеет высокую устойчивость и низкую реакционную способность.

3. С точки зрения волновых представлений, образованию общей электронной пары соответствует перекрывание атомных орбиталей (АО) взаимодействующих атомов (рисунок 11.11–11.12).

Способы перекрывания АО

Осевое

Боковое

Ось молекулы — это условная линия, соединяющая ядра атомов в молекуле.

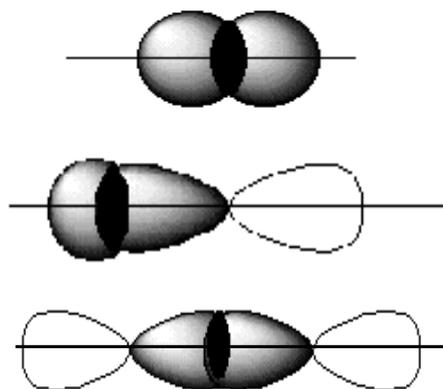


Рисунок 11.11 — Способы осевого перекрывания атомных орбиталей

При осевом перекрывании орбиталей образуется разновидность ковалентной связи, называемая **σ -связью**.

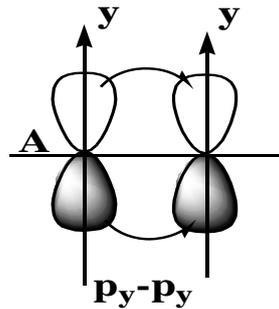


Рисунок 11.12 — Способы бокового перекрывания атомных орбиталей

При боковом перекрывании орбиталей образуется разновидность ковалентной связи, называемая **π -связью**. Чем сильнее перекрываются орбитали, тем прочнее связь. Вот почему σ -связи прочнее π -связей.

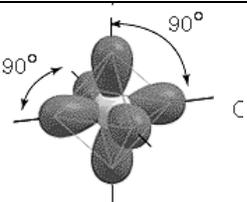
Если молекула состоит из трех или более атомов, то орбитали ее центрального атома, как правило, гибридизованы. Центральным считается атом с наибольшей валентностью.

Гибридизация — это выравнивание орбиталей атома по форме и энергии в процессе образования ковалентной связи (таблица 11.4). Гибридизация является энергетически выгодным процессом, обеспечивающим максимальное перекрывание атомных орбиталей за счет сильной вытянутости гибридной орбитали (рисунок 11.13).

Таблица 11.4 — Типы гибридизации атомных орбиталей

Исходные атомные орбитали	Тип гибридизации	Форма гибридных орбиталей	Геометрия молекулы	Примеры
s, p	sp		линейная 	BeCl_2
s, p, p	sp^2		тригональная 	BCl_3
s, p, p, p	sp^3		тетраэдрическая 	CH_4
s, p, p, p, d	dsp^3		тригонально-бипирамидальная 	PCl_5

Окончание таблицы 11.4

Исходные атомные орбитали	Тип гибридизации	Форма гибридных орбиталей	Геометрия молекулы	Примеры
s, p, p, p, d, d	d^2sp^3		октаэдрическая 	SF ₆

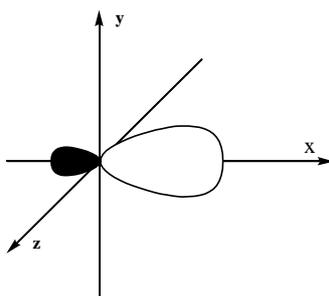


Рисунок 11.13 — Гибридная атомная орбиталь

5. Ковалентная связь бывает двух типов: неполярная и полярная. **Неполярные ковалентные связи** связывают атомы одного химического элемента: H-H, O=O, N≡N. Полярные связи соединяют атомы разных химических элементов: H-Cl, H-O-H, C≡O.

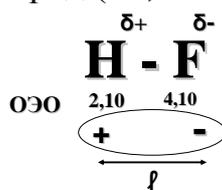
Полярность связи обусловлена смещением общей электронной пары в сторону более электроотрицательного атома. Полярность связи определяется величиной дипольного момента (μ), который рассчитывается по уравнению:

$$\mu = \ell \cdot q,$$

где ℓ — расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов в молекуле;

q — эффективный заряд атома в молекуле.

Простые молекулы с полярной связью являются диполями. Например, в молекуле фтористого водорода (HF) общая электронная пара смещена к атому фтора как более электроотрицательному. В результате, атом фтора приобретает эффективный отрицательный заряд (δ^-), а атом водорода — эффективный положительный заряд (δ^+).



Значения дипольных моментов и эффективных зарядов атомов простых молекул представлены в таблице 11.5.

Таблица 11.5 — Дипольные моменты и эффективные заряды атомов простых молекул

Молекула	Дипольный момент, Д	Эффективный заряд
HF	5,82	$\pm 0,77$
HCl	1,08	$\pm 0,18$
CO	0,11	$\pm 0,02$

Полярность сложных молекул зависит от их конфигурации и полярности связей. Линейные молекулы, как правило, неполярны. Например, в молекуле углекислого газа (CO_2) дипольные моменты каждой связи кислород-углерод лежат на одной прямой линии и являются разнонаправленными. Их векторная сумма равна нулю, поэтому молекула CO_2 неполярна (рисунок 11.14).

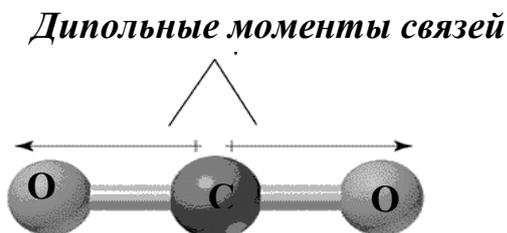


Рисунок 11.14 — Молекула CO_2 неполярна вследствие линейного строения

Нелинейные молекулы, содержащие полярные связи, являются полярными. Например, молекула воды полярна, так как векторная сумма дипольных моментов связей O-H больше нуля (рисунок 11.15).



Рисунок 11.15 — Молекула H_2O полярна вследствие нелинейного строения

Основные положения метода МО

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 атомных орбиталей образуется **связывающая молекулярная орбиталь**, энергия, которой меньше энергии исходных атомных орбиталей. При вычитании АО образуется **разрыхляющая МО**, энергия, которой больше энергии исходных атомных орбиталей (рисунок 11.16).

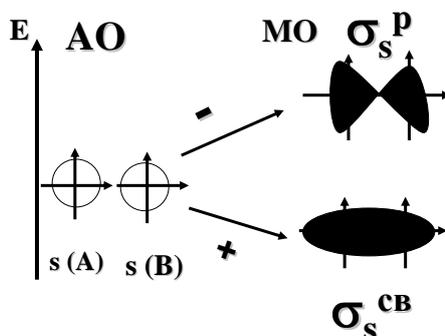


Рисунок 11.16 — Образование связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей в результате сложения и вычитания 1s атомных орбиталей

Прочность двухатомных молекул определяется кратностью связи, которая рассчитывается по уравнению:

$$n = \frac{N - N'}{2},$$

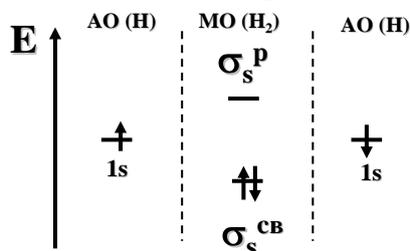
где N — число электронов на связывающих молекулярных орбиталях;
 N' — число электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях.

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

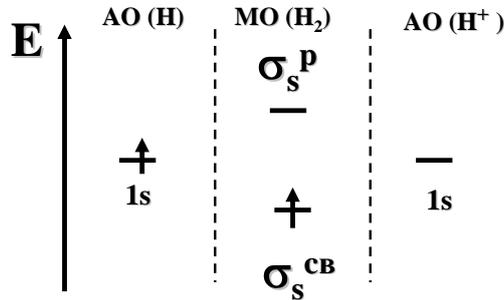


Молекула водорода диамагнитна, так как не содержит неспаренных электронов на молекулярных орбиталях. Кратность связи равна единице:

$$n = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Энергетическая диаграмма катиона H_2^+

Образование данного молекулярного иона можно представить как результат взаимодействия атома водорода и его катиона ($H + H^+$).

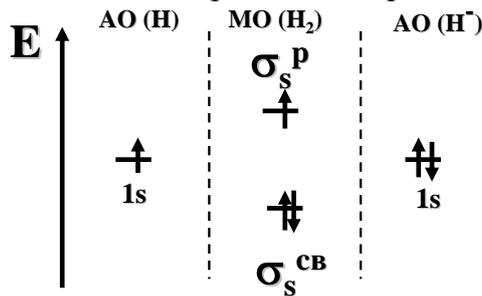


Катион парамагнитен, так как содержит неспаренный электрон на МО. Кратность связи равна $1/2$:

$$n = \frac{1-0}{2} = 1/2$$

Энергетическая диаграмма аниона H_2^-

Образование данного молекулярного 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 p-подуровня (рисунок 11.17).

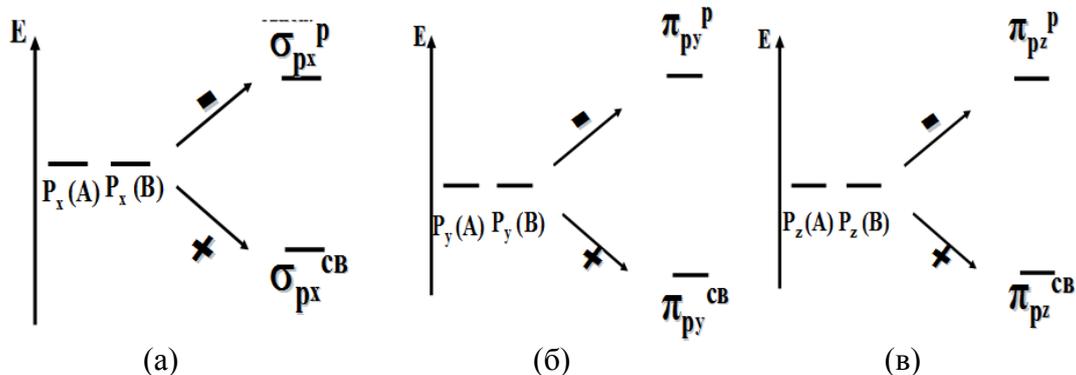
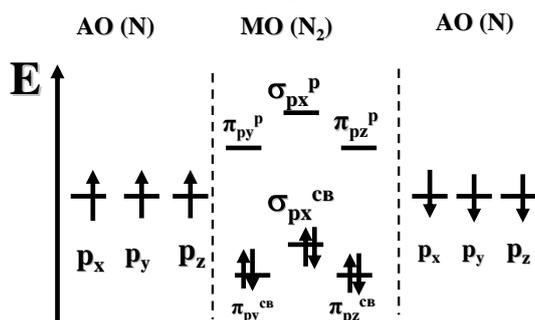


Рисунок 11.17 — Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей в результате сложения и вычитания (а) p_x , (б) p_y и (в) p_z атомных орбиталей

Энергетическая диаграмма молекулы N₂



Молекула диамагнитна, так как не содержит неспаренных электронов на МО. Кратность связи равна трем:

$$n = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

11.6. Водородная связь

Водородная связь — это особый вид меж- и внутримолекулярного взаимодействия, который описывается схемой:



где А и В – сильно электроотрицательные атомы: F, O, N, реже Cl и S.

Механизм образования водородной связи состоит в том, что поляризованный атом водорода внедряется в электронную оболочку соседнего, ковалентно с ним не связанного, атома. Ввиду низкой прочности водородной связи, ее обозначают пунктиром или многоточием.

Межмолекулярная водородная связь приводит к ассоциации молекул и существенно влияет на физические свойства веществ: $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{пл}}$, растворимость и другие. Например, температура кипения родственных соединений растет с увеличением их молярной массы. Однако эта зависимость может нарушаться. Соединения с водородной связью имеют аномально высокие температуры кипения (рисунок 11.18).

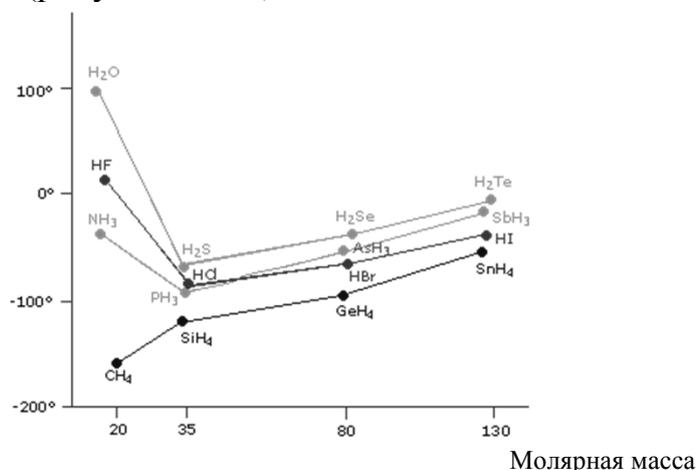


Рисунок 11.18 — Зависимость температуры кипения водородных соединений от их молярной массы

Примеры соединений с межмолекулярной водородной связью

Вода

Во льду молекула H_2O образует четыре водородные связи, что формирует его трехмерную ажурную структуру (рисунок 11.19).

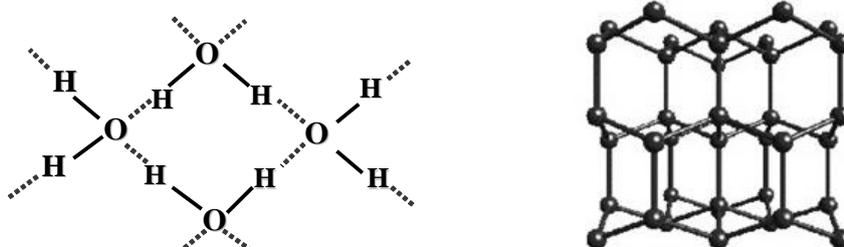
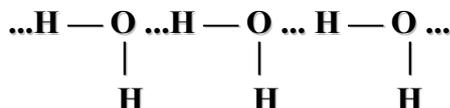


Рисунок 11.19 — Структура льда

При плавлении льда часть водородных связей разрывается (при 20°C их сохраняется 46 %) и молекулы воды заполняют пустоты в структуре льда. С этим связана аномалия плотности воды. Плотность льда меньше плотности жидкой воды (0,92 и 1,0 г/мл соответственно). Вследствие этого в зимнее время лед закрывает поверхность водоемов и, исполняя роль теплоизолятора, сохраняет в них жизнь.

Ассоциацию молекул воды в жидкой фазе можно представить схемой:



Жидкая вода содержит как ассоциаты (кластеры), так и молекулы, не связанные водородными связями. Кластеры называют мерцающими (рисунок 11.20), т. к. среднее время их жизни составляет $\sim 10^{-10}$ секунды.

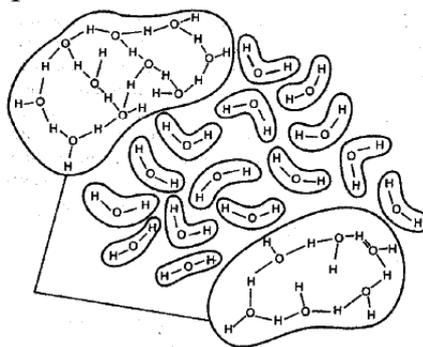
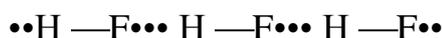
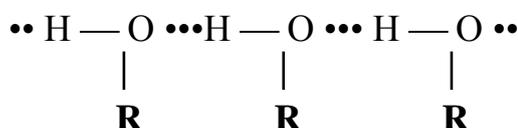


Рисунок 11.20 — Мерцающие кластеры жидкой воды

Фтороводородная кислота



Спирты (R—OH)



Биологическая роль **внутримолекулярных водородных связей** заключается в том, что они участвуют в формировании пространственных структур биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов) (рисунок 11.21).

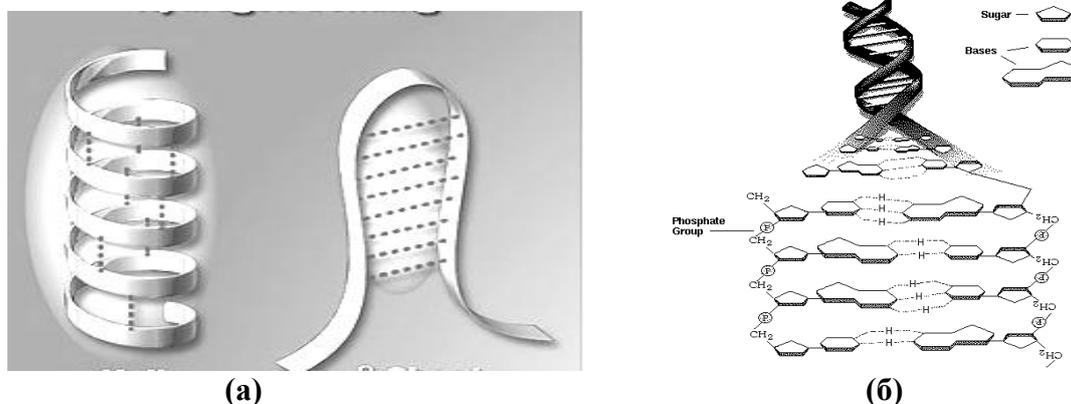
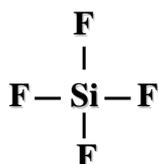


Рисунок 11.21 — Внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие:
а — вторичную структуру белков, б — вторичную структуру ДНК

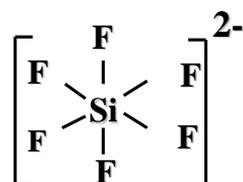
11.7. Основные понятия химии комплексных соединений (КС)

Комплексными (координационными) соединениями называют вещества, в структурных единицах которых число связей, образованных центральным атомом, превышает его высшую валентность.

Например, соединение кремния SiF_4 не является комплексным, так как валентность кремния в нем равна четырем, что соответствует высшей валентности данного элемента исходя из его положения в периодической системе элементов.



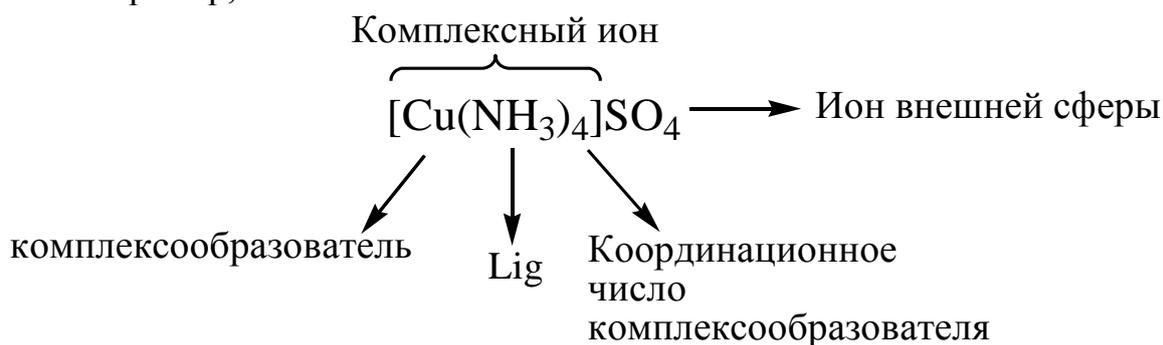
Другое соединения кремния, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, является комплексным, так как валентность кремния в нем равна шести:



Комплексные соединения состоят из:

- комплексообразователей (металлов, реже неметаллов, таких как Si, P и др.);
- лигандов (ионов или полярных молекул);
- ионов внешней сферы, которые могут отсутствовать.

Например,



В природе комплексных соединений больше, чем простых, однако их изучение началось около 200 лет назад. Первой теорией комплексных соединений была координационная теория А. Вернера (1893).

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является его **координационное число (к.ч.)**, т.е. число связей, образованных им с лигандами. Между степенью окисления комплексообразователя и его координационным числом установлена некоторая взаимосвязь:

Степень окисления Me	К.ч.
+ 1	2
+ 2	4, 6
+ 3	4, 6
+ 4	6, 8

Важнейшей характеристикой лиганда является его **дентантность** — число связей, образованных с комплексообразователем.

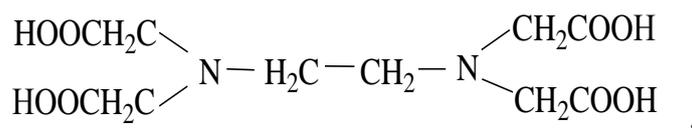
В основе классификации лигандов лежит их дентантность. К монодентантным лигандам, образующим одну связь с комплексообразователем относятся:

- анионы: OH⁻, H⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, CNS⁻, NO₂⁻, NO₃⁻;
- простые молекулы: NH₃, H₂O, CO;
- некоторые катионы: NH₂NH₃⁺.

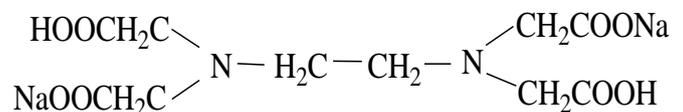
К бидентантным лигандам, образующим две связи с комплексообразователем, можно отнести:

- анионы двухосновных кислот: SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, CO₃²⁻;
- некоторые молекулы: NH₂ – CH₂ – CH₂ – NH₂ (этилендиамин), NH₂ – CH₂ – COOH (глицин)

Лиганды, образующие с комплексообразователем более двух связей, называются полидентантными. Важнейшими из них являются **комплексоны** — аминополикарбоновые кислоты и их соли. К широко используемым комплексонам относится этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА),



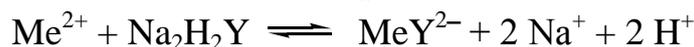
а также ее динатриевая соль ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), известная также как Трилон Б:



Комплексоны находят применение в медицине для лечения мочекаменной болезни. Они способны растворять камни, образующиеся в почках и мочевом пузыре. Процесс растворения оксалатного камня описывается уравнением:



Комплексоны широко используются в аналитической химии. Например, **метод комплексонометрии** является одним из методов объемного анализа, в основе которого лежит реакция комплексообразования, схематически представленная следующим уравнением:



Метод комплексонометрии позволяет определять содержание катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др. в растворах и биологических жидкостях.

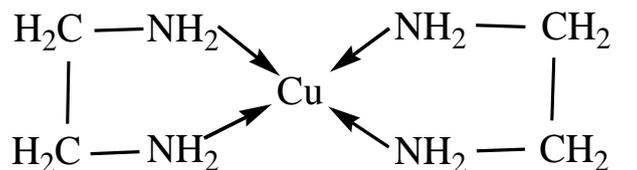
В основе классификации комплексных соединений лежит природа их лигандов:

а) комплексы с монодентантными лигандами:

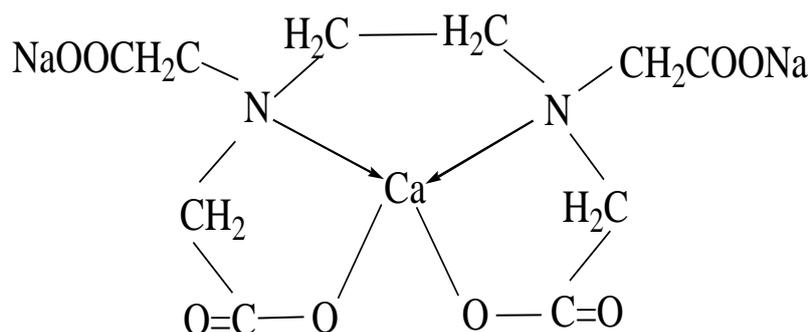
- аммиакаты $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
- аквакомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$;
- гидроксокомплексы $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;
- ацидокомплексы $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$;
- со смешанными лигандами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

б) комплексы с би- и полидентантными лигандами, среди которых особую группу составляют **хелатные (клевшевидные) комплексы**, содержащие би- и полидентантные лиганды, образующие замкнутые циклы.

Например, к ним относится комплекс меди с этилендиамином:



Наиболее устойчивыми являются **внутрикомплексные соединения**, в которых часть связей металл-лиганд образованы по обменному, а часть — по донорно-акцепторному механизму. Примером такого соединения является комплекс кальция с Трилоном Б, известный в медицине как тетацин:



Тетрацин применяется в медицине как лекарственный препарат для детоксификации организма при отравлении тяжелыми металлами. Приведенное ниже схематичное уравнение описывает связывание токсичных катионов ртути в прочный комплекс, легко выводимый из организма:



В соответствии с номенклатурой **ИЮПАК** названия комплексных соединений даются в соответствии со следующими правилами:

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, NH_3 – аммин, H_2O – аква, CO – карбонил,

3) 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,

4) названия некоторых комплексообразователей зависит от того, в состав катиона или аниона они входят (таблица 11.6),

Таблица 11.6 — Название 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	Станат
Pb	Свинец	Плюмбат

5) Степень окисления комплексообразователя указывают в том случае, если у металла их несколько.

Ниже приведены названия некоторых комплексных соединений:
 $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ — натрий гексагидроксоалюминат,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — 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.

11.8. Структура комплексных соединений

Строение комплексных соединений описывается либо в рамках метода валентных связей (метод ВС), либо с позиции теории кристаллического поля. С позиций метода ВС связи металл-лиганд являются ковалентными полярными, образованными по донорно-акцепторному механизму. Лиганды выступают в роли доноров электронных пар, а комплексообразователи — в роли их акцепторов. Схема взаимодействия металлов и лигандов представлена на рисунке 11.22.

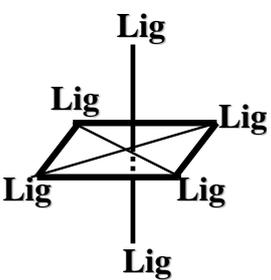


Рисунок 11.22 — Схема взаимодействия металлов и лигандов

Конфигурация комплексного иона определяется типом гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя (таблица 11.7).

Таблица 11.7 — Конфигурация комплексных ионов

Координационное число комплексообразователя	Тип гибридизации	Конфигурация комплексных ионов	Примеры
2	sp	$\text{Lig} \text{---} \bullet \text{---} \text{Lig}$ линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3	тетраэдрическая 	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	dsp^2	Квадратно-плоскостная 	$[\text{AuCl}_4]^-$

Координационное число комплексобразователя	Тип гибридизации	Конфигурация комплексных ионов	Примеры
6	sp^3d^2	Октаэдрическая 	$[FeF_6]^{3-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$

В соответствии с теорией кристаллического поля металлы и лиганды связаны между собой силами электростатического притяжения. Эта теория рассматривает воздействие лигандов на d-орбитали иона-комплексобразователя. Если катион металла находится в симметричном магнитном поле, его d-орбитали имеют одинаковый запас энергии (являются вырожденными). Если ион находится в октаэдрическом, тетраэдрическом или другом несимметричном поле лигандов, то происходит **расщепление его d-подуровня** (рисунки 11.23-11.24).



Рисунок 11.23 — Расщепление d-подуровня в октаэдрическом поле лигандов

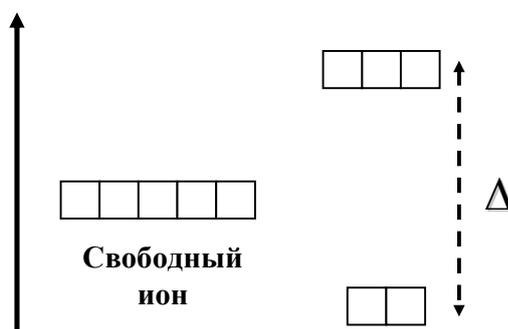


Рисунок 11.24 — Расщепление d-подуровня в тетраэдрическом поле лигандов

Величина энергии расщепления (Δ) зависит от конфигурации комплекса и природы лиганда. По степени увеличения силы воздействия лигандов на комплексобразователи, лиганды располагаются в спектрохимическом ряду.

СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД ЛИГАНДОВ

Γ , Cl^- , F^- , OH^- , H_2O , CNS^- , NH_3 , NO_2^- , CN^-
 Слабые лиганды Сильные лиганды

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
 Увеличение энергии расщепления (Δ)

В поле слабых лигандов энергия расщепления не велика, поэтому распределение электронов на d-орбиталях соответствует правилу Хунда. В поле сильных лигандов энергия расщепления имеет большое значение, вследствие чего первыми заполняются d-орбитали нижнего подуровня (распределение электронов происходит против правила Хунда).

Рассмотрим строение комплексных ионов железа $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В обоих соединениях степень окисления железа равна +3, что соответствует электронной конфигурации $4s^0 3d^5$, а его координационное число равно 6.

Оба комплексных иона имеют октаэдрическую конфигурацию (таблица 11.6), что обуславливает одинаковый характер расщепления d-орбиталей.

Фторид-ион (F^-) является «слабым лигандом» ($\Delta = 112,7$ кДж/моль), поэтому распределение электронов катиона Fe^{3+} происходит в соответствии с правилом Хунда.

Цианид-ион (CN^-) является «сильным лигандом» ($\Delta = 1464,8$ кДж/моль), поэтому распределение электронов катиона Fe^{3+} происходит против правила Хунда.

Ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ парамагнитен, так как содержит неспаренные электроны на внешнем уровне. Такие комплексы называются высокоспиновыми. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ диамагнитен, так как содержит лишь один неспаренный электрон. Такие комплексы называются низкоспиновыми ((рисунок 11.25).

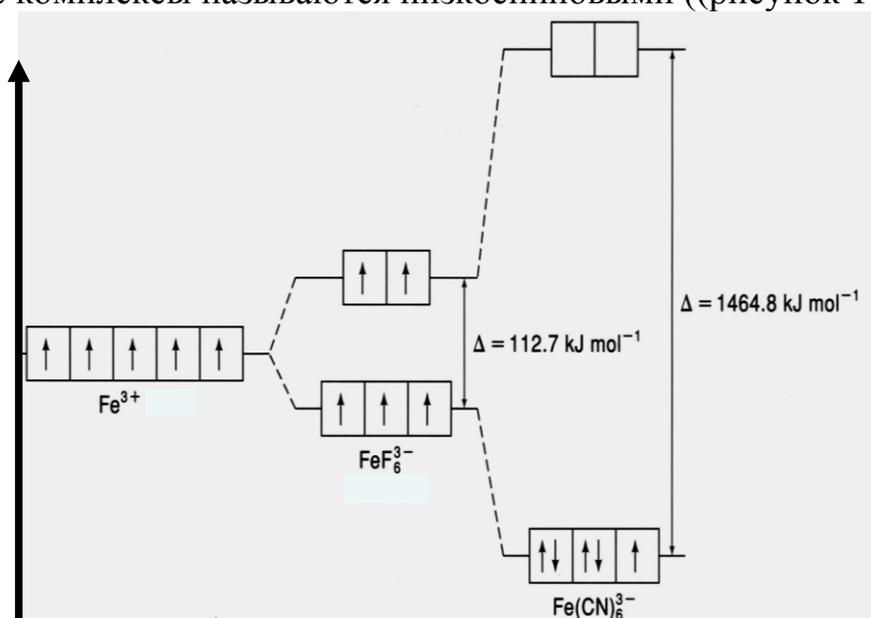


Рисунок 11.25 — Энергетические диаграммы комплексных ионов железа

11.9. Металло-лигандное равновесие в растворах

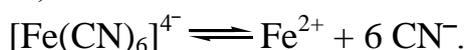
Комплексные соединения можно разделить на две группы: электролиты и неэлектролиты. Комплексы-электролиты содержат ионы внешней сферы, а у комплексов-неэлектролитов они отсутствуют.

К комплексам-электролитам относятся 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 является $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Рассматривая диссоциацию комплексных электролитов, различают первичную (необратимую) стадию:



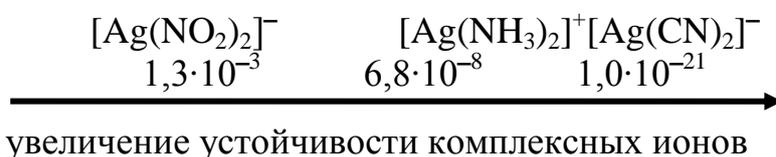
и вторичную (обратимую) стадию диссоциации комплексных ионов:



Константа равновесия, описывающая вторичную диссоциацию комплексов, называется константой нестойкости ($K_{\text{н}}$) (приложение 9). В соответствии с законом действующих масс, $K_{\text{н}}$ для приведенного иона имеет вид:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Константа нестойкости является характеристикой устойчивости комплексных соединений. Чем меньше $K_{\text{н}}$, тем устойчивее комплексное соединение:



Устойчивость комплексов можно также характеризовать при помощи константы устойчивости ($K_{\text{у}}$):

$$K_{\text{у}} = \frac{1}{K_{\text{н}}}$$

Устойчивость комплексных соединений определяется как природой комплексообразователя, так и природой лигандов. Чем меньше ионный радиус комплексообразователя и больше его заряд, тем сильнее притяжение лигандов и устойчивее комплекс. Поскольку, в ряду s-, p- и d-металлов происходит уменьшение ионных радиусов. d-Металлы, имеющие маленькие ионные радиусы и большие электрические заряды ионов, являются лучшими комплексообразователями.

Другим фактором, влияющим на устойчивость комплексных соединений, является дентантность их лигандов. Доказано, что чем выше дентантность лиганда, тем устойчивее комплекс. Ниже приведены константы нестойкости комплексов кобальта с моно-, би- и тетрадентантным лигандами:

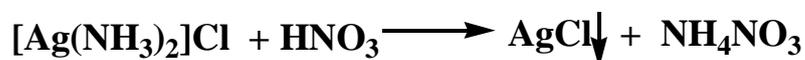
	K_H
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{Гли})_2]$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
$[\text{CoY}]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$

Самыми устойчивыми комплексными соединениями являются хелатные комплексы, что получило название **эффекта хелатирования**.

Ниже приведены примеры реакций комплексообразования:



Несмотря на высокую устойчивость комплексных соединений, они могут быть разрушены под воздействием некоторых химических реагентов. Как правило, разрушение комплексов сопровождается выпадением осадков труднорастворимых соединений. Например, разрушение комплексного аммиаката серебра протекает как под воздействием раствора азотной кислоты, так и под воздействием раствора калий иодида:



Протекание обеих реакций сопровождается выпадением осадков галогенидов серебра. Чтобы предсказать возможность разрушения комплексных соединений, необходимо сравнить константу нестойкости комплексного иона с константой растворимости труднорастворимого соединения. Осадок выпадает тогда, когда константа растворимости труднорастворимого соединения меньше константы нестойкости комплексного иона $K_s > K_H$.

Например, $K_s (\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$

$$K_H [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,75 \cdot 10^{-8}$$

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Следовательно, $K_s (\text{AgCl}) < K_H [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$K_s (\text{AgI}) < K_H [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

В организме человека все металлы, кроме щелочных и, частично, щелочноземельных, находятся в виде прочных хелатных комплексов с биолигандами: белками, аминокислотами, витаминами, гормонами и другими

биоактивными соединениями. Важнейшими являются комплексы с белками. К ним относятся многочисленные металлоферменты, а так же гемоглобин (комплекс железа с порфином) и хлорофилл (комплекс порфина с магнием) (рисунок 11.26).

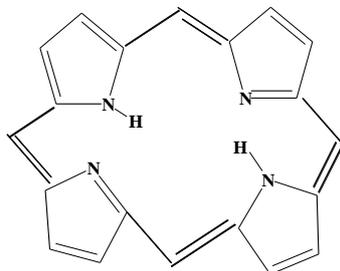


Рисунок 11.26 — Порфин — это биолиганд, входящий в состав гемоглобина, хлорофилла, цитохромов С и некоторых других биосоединений

Сбалансированные потоки металлов и лигандов в биосистемах обуславливают **металло-лигандный гомеостаз**. Его нарушение приводит к различным заболеваниям. Например, при недостатке железа развивается анемия, при его избытке — сидероз. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) дефицит железа в организме человека является одной из наиболее серьезных проблем современности. На земном шаре от дефицита железа страдает 4–5 миллиардов человек (66–80 % населения Земли). Недостаток железа — один из десяти глобальных факторов риска, являющийся причиной смерти 800 000 человек в год.

Недостаток кальция приводит к остеопорозу, а его избыток в организме человека способствует развитию катаракты, атеросклероза, а также обызвествлению костной ткани.

Для коррекции металло-лигандного гомеостаза используются:

- комплексоны, связывающие токсичные металлы, и выводящие их из организма человека;
- комплексные соединения. Так, комплексы платины (например $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$), применяются как противоопухолевые препараты. Комплексы золота ($\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$) используются для лечения артритов и туберкулеза. Тетрацин находит широкое применение при отравлениях тяжелыми металлами.

Примеры упражнений

Пример 1. Определите величину и знак заряда центрального атома в $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$. Назовите комплексное соединение.

Для определения заряда центрального атома составим уравнение, приняв заряд центрального атома за x . Исходя из принципа электронейтральности молекул получим:

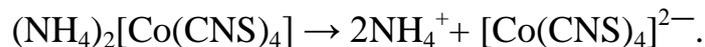
$$(+1) \cdot 2 + (-1) \cdot 4 + x = 0.$$

Отсюда $x = +2$. Заряд центрального атома Pt равен +2.

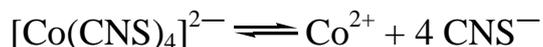
Название данного КС — калий тетрабромоплатинат(II).

Пример 2. Приведите уравнения диссоциации $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ и напишите выражение константы нестойкости для комплексного иона.

Запишем уравнения первичной диссоциации аммоний тетраданокобальтата (II):



Уравнение вторичной (обратимой) диссоциации комплексного иона имеет вид:



Запишем выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{CNS}^-]^4}{[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}}$$

Учебно-исследовательская работа № 10 Комплексные соединения

Лабораторная работа № 1 Получение КС с катионным комплексом

ОПЫТ 1. Получите осадок медь (II) гидроксида, внося 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, внося 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 яв-

ляется 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 натрия 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

Напишите уравнения реакций: а) образования комплексного соединения; б) первичной и вторичной диссоциации полученного комплекса.

ОПЫТ 9. Получите в пробирке раствор натрий гексагидроксоалюмината. 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.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Квантово-механическая модель строения атома. Понятие о квантовых числах.
2. Распределение электронов в многоэлектронных атомах. Принцип Паули, правило Хунда.
3. Описание ковалентной связи методами ВС и МО.
4. Сущность координационной теории А. Вернера.
5. Комплексообразующая способность ионов s-, p-, d-, f-элементов.
6. Природа и механизм образования связей в комплексах с точки зрения МВС.
7. Способы получения комплексных соединений, их химические свойства.
8. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
9. Устойчивость комплексных соединений. Константы нестойкости комплексов. Строение молекул внутрикомплексных соединений.

Упражнения для самостоятельного решения

Упражнение 1. Напишите электронные формулы атомов следующих биогенных элементов: (а) фосфора, (б) серы, (в) магния, (г) меди, (д) железа.

Упражнение 2. Объясните с точки зрения строения атома, почему соединения железа (III) устойчивее соединений железа (II).

Упражнение 3. Приведите энергетические диаграммы следующих молекул: (а) N_2 , (б) O_2 , (в) NO , (г) F_2 . Рассчитайте кратность связи и сравните устойчивость данных молекул.

Упражнение 4. Определите величину, знак заряда комплексного иона и составьте формулы комплексных соединений, дописав ионы внешней сферы: $[\text{Ni}^{2+}(\text{CN})_4]^X$; $[\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^X$; $[\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_4]^X$; $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^X$; $[\text{Co}^{3+}(\text{CN})_4\text{Br}_2]^X$.

Упражнение 5. Определите величину и знак заряда центрального атома КС: $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$; $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $\text{K}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]$. Назовите комплексные соединения.

Упражнение 6. Дайте определение константы нестойкости комплексного иона (K_n) ? Напишите выражение K_n для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Упражнение 7. Какие соединения называются внутрикислечными? Что такое дентантность лиганда? Приведите примеры.

Упражнение 8. Напишите формулы комплексных соединений:

- а) хлоропентаамминплатина (IV) хлорид;
- б) калий тетрагидроксохромат (III);
- в) гексаамминкобальт (III) бромид.

Упражнение 9. 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.

ГЛАВА 12 ХИМИЯ БИОГЕННЫХ S-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив содержание главы 12, студенты должны:

знать:

- положение s-элементов в периодической системе Д.И. Менделеева;
- строение атомов и ионов, их физико-химические характеристики;
- химические свойства s-элементов и их важнейших соединений;
- биологические функции биогенных s-элементов;

уметь:

- составлять электронные формулы атомов s-элементов и их катионов;
- составлять уравнения реакций, отображающих важнейшие химические свойства s-элементов;

владеть:

- навыками выполнения качественных реакций на катионы s-элементов.

12.1. Основы биогеохимии

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 г. XX в. Ее основоположником является академик В. И. Вернадский.

Биосфера — это единственная область Земли, занятая жизнью. Она включает в себя литосферу, гидросферу и атмосферу, состоящую из тропо-

сферы и стратосферы. Анализируя содержание элементов в земной коре и в живых организмах, В. И. Вернадский пришел к выводу, что живые и неживые вещества состоят из атомов одних и тех же химических элементов. Однако простой взаимосвязи между содержанием элементов в живой и неживой природе не существует. Земная кора на 98 % состоит из восьми химических элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K и Mg. В живом организме преобладают шесть элементов: C, H, O, N, P и S, на которые приходится 97,4 % массы тела (приложение 12). В земной коре преобладают металлы, а в живых организмах — неметаллы.

Все живые вещества образуют биомассу, причем человечество составляет лишь небольшую часть ее. В разных геосферах химические элементы распределены неравномерно (таблица 12.1).

Таблица 12.1 — Массовая доля некоторых элементов в геосферах Земли

№	Химический элемент	Гидросфера	Литосфера	Человек
1	O	85,82	47,2	62,4
2	H	10,72	0,15	9,80
3	Cl	1,89	0,045	0,15
4	Na	1,06	2,64	0,15
5	Mg	0,14	2,1	0,05

Из основных элементов биомассы только кислород и кальций широко представлены в земной коре. Такие элементы как кремний, алюминий и железо, находящиеся в земной коре в наибольших количествах, в биомассе представлены в невысоких концентрациях.

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-} , H^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Например, углерод — макроэлемент, т. к. образуемые им оксиды CO и CO_2 — газы; кремний — микроэлемент, т. к. SiO_2 — нерастворимое в воде твердое вещество.

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} %): неметаллы-органогены и Cl, а также биометаллы, относящиеся к s-блоку;
- **микроэлементы** (10^{-5} - 10^{-3} %): биометаллы, относящиеся к d-блоку, а также Ni, Cr, Si, B и др.;

- ультрамикрэлементы (менее 10^{-5} %): Hg, Au и др.

Установлена взаимосвязь между содержанием элемента в организме и его положением в Периодической системе химических элементов. Так, в подгруппах сверху вниз происходит увеличение токсичности химических элементов и их соединений и, как следствие, уменьшение содержания в биомассе (таблица 12.2).

Таблица 12.2 — Наиболее токсичные металлы

IV Б	V Б	VI Б	VII Б	VIII Б			I Б	II Б
	V*	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni*	Cu	Zn
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd*
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg*

Примечание. * Выделены металлы, признанные остротоксичными

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, уродства и др.). Например, Белорусское Полесье характеризуется крайне низким содержанием йода, что приводит к массовым случаям заболевания щитовидной железы (эндемический зоб). Спектр йоддефицитных заболеваний весьма широк. Дефицит тиреоидных гормонов у плода приводит к снижению умственного развития, вплоть до кретинизма. В результате исследований выяснилось, что от йодного дефицита страдает не только мозг ребенка, но и его слух, речь, зрительная память.

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.

12.2. 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 $x = 1, 2$ (таблица 12.3).

Различают s^1 -элементы (**щелочные металлы** и водород) и s^2 -элементы (Be, Mg, **щелочноземельные металлы** Ca, Sr, Ba, Ra и гелий) (таблица 12.4).

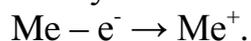
Таблица 12.3 — Физико-химические характеристики s^1 -элементов

Физико-химические характеристики	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	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$?

Таблица 12.4 — Физико-химические характеристики s^2 -элементов

Физико-химические характеристики	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Строение внешнего слоя	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Энергия ионизации, ЭВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Сродство к электрону, ЭВ	0,38	0,22	1,93	1,51	0,48	—
Относительная ЭО	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
R, нм	0,112	0,160	0,196	0,258	0,222	0,235
$R_{\text{ион}}$, нм	0,045	0,072	0,100	0,118	0,135	0,144
Содержание в организме, %	?	0,05	1,50	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Содержание в коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,10	3,60	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Элементы s-блока — это металлы (исключение составляют H и He). Самыми активными являются щелочные металлы, легко отдающие валентный электрон и превращающиеся в устойчивые однозарядные катионы:

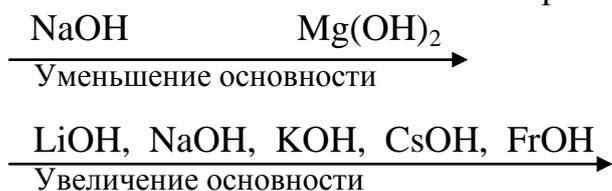


Их высокая металличность обусловлена большими атомными радиусами и лишь одним валентным электроном на внешнем уровне. s^2 -элементы уступают им по металличности, так как имеют меньшие радиусы и большее число валентных электронов.

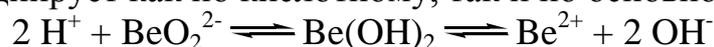
В подгруппах s-элементов сверху вниз металличность атомов усиливается, что обусловлено увеличением атомных радиусов и уменьшением энергии ионизации. В своих соединениях s-металлы проявляют степени окисления +1 (щелочные) и +2 (Be, Mg и щелочноземельные металлы). К их важнейшим соединениям относятся:

- оксиды: Me_2O и MeO ;
- гидроксиды: $MeOH$ и $Me(OH)_2$;
- гидриды: MeH и MeH_2 ;
- соли.

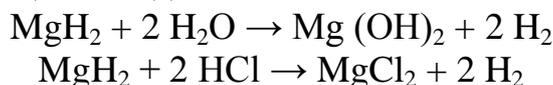
Оксиды и гидроксиды s-металлов имеют основной характер, усиливающийся с ростом металличности элементов. Например,



Исключением являются BeO и $Be(OH)_2$, обладающие амфотерными свойствами. Амфотерность — это кислотно-основная двойственность. Так, $Be(OH)_2$ диссоциирует как по кислотному, так и по основному типу:



Гидриды s-металлов — это твердые солеподобные вещества ионного типа, легко разлагающиеся водой и кислотами:



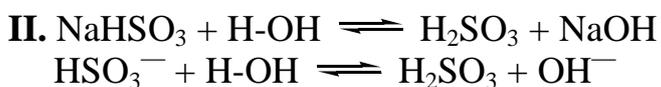
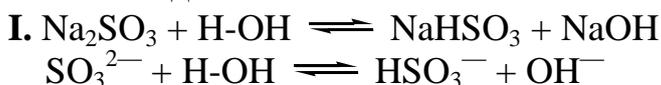
Соли s-элементов представляют собой твердые кристаллические вещества с различной растворимостью в воде. Растворимые соли, образованные катионами слабых оснований или анионами слабых кислот легко гидролизуются в водных растворах, что сопровождается изменением кислотности среды.

Примеры упражнений

Пример 1. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза следующих солей: а) Na_2SO_3 ; б) $Mg(NO_3)_2$.

Решение:

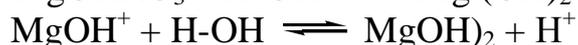
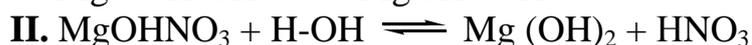
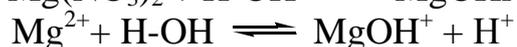
а) Na_2SO_3 — соль растворима в воде и образована сильным основанием и слабой двухосновной кислотой. Гидролиз соли протекает по аниону и включает 2 стадии.



$pH > 7$, среда щелочная.

Соли, образованные катионами сильного основания и анионами слабой кислоты обратимо гидролизуются по аниону. Реакция среды — щелочная.

б) $Mg(NO_3)_2$ — соль растворима в воде и образована слабым двухкислотным основанием и сильной кислотой. Гидролиз соли протекает по катиону и включает 2 стадии.



pH < 7, среда кислая.

Соли, образованные катионами слабого основания и анионами сильной кислоты обратимо гидролизуются по катиону. Реакция среды — кислая.

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.

12.3. Биологическая роль s-элементов

Калий и натрий — одни из основных биогенных макроэлементов. Их содержание в организме человека составляет соответственно 140 и 100 г в расчете на массу тела в 70 кг. Калий содержится большей частью в клетках (до 40 раз больше чем в межклеточном пространстве), а натрий находится преимущественно во внеклеточной жидкости (44 % от общего содержания данного элемента). Калий и натрий между собой функционально связаны и выполняют следующие функции:

- возникновение мембранного потенциала и мышечных сокращений;
- поддержание осмотической концентрации крови;
- поддержание кислотно-щелочного баланса;
- нормализация водного баланса.

Калий нормализует работу сердца, влияет на работу нервных и мышечных клеток, действует как иммуномодулятор. Натрий генерирует нервные сигналы и обеспечивает мышечные сокращения. Он препятствует возникновению солнечных и тепловых ударов, обладает эффективным сосудорасширяющим действием.

По содержанию в организме человека **литий, рубидий и цезий** относят к микроэлементам. Биологическая роль **цезия** в организме до конца не из-

вестна, но ее изучение приобрело особую актуальность после аварии на ЧАЭС. Установлено стимулирующее влияние этого элемента на функции кровообращения и изучена эффективность применения его солей при гипотонии различного происхождения. Цезий-137 является одним из главных факторов радиоактивного загрязнения биосферы. В настоящее время это основной доминирующий радионуклид на территориях, пострадавших от аварии на Чернобыльской АЭС. От его содержания и поведения во внешней среде зависит пригодность загрязненных территорий для полноценной жизни.

Водород — самый распространенный элемент в нашей вселенной, его доля составляет около 75 % по массе и 92 % по числу атомов. В отличие от кислорода, существующего как в природе, так и в организме в свободном виде, водород почти полностью находится в виде его соединений (основное соединение водорода – вода). Содержание водорода в организме человека составляет 10 % по массе, а по числу атомов 50 % (каждый второй атом в организме — водород). Водород как отдельный элемент не обладает биологической ценностью.

Кальций относится к химическим элементам необходимым для организма человека и животных, находится как в связанном, так и ионизированном виде. Он является основным структурным компонентом костей, хрящей и зубов (97–99 % от общего содержания кальция в организме). Кальций принимает участие в процессе возбуждения нервной и мышечной ткани, в функционировании системы свертываемости крови, в клеточной регуляции проницаемости мембран. Он поддерживает нервно-мышечный тонус, сохранение сексуальной функции, а также устойчивость организма к внешним неблагоприятным факторам вредного воздействия.

Магний необходим для минерализации костей, синтеза белков; он участвует в мышечных сокращениях и передаче нервных импульсов.

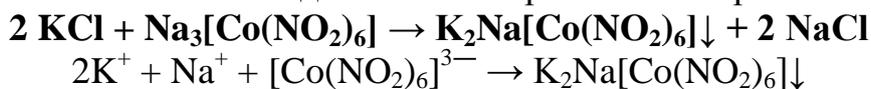
Бериллий, стронций и барий относятся к микроэлементам. **Стронций** является остеотропом, т. е. элементам, который накапливается избирательно в определенных тканях человека. Для стронция этим органом (тканью) является скелет. Принято считать, что стронций вреден для организма, однако вредное воздействие могут оказать лишь его радиоактивные изотопы, тогда как природный стронций малотоксичен. Его применяют для лечения остеопороза, поскольку этот элемент способен укреплять костную ткань, снижая скорость ее разрушения. Радионуклид Sr-90 очень медленно выводится из организма, облучая костный мозг и вызывая соответствующие заболевания (лучевая болезнь и образование опухолей).

Краткая информация о содержании в организме некоторых s-элементов и их биологической роли представлены в приложении 16.

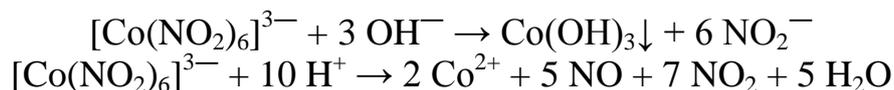
Учебно-исследовательская работа № 11 **Химико-аналитические свойства ионов s-элементов**

Опыт 1. Качественные реакции на катион 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):

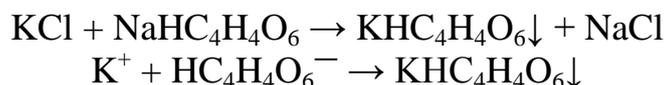


Обнаружение иона K^+ с помощью натрий гексанитрокобальтата (III) проводят в нейтральном или слабо кислом растворе, т.к. в щелочных и сильно кислотных средах реагент разлагается:

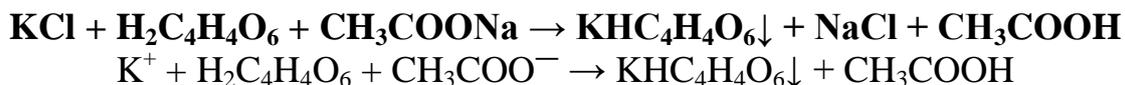


В пробирку внесите 2 капли раствора соли калия, прибавьте одну каплю разбавленного раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора натрий гексанитрокобальтата (III). Что наблюдается?

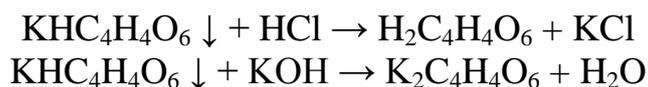
2. Натрий гидротартрат $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или винная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образуют с ионами калия белый мелко-кристаллический осадок:



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:

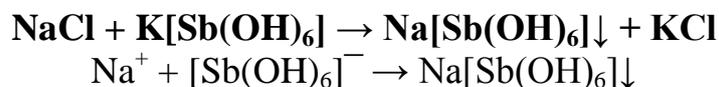


Кроме того, реакцию ведут на холоде, т. к. повышение температуры способствует растворению осадка калий гидротартрата.

В пробирку внесите 2 капли раствора соли калия и 2 капли раствора натрий гидротартрата. Для лучшей кристаллизации осадка необходимо потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Что наблюдается?

Опыт 2. Качественные реакции на катион натрия (Na^+)

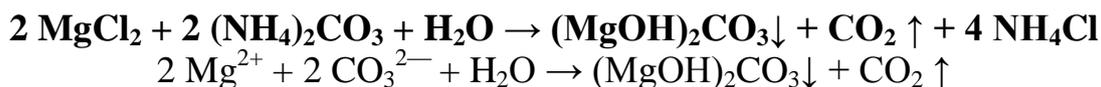
Калий гексагидроксостибиат (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ образует с ионом натрия белый кристаллический осадок натрий гексагидроксостибиата (V):



Поместите в пробирку 3 капли нейтрального или слабо щелочного раствора соли натрия. Прилейте три капли раствора калий гексагидробиата (V). Если осадок не выпадает, охладите пробирку в струе водопроводной воды и потрите внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Что наблюдается?

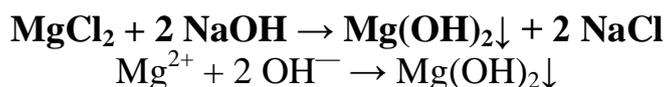
Опыт 3. Качественные реакции на катион магния (Mg^{2+})

1. Аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с раствором соли магния образует белый аморфный осадок основной соли $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$:

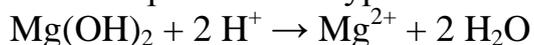


В две пробирки поместите по 2 капли раствора соли магния, в первую прибавьте 2 капли раствора NH_4Cl , а затем в обе пробирки добавьте по 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Объясните, почему в первой пробирке (в присутствии NH_4^+) осадок не выпадает?

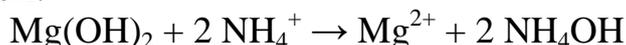
2. Растворы щелочей и аммоний гидроксида с растворами солей магния образуют аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, хорошо растворимый в кислотах и растворах аммонийных солей:



Растворение в кислотах протекает по уравнению :

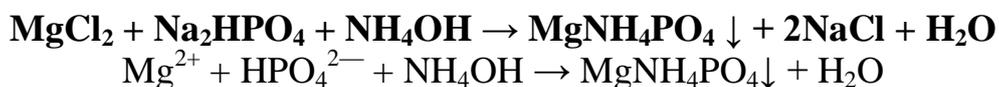


Растворение в растворах аммонийных солей выражается следующим ионным уравнением:



Поместите в пробирку 2 капли раствора соли магния и прилейте равный объем раствора щелочи. Испытайте 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:

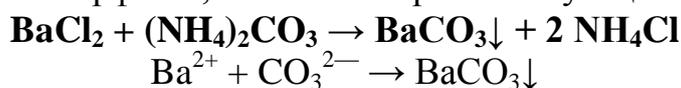


Раствор NH_4Cl препятствует образованию осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при добавлении NH_4OH . Добавление же NH_4OH препятствует образованию кислой соли MgHPO_4 .

К 3 каплям исследуемого раствора прибавьте 3 капли 2 н. раствора NH_4Cl и 2 или более капель раствора NH_4OH . Раствор хорошо перемешайте. Прибавьте 3 капли 2 н. раствора Na_2HPO_4 и перемешайте. Испытайте осадок на растворимость в соляной кислоте. Что наблюдается?

Опыт 4. Качественные реакции на катион 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 :

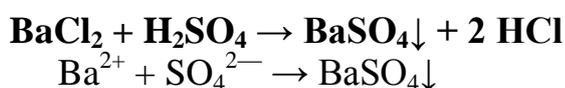


Осадок хорошо растворим в кислотах, в том числе слабых:



В пробирку внесите 2 капли раствора BaCl_2 и прибавьте 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытайте осадок на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Что наблюдается?

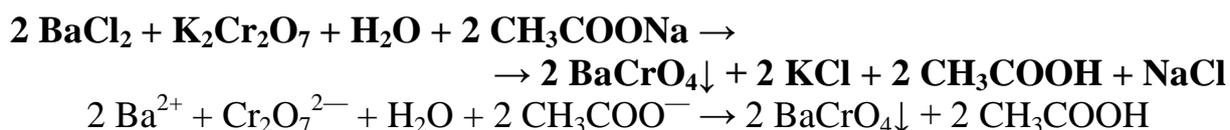
2. Серная кислота H_2SO_4 и ее растворимые соли образуют с растворами солей бария белый кристаллический осадок барий сульфата:



Осадок BaSO_4 , как и сульфаты стронция и кальция, не растворяется в кислотах.

В пробирку внесите 3 капли раствора соли бария и столько же раствора разбавленной H_2SO_4 . Испытайте осадок на растворимость в растворах кислот. Что наблюдается?

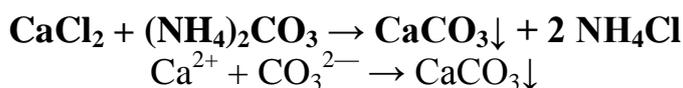
3. Калий дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с растворами соли бария желтый осадок BaCrO_4 , нерастворимый, в отличие от стронция хромата, в уксусной кислоте. Реакцию проводят в присутствии избытка CH_3COONa , который реагирует с образующимися ионами H^+ , смещая равновесие вправо вследствие образования слабо диссоциирующей уксусной кислоты:



В пробирку поместите 2 капли раствора BaCl_2 , прилейте 3 капли раствора CH_3COONa и 2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Что наблюдается?

Опыт 5. Качественные реакции на катион кальция (Ca^{2+})

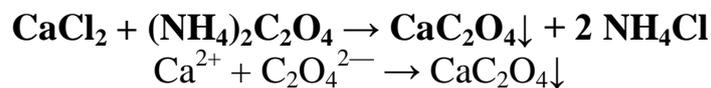
1. Аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждает из растворов солей кальция белый осадок CaCO_3 , который при нагревании переходит в кристаллический:



Осадок легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах.

В пробирку добавьте 2 капли раствора CaCl_2 и прибавьте 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытайте осадок на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Что наблюдается?

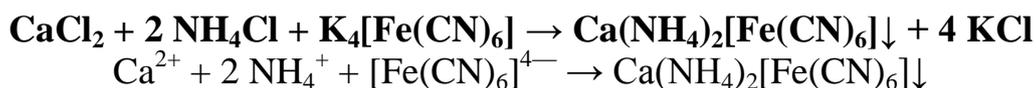
2. Аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с раствором соли кальция белый кристаллический осадок, растворимый в соляной, но нерастворимый в уксусной кислотах:



Аналогичный осадок дают ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} , поэтому этой реакцией можно обнаружить Ca^{2+} только в отсутствии катионов бария и стронция.

К 2 каплям раствора CaCl_2 прибавьте 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образовавшийся белый осадок разделите на две части и испытайте на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Какой вывод следует из опыта?

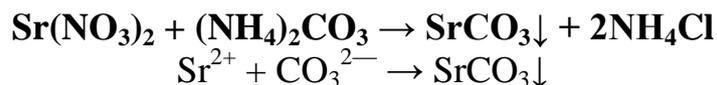
3. Калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии солей аммония образует с солями кальция белый кристаллический осадок кальций аммоний гексацианоферрат (II) $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



В пробирку поместите 3 капли раствора CaCl_2 , прибавьте по 3–4 капли растворов NH_4Cl и NH_4OH и 4–5 капель раствора калий гексацианоферрата (II). Что наблюдается?

Опыт 6. Качественные реакции на катион 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:

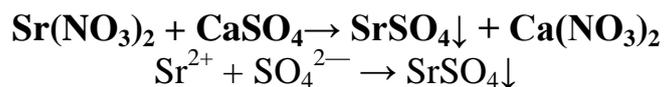


Осадок растворим в уксусной, соляной и азотной кислотах:



Поместите 2 капли раствора соли стронция в пробирку и прибавьте 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытайте 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 отсутствии 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+} .

Внесите в первую пробирку 2 капли раствора соли Sr^{2+} , во вторую — 2 капли раствора соли Ba^{2+} . Прибавьте в каждую по 2 капли раствора гипсовой воды. Содержимое первой пробирки подогрейте на водяной бане. Что наблюдается?

ФОРМА ОТЧЕТА:

Представьте описание качественных реакций катионов металлов s-элементов, которое должно включать:

- уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдения (цвет осадка, окраска раствора или выделение газа).

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Положение s-элементов в ПС. Электронное строение атомов и катионов s-элементов. Физико-химические характеристики атомов s-элементов и закономерности их изменения в группах и периодах.

2. Химические свойства s-элементов и их важнейших соединений (гидридов, оксидов, гидроксидов и солей). Особые свойства амфотерного металла бериллия и его соединений.

3. Биогенная роль и топография s-элементов в организме человека. Применение соединений s-элементов в медицине.

4. Химико-аналитические свойства катионов s-элементов.

Упражнения для самостоятельного выполнения

Упражнение 1. Напишите электронные формулы атомов и катионов следующих s-элементов:

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| а) Na и Na^+ | в) Sr и Sr^{2+} |
| б) Ca и Ca^{2+} | г) Fr и Fr^+ |

Упражнение 2. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Упражнение 3. Опишите биологическую роль кальция в организме человека. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе формирования костной ткани.

Упражнение 4. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей: а) KF, б) Li_2CO_3 , в) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, г) Na_3PO_4 . Укажите реакцию среды в их водных растворах.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Катионы бария являются высокотоксичными. Какая из солей, BaCO_3 или BaSO_4 , является наиболее токсичной? Для ответа на этот вопрос рассчитайте растворимость солей в воде в моль/л и г/л. $K_s(\text{BaCO}_3) = 5,0 \times 10^{-9}$, $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$.

Ответ: $7,1 \times 10^{-5}$ моль/л, $1,39 \times 10^{-2}$ г/л;
 $1,05 \times 10^{-5}$ моль/л, $2,44 \times 10^{-3}$ г/л.

Задача 2. Карбонатный буфер был приготовлен смешением 500 мл 0,15 М раствора NaHCO_3 и 500 мл 0,10 М раствора Na_2CO_3 . Как изменится рН приготовленного буфера при добавлении к 1 л его 0,4 г NaOH? $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-) = 10,4$.

Ответ: 0,15

3. Осмотическое давление раствора NaCl равно 350 кПа при 25°C. Рассчитайте массовую долю соли в данном растворе, считая степень диссоциации NaCl равной 0,95. Что произойдет с эритроцитом, опущенным в этот раствор? Плотность раствора равна 1.0 г/мл.

Ответ: 0,42 %.

ГЛАВА 13 ХИМИЯ БИОГЕННЫХ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив содержание главы 13, студенты должны:

знать:

- положение р-элементов в периодической системе Д. И. Менделеева;
- строение атомов и ионов р-элементов, их физико-химические характеристики;
- химические свойства р-элементов и их важнейших соединений;
- биологические функции биогенных р-элементов;

уметь:

- составлять электронные формулы атомов р-элементов, а также их катионов и анионов;
- составлять уравнения реакций, отображающих важнейшие химические свойства р-элементов и их соединений;

владеть:

- навыками выполнения качественных реакций на катионы и анионы, содержащие р-элементы.

13.1. Химия р-элементов

К р-блоку относятся элементы с общей формулой ns^2np^x , где $x = 1-6$. Они расположены в III A – VIII A группах. К ним относятся:

- элементы подгрупп бора, углерода и азота;
- халькогены (VI A группа);
- галогены (VII A группа);
- инертные газы (VIII A группа).

Диагональ В – At делит р-элементы на металлы (под диагональю) и неметаллы (над диагональю). В подгруппах сверху вниз металлические свойства р-элементов усиливаются, а неметаллические ослабевают. Об этом свидетельствует уменьшение энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности.

10,811 2,07 5 B БОР $1s^2 2s^2 2p^1$ 3 4 5	12,0107 2,50 6 C УГЛЕРОД $1s^2 2s^2 2p^2$ 4 4 4 4	14,00674 3,07 7 N АЗОТ $1s^2 2s^2 2p^3$ 3 4 4 4 4 5	15,9994 3,50 8 O КИСЛОРОД $1s^2 2s^2 2p^4$ 2 4 4 4	18,9984032 4,10 9 F ФТОР $1s^2 2s^2 2p^5$ 1 4 4 4 4	20,1797 4,84 10 Ne НЕОН $1s^2 2s^2 2p^6$
26,981538 1,47 13 Al АЛЮМИНИЙ $[Ne]3s^2 3p^1$ 3 3	28,0855 1,74 14 Si КРЕМНИЙ $[Ne]3s^2 3p^2$ 4 4 4 4	30,973761 2,10 15 P ФОСФОР $[Ne]3s^2 3p^3$ 3 4 4 4 4 5	32,066 2,60 16 S СЕРА $[Ne]3s^2 3p^4$ 2 4 4 4 4 6	35,4527 2,83 17 Cl ХЛОР $[Ne]3s^2 3p^5$ 1 4 4 4 4 4	39,948 3,20 18 Ar АРГОН $[Ne]3s^2 3p^6$
69,723 1,82 31 Ga ГАЛЛИЙ $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$ 3 3	72,61 2,02 32 Ge ГЕРМАНИЙ $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$ 4 4 4 4	74,92160 2,20 33 As АРСЕНИЙ $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$ 3 4 4 4 4 5	78,96 2,40 34 Se СЕЛЕН $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$ 2 4 4 4 4 6	79,904 2,74 35 Br БРОМ $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$ 1 4 4 4 4 4	83,80 2,94 36 Kr КРИПТОН $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$ 2 4 4 4
114,818 1,49 49 In ИНДИЙ $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$ 3 3	118,710 1,72 50 Sn ОЛОВО $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$ 4 4 4 4	121,760 2,10 51 Sb СВЯТЫЙ $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$ 3 4 4 4 4 5	127,60 2,07 52 Te ТЕЛЛУР $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$ 2 4 4 4 4 6	126,90447 2,27 53 I ИОД $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$ 1 4 4 4 4 4	131,29 2,40 54 Xe КСЕНОН $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$ 2 4 4 4 4
204,3833 1,44 81 Tl ТАЛЛИЙ $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ 4 4 4	207,2 2,10 82 Pb СВИНЕЦ $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ 4 4 4 4	208,98038 2,10 83 Bi ВИСМУТ $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ 3 4 4 4 4 5	[209] 2,10 84 Po ПОЛОНИЙ $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$ 2 4 4 4 4 6	[210] 2,10 85 At АСТАТ $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$ 1 4 4 4 4 4	[222] 2,06 86 Rn РАДОН $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ 2 4 4 4 4
[282] 113 Uut $[Rn]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^1$	[285] 114 Uuq $[Rn]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^2$		[289] 116 Uuh $[Rn]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^4$		[293] 118 Uuo $[Rn]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$

В периодах слева направо усиливаются неметаллические свойства и ослабевают металлические. Наиболее активными неметаллами являются галогены и халькогены.

К важнейшим соединениям р-элементов относятся:

1) оксиды, которые могут быть кислотными (SO_3 , Cl_2O_7 и др.), основными (Bi_2O_3) и амфотерными (SnO , PbO , Al_2O_3 и др.). Кроме того, некоторые неметаллы р-блока образуют несолеобразующие оксиды, оказывающие сильное воздействие на организм человека (N_2O , NO , CO);

2) гидроксиды, которые, подобно оксидам, могут носить кислотный (H_2SO_4 , HNO_3 и др.), основной ($\text{Bi}(\text{OH})_3$) и амфотерный характер ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и др.);

3) гидриды металлов — твердые кристаллические вещества, разлагаемые водой и кислотами (SnH_2 , $(\text{AlH}_3)_x$);

4) водородные соединения неметаллов (HCl , NH_3 , H_2S и др.).

С увеличением металличности атомов усиливается основность их оксидов и гидроксидов, а с увеличением неметалличности атомов — возрастает кислотность указанных соединений. Например:



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:



Водородные соединения p-неметаллов — газы, растворяющиеся в воде с образованием как безкислородных кислот (HCl , H_2S), так и оснований (NH_3 , PH_3 , AsH_3).

Кроме того, элементы IVA-группы углерод и кремний образуют водородные соединения CH_4 и SiH_4 не растворимые в воде и не взаимодействующие с ней.

В подгруппах сверху вниз сила безкислородных кислот уменьшается с ростом активности соответствующих неметаллов:



13.2. Биологическая роль p-элементов

Биологическая роль важнейших биогенных p-элементов

Важнейшими биогенными элементами p-блока являются **неметаллы-органогены: углерод, кислород, азот, фосфор и сера**. Они, а также **хлор**, содержатся в организме человека в макроколичествах.

Содержание **кислорода** составляет до 65 % массы тела человека, то есть более 40 кг у взрослого человека. Кислород — наиболее распространенный окислитель на Земле. В окружающей среде он представлен в двух формах: в виде соединений, входящих в состав земной коры, воды, оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей, и в свободном виде, где кислород является

важнейшим компонентом атмосферного воздуха (21 % по объему). Основной и фактически единственной функцией кислорода является его участие как окислителя в окислительно-восстановительных реакциях организма. Кислород *in vivo* окисляет такие важнейшие компоненты пищи, как углеводы, жиры и белки, что сопровождается выделением энергии, необходимой для жизнедеятельности всех живых существ. В покое организм взрослого человека потребляет 1,8–2,4 г кислорода в минуту. Последствиями дефицита кислорода являются быстрая физическая и умственная утомляемость, нарушения центральной нервной системы, тахикардия и одышка в покое или при незначительной физической нагрузке, потеря сознания.

Сера составляет 0,25 % массы тела человека и является составной частью клеток нервной, костной и хрящевой ткани, а также волос, кожи и ногтей. Она участвует в обменных процессах и способствует их нормализации, а также входит в состав ряда аминокислот, витаминов, ферментов и гормонов (в том числе инсулина), играет важную роль в поддержании кислородного баланса, улучшает работу нервной системы, стабилизирует уровень сахара в крови, повышает иммунитет, оказывает противоаллергическое воздействие, обладают радиопротекторным эффектом.

Фосфор относится к структурным (тканеобразующим) макроэлементам; его содержание в организме взрослого человека составляет около 700 г. Большая часть фосфора (85–90 %) находится в костях и зубах, остальное — в мягких тканях и жидкостях. Около 70 % общего фосфора в плазме крови входит в состав фосфолипидов, 30 % представлено неорганическими соединениями. Остатки фосфорной кислоты содержатся в нуклеиновых кислотах и нуклеотидах, а также входят в состав аденозинтрифосфорной кислоты и креатинфосфата — важнейших аккумуляторов и переносчиков энергии. Фосфаты являются компонентами буферных систем организма, поддерживая его кислотно-щелочной статус.

Углерод составляет 18 % от общей массы тела, то есть более 12 кг для взрослого человека. Атомы углерода являются структурной основой всех органических соединений, образуя бесконечное множество различных веществ. Как и другие элементы-органогены, углерод в виде отдельного элемента не имеет биологического значения, но его соединения играют важнейшую биологическую роль во всех живых организмах.

Массовая доля **азота** в организме человека составляет около 2,5 %. Он является составной частью аминокислот, пептидов, белков, нуклеотидов, гемоглобина, а также некоторых гормонов и медиаторов. Молекулярный азот, объёмная доля которого в атмосфере составляет около 78 %, не играет заметной биологической роли. Несмотря на доступность азота для живых существ, человеческий организм не способен усваивать азот в молекулярной форме. Биологическая роль азота обусловлена действием его многочисленных соединений. В организм человека данный элемент в основ-

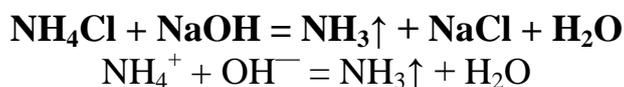
ном поступает в составе белков, пептидов и аминокислот (растительных и животных), а также в составе других азотсодержащих соединений.

Изучение химии биогенных элементов является важным этапом в подготовке будущего врача. Краткая информация о содержании в организме некоторых р-элементов и их биологической роли представлены в приложении 17.

Учебно-исследовательская работа № 12 Химико-аналитические свойства ионов р-элементов

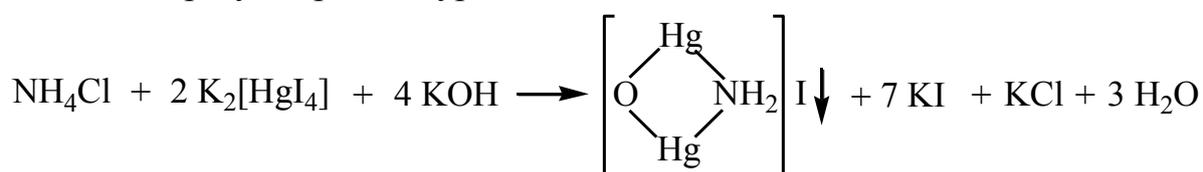
Опыт 1. Качественные реакции на катион аммония (NH_4^+)

1. Гидроксиды щелочных металлов выделяют из растворов солей аммония газообразный аммиак, который окрашивает влажную красную лакмусовую бумажку в синий цвет:



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?

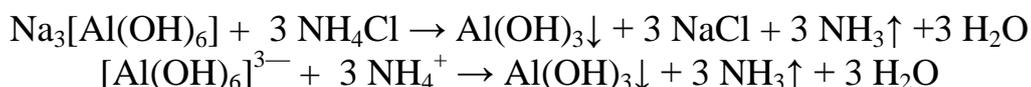
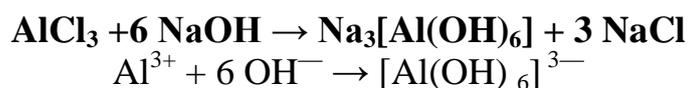
2. Обнаружение катиона аммония можно проводить с помощью специфической реакции с реактивом Несслера, представляющего собой смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH. Реактив Несслера при взаимодействии с солями аммония образует красно-бурый осадок:



В пробирку поместите 3-4 капли раствора соли аммония и добавьте 1–2 капли реактива Несслера. Что наблюдается?

Опыт 2. Качественные реакции на катион алюминия (Al^{3+})

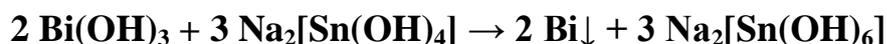
Кристаллический аммоний хлорид NH_4Cl или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает $\text{Al}(\text{OH})_3$ из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплексы (гидроксокомплекс алюминия получается при прибавлении раствора щелочи к раствору соли алюминия до полного растворения выпадающего осадка):



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 гидроксиокомплекса прибавьте насыщенный раствор NH₄Cl. Что наблюдается?

Опыт 3. Качественные реакции на катион олова (Sn²⁺)

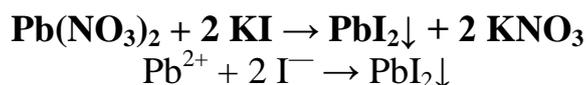
В солянокислом растворе олово (II) находится в виде комплексного иона [SnCl₄]²⁻. Поскольку соли олова легко подвергаются гидролизу, растворы SnCl₂ готовят на соляной кислоте. Висмут (III) нитрат при взаимодействии с раствором соли Sn (II) в сильно щелочной среде образует черный осадок металлического висмута:



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 Bi(NO₃)₃. Что наблюдается?

Опыт 4. Качественные реакции на катион свинца (Pb²⁺)

Калий иодид KI образует с раствором соли свинца желтый осадок PbI₂:

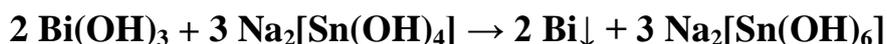


Осадок растворяется при нагревании в воде и 2 н. растворе уксусной кислоты. При медленном охлаждении раствора выпадают характерные золотистые чешуйки кристаллов PbI₂. Медленное охлаждение благоприятствует росту крупных кристаллов.

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?

Опыт 5. Качественные реакции на катион висмута (Bi³⁺)

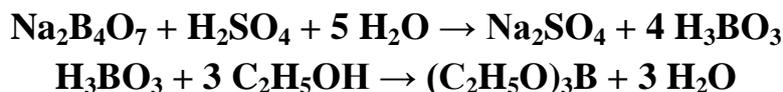
Восстановители (SnCl₂) восстанавливают Bi³⁺ до металлического висмута, выпадающего в виде осадка черного цвета. Реакцию проводят в сильно щелочной среде:



В пробирку поместите 2 капли раствора соли Sn²⁺. Прибавьте туда же раствор щелочи до выпадения белого осадка, а затем до полного его растворения. Туда же добавьте 2-3 капли раствора Bi(NO₃)₃. Что наблюдается?

Опыт 6. Качественные реакции на борат-ион (B₄O₇²⁻)

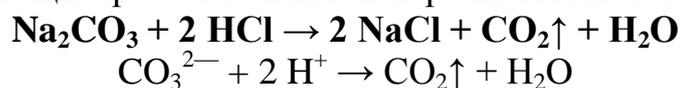
В присутствии серной кислоты и этилового спирта борат-ионы образуют борный эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:



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?

Опыт 7. Качественные реакции на карбонат-ион (CO_3^{2-})

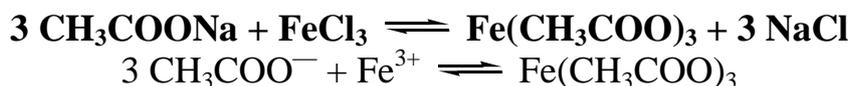
Важнейшей реакцией на карбонат-ион является реакция разложения карбонатов с помощью разбавленных минеральных кислот.



В пробирку поместите 5 капель раствора натрий карбоната и прилейте 2 капли раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Приведите уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

Опыт 8. Качественные реакции на ацетат-ион (CH_3COO^-)

Железо (III) хлорид FeCl_3 образует с раствором соли уксусной кислоты растворимую соль железо (III) ацетата чайно-красного цвета:



К 5 каплям раствора натрий ацетата прибавьте равный объем раствора железо (III) хлорида. Что наблюдается?

Опыт 9. Качественные реакции на нитрат-ион (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.

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?

Опыт 10. Качественные реакции на нитрит-ион (NO_2^-)

1. Разбавленные кислоты вытесняют из нитритов азотистую кислоту, которая разлагается при этом на воду и оксиды азота:



Составьте схему полуреакций для окислителя и восстановителя.

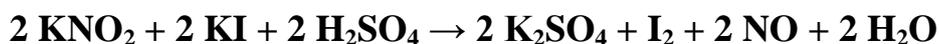
К 4–5 каплям раствора натрия нитрита прибавьте 8–10 капель серной кислоты. Что наблюдается?

2. Калий перманганат KMnO_4 в присутствии разбавленной серной кислоты восстанавливается солями азотистой кислоты:



К 4–5 каплям раствора калий нитрита прилейте 5–6 капель серной кислоты. К раствору добавьте по каплям раствор KMnO_4 . Что наблюдаете? Составьте схему полуреакций для окислителя и восстановителя.

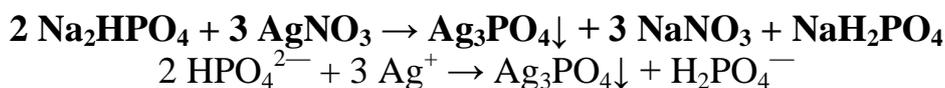
3. Калий иодид в присутствии серной кислоты взаимодействует с солями азотистой кислоты с образованием молекулярного йода:



К 4–5 каплям раствора калий нитрита прилейте 5–6 капель серной кислоты. К раствору добавьте по каплям раствор KI . Что наблюдаете? Составьте схему полуреакций для окислителя и восстановителя.

Опыт 11. Качественные реакции на ортофосфат-ион (PO_4^{3-})

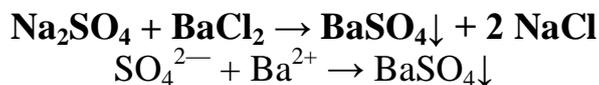
Раствор серебро нитрата AgNO_3 образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок серебро (I) фосфата, растворимый в азотной кислоте:



В пробирку поместите 4–5 капель раствора натрия гидроортофосфата и добавьте 5–7 капель раствора серебро (I) нитрата. Что наблюдаете?

Опыт 12. Качественные реакции на сульфат-ион (SO_4^{2-})

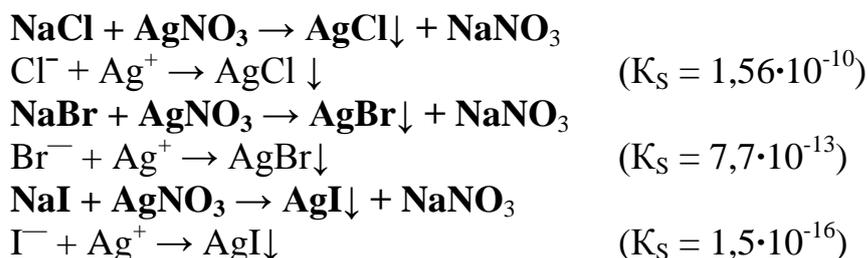
Раствор барий хлорида BaCl_2 осаждает сульфат-ионы в виде белого мелкокристаллического осадка:



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?

Опыт 13. Качественные реакции на галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-)

Действие серебра (I) нитрата на галогенид-ионы приводит к образованию труднорастворимых галогенидов серебра:



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 галогенидов серебра к раствору аммиака широко используется для обнаружения галогенид-ионов в их растворах.

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:

Представьте описание качественных реакций катионов металлов р-элементов и анионов неметаллов р-элементов, которое должно включать:

- уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдения (цвет осадка, окраска раствора или выделение газа).

Вопросы для самоконтроля знаний

- Положение р-элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.
- Электронные и электронно-графические формулы атомов и ионов р-элементов.
- Закономерности изменения атомных, ионных радиусов и относительной электроотрицательности атомов р-элементов.

4. Важнейшие соединения р-элементов (оксиды, гидроксиды, соли) и их химические свойства (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, способность к комплексообразованию и гидролизу).

5. Биологическая роль р-элементов. Применение соединений р-элементов в медицине.

6. Химико-аналитические реакции на катионы и анионы р-элементов.

Упражнения для самостоятельного выполнения

Упражнение 1. Напишите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:



Упражнение 2. Запишите уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах и перечислите все возможные продукты, образующиеся 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 образованием 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 гидроксидов следующих элементов: Al, Pb, Sn.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Угольная кислота H_2CO_3 является слабой двухосновной кислотой, диссоциирующей преимущественно по первой ступени ($K_a = 3,0 \times 10^{-7}$). Рассчитайте степень диссоциации кислоты (α) в её 0,10 М растворе. Чему равен pH данного раствора?

Ответ: 0,173 %, pH=3,76.

Задача 2. Осмотическое давление раствора серной кислоты H_2SO_4 составляет 1283 кПа при 380 К. Рассчитайте молярную концентрацию раствора. Степень диссоциации кислоты считайте равной 100 %.

Ответ: 0,135 моль/л.

ГЛАВА 14

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив содержание главы 14, студенты должны:

знать:

- положение d-элементов в периодической системе Д. И. Менделеева;
- электронное строение атомов и ионов d-элементов и их физико-химические характеристики;
- химические свойства d-элементов и их важнейших соединений;
- биологическую роль важнейших биогенных d-элементов;

уметь:

- составлять электронные формулы атомов и катионов d-элементов;
- составлять уравнения реакций, отображающих важнейшие химические свойства d-элементов и их соединений;
- проводить сопоставление свойств элементов в группах I B – VIII B;

владеть:

- навыками выполнения качественных реакций на катионы d-элементов.

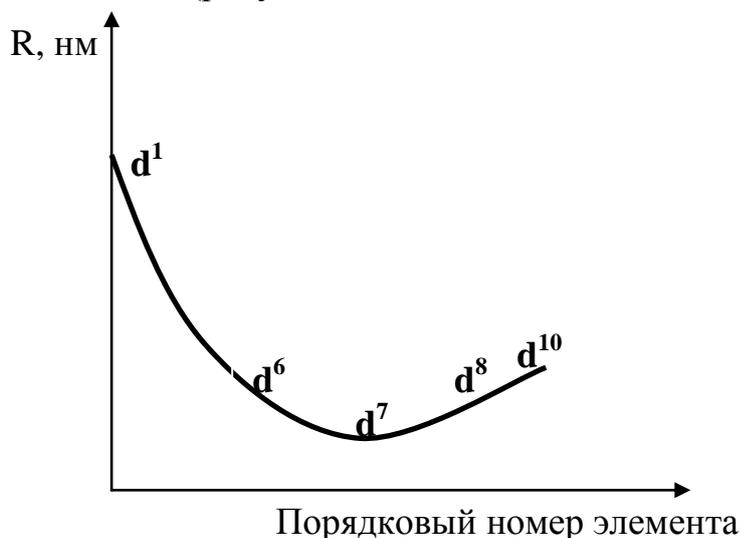
14.1. Химия d-элементов

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 формула валентного слоя записывается как $ns^1(n-1)d^x$, где $x = 5$ или 10 . Такое изменение электронной конфигурации атомов связано с явлением **электронного проскока**, обусловленного повышенной стабильностью d-подуровня полностью заполненного электронами (d^{10}), или заполненного на половину (d^5).

Элементы d-блока расположены в побочных подгруппах I B – VIII B; 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**. Одной из причин этого явления является **эффект d-сжатия**, вызванный 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 и практически отсутствует у d^9 - и d^{10} -элементов (рисунок 14.1).



**Рисунок 14.1 —
Зависимость атомных радиусов d-элементов от их порядкового номера в периоде**

Наличие эффекта d-сжатия является причиной появления триад d-элементов, относящихся к VIII Б группе: триада железа (Fe, Co, Ni) и триады платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, а также Os, Ir, Pt).

Элементы триад имеют сходные физико-химические и биологические свойства вследствие близкого значения их атомных радиусов.

	Триада железа		
	Fe	Co	Ni
	d^6	d^7	d^8
R, нм	0,123	0,118	0,114
ОЭО	1,64	1,70	1,75

К важнейшим соединениям d-элементов относятся:

1) оксиды, которые могут быть основными (FeO, MnO), амфотерными (ZnO, Cr₂O₃) и кислотными (FeO₃, Mn₂O₇);

2) гидроксиды, которые, подобно оксидам, могут носить основной (Fe(OH)₂, Mn(OH)₂), амфотерный (Zn(OH)₂, Cr(OH)₃) и кислотный характер (H₂FeO₄, HMnO₄);

3) гидриды – твердые кристаллические вещества переменного состава TiH_{1,7}; TiH_{0,9}. Кроме того, платиновые металлы образуют с водородом твердые растворы.

Для большинства d-элементов характерно многообразие степеней окисления атомов в соединениях (таблица 14.1).

Таблица 14.1 — 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				

С ростом степени окисления увеличивается кислотность оксидов и гидроксидов, а также усиливаются 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, что обусловлено эффектом d-сжатия. В биосистемах d-элементы присутствуют только в форме комплексных соединений с биолигандами.

14.2. Биологическая роль d-элементов

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.

Существуют определенные диапазоны концентраций, в которых микроэlementы необходимы живым организмам. Избыток этих элементов для организма вреден, тогда как присутствие металлов, не имеющих биологической функции, вредно всегда (рисунок 14.2).

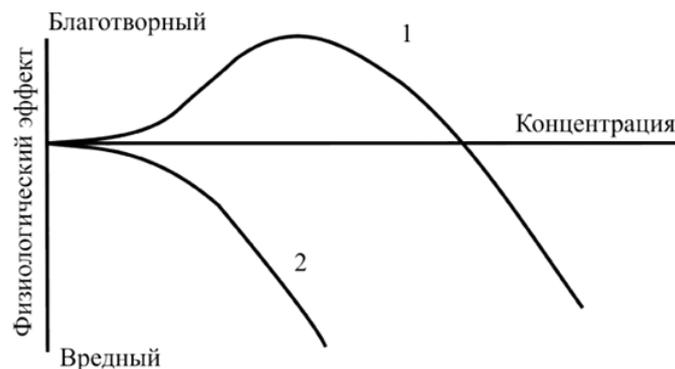


Рисунок 14.2 — Токсичность металлов. Кривая 1 характерна для биогенных микроэлементов, кривая 2 — для металлов, не имеющих биологической функции

Известно, что вреден не только избыток, но и недостаток микроэлементов. Благотворный эффект начинается не просто с присутствия микроэлемента в организме, а начиная с некоторых концентраций, отвечающих потребности в нем данного организма (рисунок 14.3).

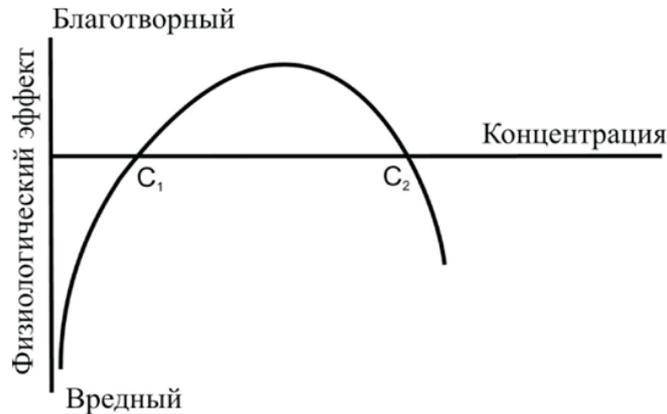


Рисунок 14.3 — Физиологический эффект микроэлементов

Таким образом, «кривая полезности» микроэлемента имеет три четко различающиеся части: левая, находящаяся по эффекту в отрицательной области, средняя, с положительным эффектом, после достижения некоторой пороговой концентрации C_1 и правая, с вредным эффектом избытка элемента, начиная с некоторого порогового значения C_2 .

Рассматривая физиологические функции микроэлементов, необходимо учитывать их нормальное содержание в организме человека, источники поступления в организм, а также последствия дефицита и токсичность при повышенном содержании в живых системах.

Кобальт содержится в организме взрослого человека в количестве 1–2 мг. Наибольшая концентрация кобальта приходится на печень (0,076–0,201 мг/кг), затем идут почки, поджелудочная железа и селезенка. Кобальт влияет на процессы кроветворения, участвует в обмене веществ, стимулирует образование в крови гемоглобина и эритроцитов, участвует в биосинтезе витамина B_{12} . Недостаток витамина B_{12} приводит к злокачественной анемии.

Медь содержится в организме в количестве 70–120 мг. Примерно по 30 % содержат в себе печень и мозг, а остальная масса распределена в мышцах, костях, крови и почках. Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав многих ферментов, дыхательных пигментов. Она играет важную роль в осуществлении важнейших физиологических процессов. Недостаток меди может быть причиной частых переломов, так как она является важной составляющей белкового каркаса костей. Дефицит меди грозит любителям полуфабрикатов и чрезмерно рафинированной пищи, а также сторонникам молочной диеты. При недостатке меди характерна быстрая утомляемость, постоянная и беспричинная головная боль, плохое настроение, раздражительность. Недостаток меди может привести к подагре, а избыток меди в организме приводит к болезни Вильсона — Коновалова.

Железо — важнейший микроэлемент, содержание которого в организме взрослого человека составляет около 4 г. Из них более половины (около 2,5 г) составляет железо гемоглобина, другая часть данного элемента депонируется в печени, селезенке и костном мозге. Железо принимает

участие в кроветворении, дыхании, окислительно-восстановительных реакциях, иммунобиологических процессах. Чрезвычайно важная роль железа в организме человека определяется тем, что оно входит в состав гемоглобина крови и более чем сотни ферментов. Нарушение обмена и дефицит железа в организме приводит к развитию железодефицитной анемии. Недостаток железа — один из десяти глобальных факторов риска, являющийся причиной смерти 800 000 человек в год. Избыток железа приводит к заболеванию, называемому сидерозом. Чаще всего оно встречается у шахтеров, добывающих гематит (красный железняк, природный оксид железа), а также у рабочих литейных цехов, электросварщиков и др. Заболевание вызывается железосодержащая пыль, осаждающаяся на легких. Избыточное содержание железа в рационе питания тоже может стать причиной сидероза. Эта болезнь часто встречается у жителей племени банту в Южной Африке (они готовят пищу в железной посуде).

Марганец содержится в костях, печени, почках и сердце; его содержание колеблется от 12 до 20 мг. Он принимает участие в продуцировании и обмене нейромедиаторов в ЦНС, усиливает действие инсулина, поддерживает устойчивость структуры клеточных мембран, принимает участие в синтезе гормона щитовидной железы — тироксина, содействует нормализации энергетического баланса, улучшает работу иммунной системы и необходим для синтеза интерферона.

Молибден — биогенный микроэлемент, содержание которого в организме человека составляет около 9 мг. Его основная часть концентрируется в костной ткани, печени, почках, головном мозге, поджелудочной и щитовидной железах и надпочечниках. Молибден выполняет в организме следующие функции: способствует метаболизму белков, жиров и углеводов, активизирует ряд ферментов, необходимых для развития и роста организма, укрепляет зубную ткань, защищая зубы от разрушения и способствуя профилактике кариеса, ускоряет распад пуринов и вывод из организма мочевой кислоты.

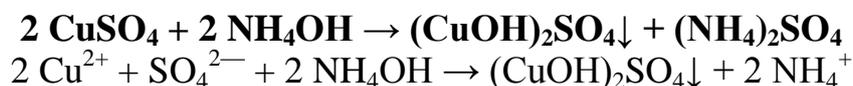
В норме содержание **цинка** в организме человека составляет 2–3 г. Большая его часть находится в коже, печени, почках, в сетчатке глаза, а у мужчин, кроме того, в предстательной железе. Цинк входит в состав ферментов и комплексов, обеспечивающих важнейшие физиологические функции организма: синтез белков, заживление ран, активизацию иммунных реакций, обеспечение стабильности сетчатки и прозрачности хрусталика глаза. По данным ВОЗ, у большей части населения нашей планеты наблюдается дефицит цинка в организме.

Краткая информация о содержании в организме некоторых d-элементов и их биологической роли представлены в приложении 18.

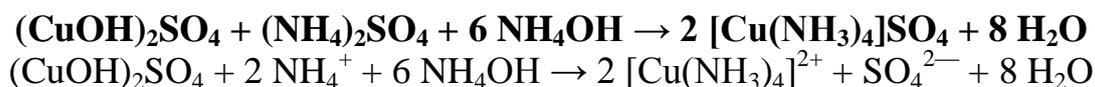
Учебно-исследовательская работа № 13 Химико-аналитические свойства ионов d-элементов

Опыт 1. Качественные реакции на катион 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:



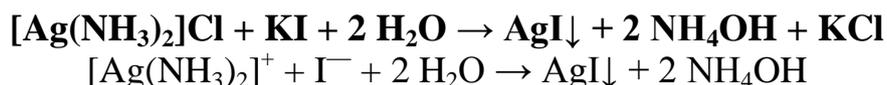
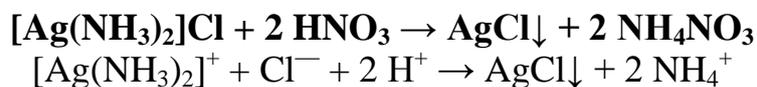
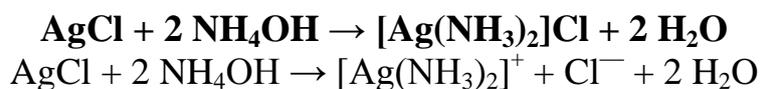
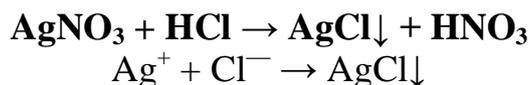
Осадок легко растворяется в избытке NH_4OH с образованием комплексного катиона тетраамминмедь (II) интенсивно-синего цвета:



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?

Опыт 2. Качественные реакции на катион серебра (Ag^+)

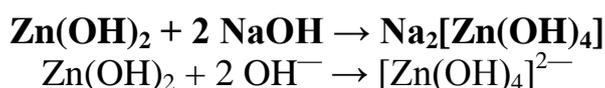
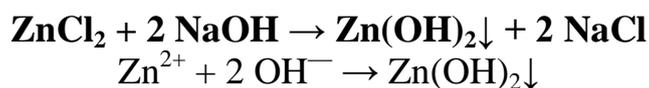
Соляная кислота и растворы ее солей образуют с растворами солей серебра практически нерастворимый в воде белый творожистый осадок серебра хлорида AgCl , который хорошо растворяется в избытке раствора NH_4OH . При этом образуется растворимая в воде комплексная соль диамминсеребро (I) хлорид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. 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^+ :



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 HNO_3 , а ко второй — раствор KI . Что наблюдается?

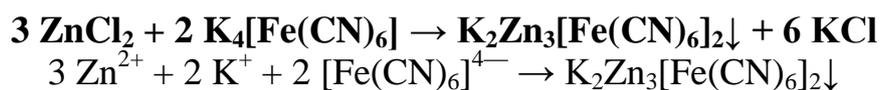
Опыт 3. Качественные реакции на катион цинка (Zn^{2+})

1. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) осаждают из водных растворов солей цинка осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ белого цвета, проявляющий амфотерные свойства. В избытке щелочи осадок растворяется с образованием бесцветного раствора комплексной соли натрия тетрагидроксоцинката $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$:



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?

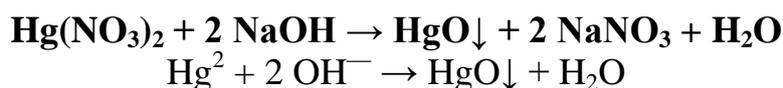
2. Калий гексацианоферрат (II) образует с растворами солей цинка белый осадок калий-цинк гексацианоферрата (II) $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли цинка и добавьте 2–3 капли раствора соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдается?

Опыт 4. Качественные реакции на катион ртути (Hg^{2+})

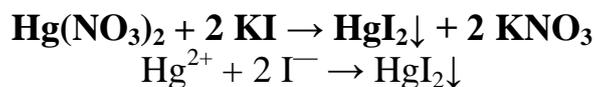
1. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) осаждают из водных растворов солей ртути (II) желтый осадок оксида HgO , так как ртуть (II) гидроксид $\text{Hg}(\text{OH})_2$ неустойчив:

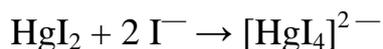


В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли ртути (II) (соли Hg^{2+} остро токсичны!) и добавьте 2–3 капли раствора NaOH . Что наблюдается?

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) $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

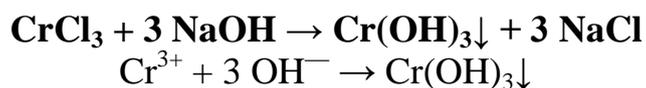
К 4–5 каплям раствора соли ртути (II) прибавьте сначала 1–2 капли раствора соли KI , а затем избыток его. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции:



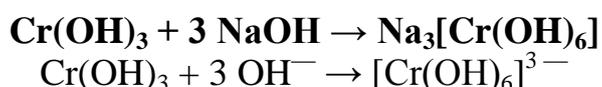


Опыт 5. Качественные реакции на катион хрома (Cr^{3+})

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:

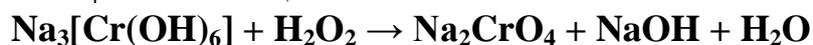


Избыток NaOH растворяет осадок с образованием изумрудно-зеленого раствора комплексной соли натрий гексагидроксохромата (III):



В пробирку поместите 3–5 капель раствора соли хрома (III) и 1–2 капли 2 н. раствора натрий 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?

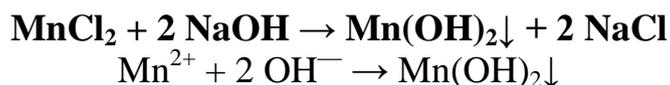
2. Водородопероксид H_2O_2 в щелочной среде окисляет ионы Cr^{3+} в хромат-ионы CrO_4^{2-} желтого цвета:



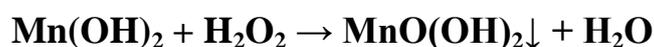
В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли хрома (III), прибавьте столько же капель 2 н. раствора NaOH до образования осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а затем избыток NaOH . К изумрудно-зеленому раствору образовавшегося $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ прибавьте 3–5 капель 3 %-ного раствора H_2O_2 до образования раствора желтого цвета. Расставить коэффициенты в уравнении реакции, используя метод ионно-электронных схем (метод полуреакций).

Опыт 6. Качественные реакции на катион 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 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ легко окисляется водородопероксидом H_2O_2 до бурого марганец (IV) оксида-гидроксида $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



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 H₂O₂. Перемешайте содержимое пробирки. Что наблюдается?

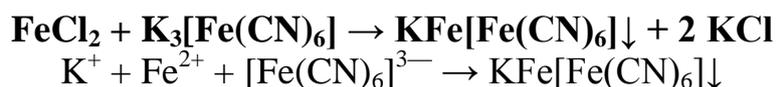
2. Натрий висмутат NaBiO₃ окисляет катионы Mn²⁺ в азотнокислой среде до анионов MnO₄⁻ розового цвета:



В пробирку поместите 1 мл 2 н. HNO₃, а затем добавьте 1-2 капли раствора соли марганца (II). Перемешайте приготовленный раствор и добавьте немного порошка NaBiO₃. Что наблюдается?

Опыт 7. Качественные реакции на катион железа (Fe²⁺)

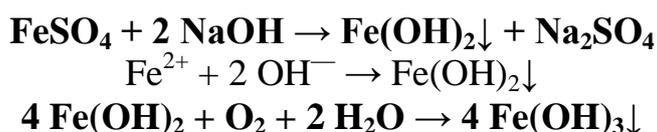
1. Калий гексацианоферрат (III) K₃[Fe(CN)₆] окисляет Fe²⁺ в Fe³⁺:



Соединение KFe[Fe(CN)₆] (калий железо (III) гексацианоферрат (II)) носит тривиальное название турнбулевой сини.

В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли железа (II) и добавьте 2-3 капли раствора K₃[Fe(CN)₆]. Что наблюдается?

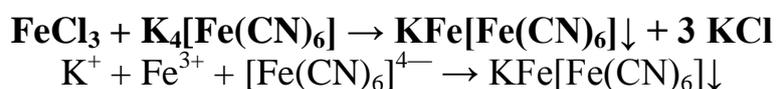
2. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) осаждают из растворов солей железа (II) осадок гидроксида Fe(OH)₂, который на воздухе частично окисляется, приобретая грязно-зеленоватый цвет, переходящий в бурый:



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?

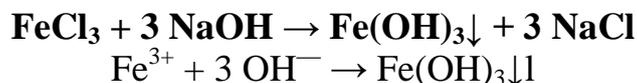
Опыт 8. Качественные реакции на катион железа (Fe³⁺)

1. Калий гексацианоферрат (II) K₄[Fe(CN)₆] образует с растворами солей железа (III) темно-синий осадок калий-железо (III) гексацианоферрата (II) (берлинская лазурь), который по данным рентгеноструктурного анализа идентичен составу турнбулевой сини:



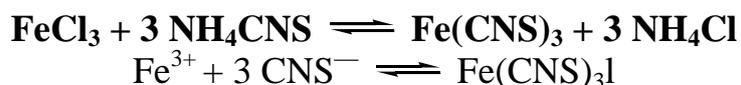
В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли FeCl_3 и добавьте 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдается?

2. Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH) образуют с растворами солей железа (III) бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В пробирку поместите 3-5 капель раствора соли FeCl_3 и добавьте 3-5 капель раствора щелочи. Что наблюдается?

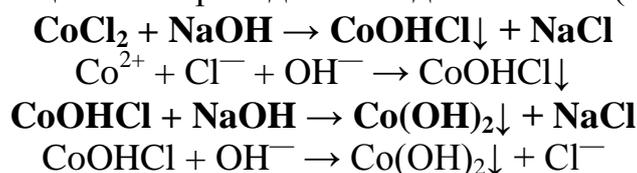
3. Раствор аммоний роданида NH_4CNS образует с солями железа (II) раствор кроваво-красного цвета:



В пробирку поместите 3-5 капель раствора соли FeCl_3 и добавьте 3-5 капель раствора аммоний роданида NH_4CNS . Что наблюдается?

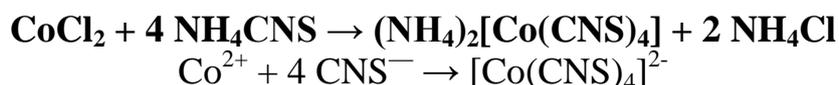
Опыт 9. Качественные реакции на катион кобальта (Co^{2+})

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:



В пробирку поместите 3-5 капель раствора соли кобальта (II) и прибавьте 1 каплю раствора NaOH , а затем избыток щелочи. Что наблюдается?

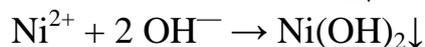
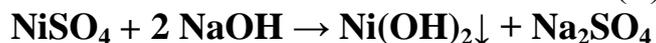
2. Аммоний роданид NH_4CNS образует с катионом Co^{2+} комплексную соль — аммоний тетрароданокобальтат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Ион $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ неустойчив и легко распадается в водных растворах, но если к раствору прибавить спирт (или смесь его с эфиром) и взболтать, то комплексное соединение переходит в смесь растворителей и окрашивает слой в синий цвет:



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?

Опыт 10. Качественные реакции на катион никеля (Ni^{2+})

Растворы гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) образуют с растворами солей никеля (II) (имеют зеленую окраску) зеленый осадок никеля (II) гидроксида Ni(OH)₂, растворимый в избытке раствора аммиака с образованием соли комплексного катиона гексаамминникель (II) синего цвета:



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).

Вопросы для самоконтроля знаний

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.

2. Химические свойства d-элементов и их важнейших соединений (оксидов, гидроксидов и солей).

3. Биогенная роль и топография d-элементов в организме человека. Применение соединений d-элементов в медицине.

4. Химико-аналитические свойства катионов d-элементов.

Упражнения для самостоятельного выполнения

Упражнение 1. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций:



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. Укажите реакцию среды в растворах данных солей.

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. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих окислительные свойства перманганат иона в различных средах.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию катионов Ag^+ в насыщенных растворах следующих солей: (а) AgCl ($K_s = 1,78 \times 10^{-10}$), (б) AgBr ($K_s = 5,3 \times 10^{-13}$)/

Ответ: (а) $1,33 \times 10^{-5}$ моль/л, (б) $7,28 \times 10^{-7}$ моль/л

Задача 2. Рассчитайте электродвижущую силу цинкового концентрационного элемента при 298 К:



Ответ: 8.9 мВ

ГЛАВА 15

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изучив содержание главы 15, студенты должны:

знать:

- основные понятия, связанные с явлением адсорбции;
- физико-химические основы адсорбции на различных поверхностях раздела фаз;

- теоретические основы адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела жидкость-газ;

- теоретические основы адсорбции электролитов и неэлектролитов на твердых поверхностях;

- теоретические основы адсорбционной терапии;

уметь:

- рассчитывать величину адсорбции;
- прогнозировать поверхностную активность ПАВ, исходя из строения их молекул;

владеть:

- навыками измерения поверхностного натяжения жидкостей сталагмометрическим методом.

15.1. Адсорбция. Виды адсорбции

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 (рисунок 15.1).

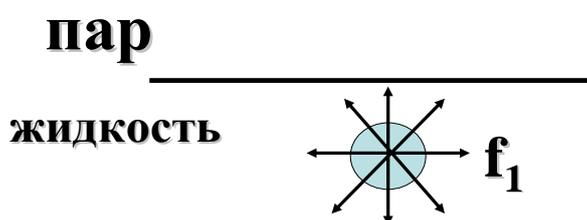


Рисунок 15.1 — Межмолекулярные силы, действующие на молекулу в глубине фазы, скомпенсированы ($\sum f_1 = 0$).

Молекула на границе раздела фаз в большей степени испытывает действие межмолекулярных сил со стороны жидкой фазы (f_1), чем со стороны газообразной (f_2). Результирующий вектор силы (f_3) направлен внутрь жидкости (рисунок 15.2).

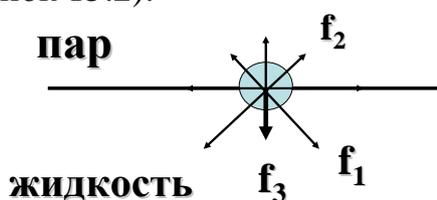


Рисунок 15.2 — Межмолекулярные силы, действующие на молекулу, находящуюся на межфазной поверхности, нескомпенсированы

Сила f_3 создает внутреннее (межмолекулярное) давление жидкости, которое для воды составляет $14\ 000\ \text{атм}/\text{см}^2$. Межмолекулярное давление — это причина того, что жидкости практически несжимаемы.

Вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия, поверхностный слой имеет избыточную свободную энергию (по сравнению с объемом жидкости):

$$G_s = \sigma \times S,$$

где S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 ,

σ — коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением. Из уравнения (1) следует, что:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Таким образом, **поверхностное натяжение** — это поверхностная энергия единицы площади поверхности раздела фаз.

Поверхностное натяжение — важная характеристика жидкостей, зависящая от температуры и полярности среды.

С увеличением температуры поверхностное натяжение жидкостей уменьшается, так как разрывается часть связей межмолекулярного взаимодействия. С увеличением полярности поверхностное натяжение жидкостей возрастает, так как возрастают силы межмолекулярного взаимодействия (таблица 15.1).

Таблица 15.1 — Поверхностное натяжение жидкостей при 298 К

ЖИДКОСТЬ	ε	$\sigma \times 10^3$ н/м
H ₂ SO ₄ (безводная)	101	476
H ₂ O	78,5	72,7
C ₂ H ₅ OH	24,3	22,3
C ₆ H ₁₄	1,89	18,4

Поверхностное натяжение — важная характеристика биологических жидкостей. Например, поверхностное натяжение крови в норме равно $45,4 \times 10^{-3}$ н/м. Измерение поверхностного натяжения крови — важный диагностический тест. Изменения поверхностного натяжения сыворотки крови свидетельствует о наличии онкологических заболеваний, анафилактическом шоке и других тяжелых заболеваниях. Кроме того, поверхностное натяжение биологических жидкостей уменьшается с возрастом. Наиболее принятым методом определения поверхностного натяжения является **стагмометрический метод**.

Согласно второму закону термодинамики свободная поверхностная энергия стремится к минимальному значению: $G_s \rightarrow \min$. Это стремление реализуется в природе несколькими способами: за счет уменьшения площади поверхности (например, жидкости принимают форму шара, а мелкие капли сливаются в более крупные) и за счет адсорбции поверхностно-активных веществ, уменьшающих поверхностное натяжение воды.

Адсорбцией называется концентрирование какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы (рисунок 15.3).



Рисунок 15.3 — Адсорбция газа на поверхности активированного угля

Говоря об адсорбции, различают два понятия: (а) адсорбент, (б) адсорбат. **Адсорбент** — это вещество, на поверхности которого идет адсорбция. **Адсорбат** — это вещество, которое концентрируется на поверхности адсорбента. Адсорбция является частным случаем сорбции. Другой разновидностью сорбционного процесса является **абсорбция** — поглощение вещества всем объемом фазы (рисунок 15.4).



Рисунок 15.4 — Различие между абсорбцией и адсорбцией

Адсорбция (Γ) выражается в $\text{г}/\text{м}^2$ или $\text{моль}/\text{м}^2$ и рассчитывается по формулам:

$$\Gamma = \frac{m}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{\nu}{S}$$

где m — масса адсорбата, г;

ν — количество адсорбата, моль;

S — площадь поверхности адсорбента, м^2 .

В зависимости от природы сил, действующих между адсорбентом и адсорбатом, различают физическую и химическую адсорбцию. **Физическая адсорбция** обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса). Энергия этих взаимодействий невелика и составляет 4–40 кДж/моль. Для физической адсорбции характерны:

- а) обратимость, т. е. одновременно с адсорбцией протекает десорбция;
- б) неспецифичность: она подчиняется правилу «подобное растворяется в подобном»;

в) экзотермичность ($\Delta_{\text{адс}}H < 0$).

Протеканию физической адсорбции способствует понижение температуры, увеличение концентрации адсорбата и повышение давления в системе при адсорбции газа или пара.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется при взаимодействии адсорбента с адсорбатом с образованием химической (ковалентной) связи. Энергия связи при хемосорбции составляет 40–400 кДж/моль, что делает ее практически необратимой, специфичной и локализованной. Повышение температуры усиливает хемосорбцию, что приводит к большему связыванию адсорбата.

По характеру межфазной поверхности различают адсорбцию, протекающую на границе раздела:

- жидкость/газ;
- жидкость/жидкость;
- твердое тело/жидкость;
- твердое тело/газ.

15.2. Адсорбция ПАВ на границе раздела жидкость-газ

При растворении в воде какого-либо вещества может наблюдаться изменение поверхностного натяжения жидкости. Вещества, повышающие поверхностное натяжение воды называются поверхностно-инактивными (ПИВ). К ним относятся неорганические кислоты, основания и соли. Вещества, практически не изменяющие поверхностное натяжение воды, называются поверхностно-неактивными (ПНВ). К ним относятся глюкоза, сахароза и другие сахара. Наибольший интерес представляют вещества, понижающие поверхностное натяжение воды, их называют поверхностно-активными (ПАВ). Изменение поверхностного натяжения воды в зависимости от природы растворенного вещества представлено на рисунке 15.5.

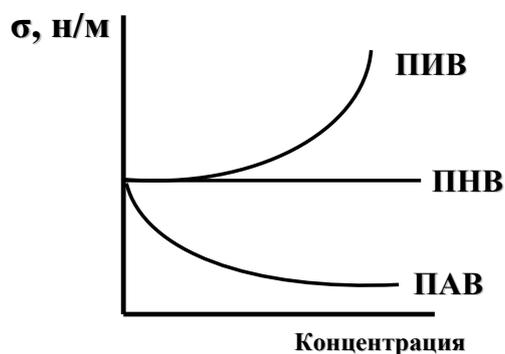


Рисунок 15.5 — Изотермы поверхностного натяжения

Особенностью строения поверхностно-активных веществ является дифильность и асимметричность их молекул. ПАВы состоят из неполярно-

го гидрофобного радикала и полярной гидрофильной группы, что можно схематически представить следующим образом:



В основе классификации ПАВ лежит их способность к диссоциации в водных растворах. Различают ПАВы-электролиты и ПАВы-неэлектролиты. ПАВы-электролиты, называемые также ионогенными ПАВ, в свою очередь, делятся на катионоактивные и анионоактивные. К катионоактивным ПАВ относятся соли и гидроксиды алкиламмония. Например, цетилтриметил аммоний бромид, используемый как антисептик, имеет следующую формулу $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$.

К анионоактивным ПАВ относятся соли карбоновых кислот (R-COOMe) и соли сульфокислот ($\text{R-SO}_3\text{Me}$).

К ПАВам-неэлектролитам, называемым также неионогенными ПАВ, относятся:

- карбоновые кислоты R-COOH ,
- сульфокислоты $\text{R-SO}_3\text{H}$,
- спирты R-OH ,
- тиолы R-SH ,
- амины R-NH_2 .

Поверхностно-активными являются многие биоактивные соединения. К ним относятся жиры, фосфолипиды и желчные кислоты.

В соответствии с правилом «подобное стремится к подобному», гидрофобные радикалы направлены в неполярную фазу (воздух), а гидрофильные группы — в полярную (вода). В результате ПАВы концентрируются на границе раздела двух фаз, что представлено на рисунке 15.6.

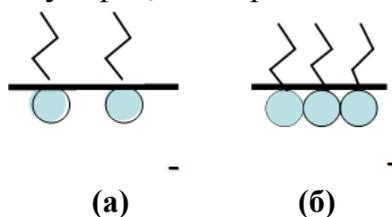


Рисунок 15.6 — Адсорбция ПАВ на границе жидкость-газ:

а — ненасыщенный монослой,

б — насыщенный монослой, называемый «частоколом Ленгмюра»

Поскольку молекулы ПАВ менее полярны, чем молекулы воды, силы поверхностного натяжения в поверхностном слое уменьшаются.

На рисунке 15.7 представлена изотерма адсорбции ПАВ, показывающая, что при невысоком содержании веществ в растворе адсорбция увеличивается с ростом их концентрации. При определенном содержании ПАВ кривая выходит на плато, то есть адсорбция перестает изменяться с ростом

концентрации. Такое состояние межфазной поверхности отвечает максимальной адсорбции (Γ_{\max}), соответствующей образованию насыщенному монослою ПАВ.

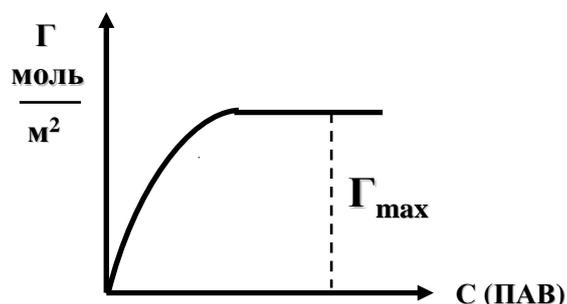


Рисунок 15.7 — Изотерма адсорбции ПАВ

Зная максимальную адсорбцию вещества (Γ_{\max}) можно рассчитать: (а) длину молекулы ПАВ (ℓ)

$$\ell = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho}$$

где ρ — плотность ПАВ, M — молярная масса ПАВ.

(б) площадь, занимаемую молекулой ПАВ на границе раздела фаз (s):

$$s = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

где N_A — число Авогадро.

Важнейшей характеристикой ПАВ является их поверхностная активность (g):

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

где $\Delta\sigma$ — уменьшение поверхностного натяжения жидкости при увеличении концентрации ПАВ на ΔC .

Правило Дюкло — Траубе (1888) позволяет сравнить поверхностную активность веществ, относящихся к одному гомологическому ряду. С увеличением длины гидрофобного радикала на группу $-CH_2-$ поверхностная активность ПАВ возрастает в 3–3,5 раза при одинаковой молярной концентрации. На рисунке 15.8 приведено семейство изотерм ПАВов - гомологов (спиртов, аминов, карбоновых кислот).

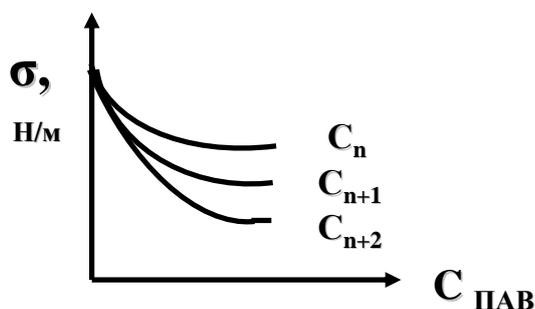


Рисунок 15.8 — Семейство изотерм поверхностного натяжения гомологов

Вышеназванная зависимость поверхностной активности ПАВ от длины гидрофобного радикала связана с их способностью адсорбироваться на границе жидкость/газ. С увеличением длины радикала увеличивается адсорбция ПАВ на межфазной поверхности (рисунок 15.9).

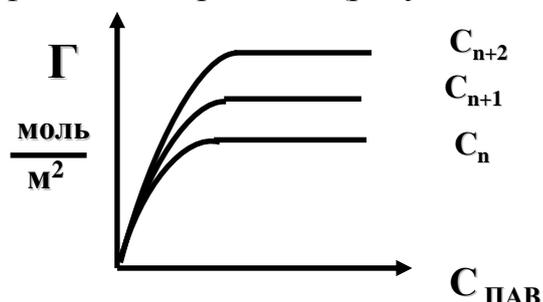


Рисунок 15.9 — Семейство изотерм адсорбции гомологов

Зависимость адсорбции ПАВ от их концентрации в растворе описывается уравнением Гиббса (1878):

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \times \frac{C_{\text{ПАВ}}}{RT},$$

где $-d\sigma/dc$ — поверхностная активность вещества;

$C_{\text{ПАВ}}$ — молярная концентрация раствора, моль/л.

Влияние концентрации ПАВ на поверхностное натяжение растворов описывается уравнением Шишковского (1909):

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + b \times c_{\text{ПАВ}}),$$

где a и b — параметры уравнения;

σ — поверхностное натяжение раствора, Н/м;

σ_0 — поверхностное натяжение растворителя, Н/м.

Для расчета адсорбции ПАВ можно использовать объединенное уравнение Гиббса — Шишковского:

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \times \frac{b \times c}{1 + b \times c}.$$

Примеры решения задач

Задача. Поверхностное натяжение (σ) водного раствора n -гептановой кислоты при 20 °С подчиняется уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 443,59 \ln(1 + 0,0195 \cdot C),$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистой воды, равное $71,96 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

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:

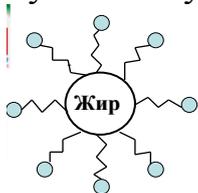
$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}.$$

Подставим численные значения в объединенное уравнение Гиббса — Шишковского:

$$\Gamma = \frac{443,59}{8,31 \cdot 293} \cdot \frac{0,0195 \cdot 0,0005}{1 + 0,0195 \cdot 0,0005} = 0,182 \cdot \frac{9,75 \cdot 10^{-6}}{1 + 9,75 \cdot 10^{-6}} = 0,182 \cdot 9,75 \cdot 10^{-6} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Ответ: адсорбция водного раствора *n*-гептановой кислоты при 20 °С составляет $1,77 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Поверхностно-активные вещества широко используются как моющие средства. Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности жировых пятен и других загрязнителей, образуя гидрофильную систему, хорошо растворимую в воде:



В хирургии ПАВы применяются как антисептики. Их обеззараживающее действие объясняют влиянием ПАВ на проницаемость клеточных мембран микроорганизмов, а также ингибирующим действием на ферментативные системы бактерий.

Современная медицина широко использует липосомы (греч. «липос» — жир, «сома» — тело), являющиеся надмолекулярными структурами, состоящими из бислоя фосфолипидов (рисунок 15.10).

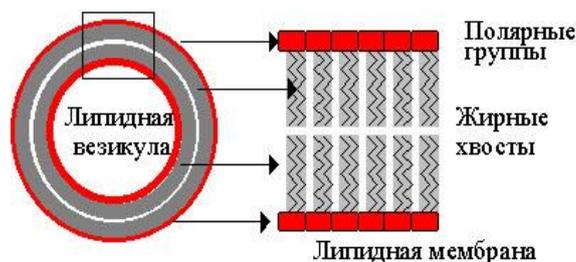


Рисунок 15.10 — Строение липосомы

Липосомы применяются для направленной доставки лекарственного препарата к пораженным органам и тканям. Они могут переносить широ-

кий круг фармакологически активных веществ, таких как противоопухолевые и противомикробные препараты, гормоны, ферменты и вакцины, при этом препарат не отравляет здоровые ткани человека. Как носители лекарств, наиболее широкое применение липосомы получили в онкологии и пульмонологии (лечение туберкулеза), т. е. в тех областях медицины, в которых используются наиболее токсичные лекарственные вещества.

15.3. 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 $\text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{м}^2/\text{г}$. Например, активная поверхность активированного угля составляет $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, а активная поверхность силикагеля равняется $465 \text{ м}^2/\text{г}$.

Классификация твердых адсорбентов основана на их химическом составе. Различают:

- угольные сорбенты (активированный уголь);
- алюмосиликаты — алюминиевые соли поликремневых кислот (каолин или белая глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$);
- цеолиты — алюмосиликаты с высоким содержанием натрия и кальция,
- силикагели — обезвоженный гель поликремневой кислоты $(\text{SiO}_2)_n$;
- оксиды и гидроксиды некоторых металлов (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$);
- пищевые волокна — целлюлоза, пектин и лигнин, являющиеся важным компонентом питания человека.

Пищевые волокна выполняют разнообразные функции в организме человека: активируют перистальтику кишечника, адсорбируют и выводят из организма токсичные вещества, способствуют росту бактерий, синтезирующих витамины группы В, связывают тяжелые металлы и радионуклиды в прочные хелатные комплексы.

По мнению диетологов, норма потребления пищевого волокна составляет 10–40 г/день. Содержание пищевого волокна в продуктах питания представлено в таблице 15.2.

Таблица 15.2 — Содержание пищевых волокон в продуктах питания

Продукт	Масса (г) пищевого волокна на 100 г продукта
Миндаль	5,1

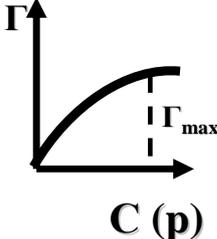
Яблоки	3,9
Кукуруза	3,9
Фасоль	2,2
Тыква	2,2
Капуста	1,4
Рис неочищенный	1,3

Адсорбции веществ на твердых адсорбентах бывает трех видов:

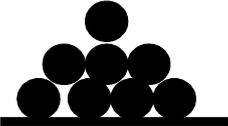
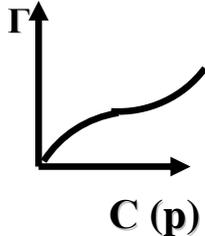
- молекулярная адсорбция;
- избирательная адсорбция электролитов из их растворов;
- ионообменная адсорбция.

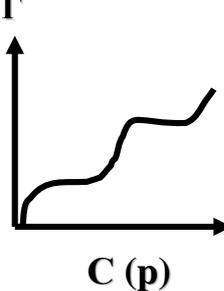
Молекулярной адсорбцией называют адсорбцию неэлектролитов и слабых электролитов из жидкой или газообразной фазы твердыми адсорбентами. Единой теории молекулярной адсорбции не существует, однако имеющиеся теории позволяют удовлетворительно описать адсорбционный процесс для конкретных случаев. Краткое описание трех теорий молекулярной адсорбции представлено в таблице 15.3.

Таблица 15.3 — Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)	<p>Неровности являются активными центрами поверхности. Один центр адсорбирует одну молекулу адсорбата.</p> 	 <p>Γ — концентрация адсорбата в растворе, p — парциальное давление адсорбата</p>	$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times c}{1 + K \times c}$ $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times p}{1 + K \times p}$ <p>где K — константа адсорбционного равновесия</p>

Окончание таблицы 15.3

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915)	<p>Поверхность однородна; ее силовое поле притягивает несколько слоев адсорбата</p> 		<p>—</p>

<p>Теория адсорбции БЭТ (1935–1940)</p>	 <p>Активный центр поверхности адсорбирует несколько молекул адсорбата</p>		<p>—</p>
-----------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	----------

Примеры решения задач

Задача. Максимальная адсорбция холестерина на активированном угле составляет 0,7 мкг/г. Рассчитайте массу холестерина, адсорбирующегося из плазмы крови на 1 грамме угля. Содержание холестерина в плазме равно 4,8 мкг/л. Молярная масса холестерина составляет 386 г/моль. Константа адсорбции холестерина равна 680 мкг/л.

Решение:

Адсорбция холестерина рассчитывается по уравнению изотермы Ленгмюра:

$$\Gamma = 0,7 \cdot \frac{680 \cdot 4,8}{1 + 680 \cdot 4,8} = 0,70 \cdot \text{мкг} / \text{г} \cdot$$

Масса адсорбированного холестерина равна:

$$m = \Gamma \cdot M = 0,7 \cdot 386 = 270 \text{ мкг или } 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

Ответ: $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ г}$

Для вычисления молекулярной адсорбции используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\begin{aligned} \varkappa &= kc^{1/n} \\ \varkappa &= kp^{1/n}, \end{aligned}$$

где \varkappa — масса адсорбата на 1 грамме адсорбента, г;

p — равновесное давление в газовой фазе, кПа;

c — равновесная концентрация в жидкой фазе, моль/л;

k — константа Фрейндлиха;

n — параметр уравнения.

Определение параметров уравнения Фрейндлиха выполняют графическим способом. Построив график в логарифмических координатах $\lg k$ от $\lg c$, находят логарифм константы Фрейндлиха как отрезок, отсекаемый на оси ординат. Тангенс угла наклона соответствует величине $1/n$ (рисунок 15.11).

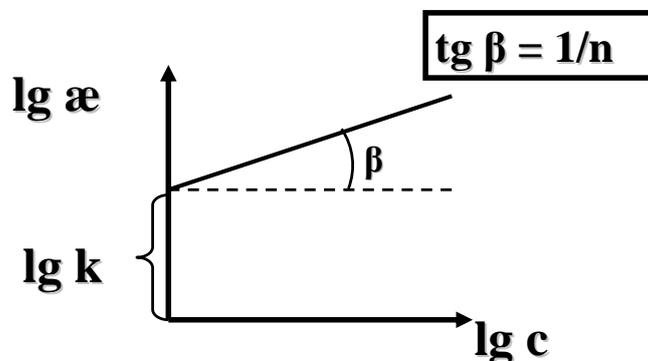
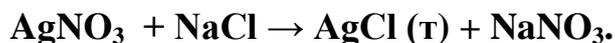


Рисунок 15.11 — Определение параметров уравнения Фрейндлиха

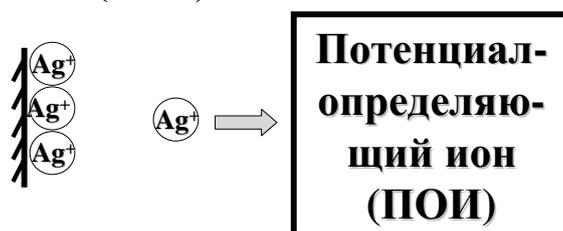
Избирательная адсорбция электролитов описывается правилами Панета — Фаянса.

Правило 1. На твердой поверхности адсорбента адсорбируются преимущественно те ионы, которые входят в ее состав. Такую адсорбцию можно рассматривать как достраивание кристаллической решетки адсорбента.

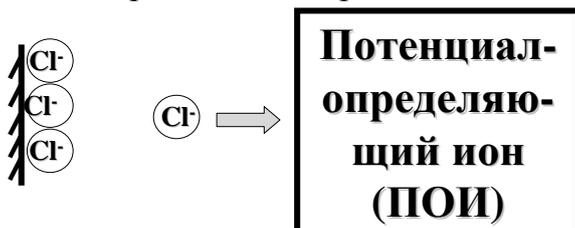
Рассмотрим адсорбцию ионов на поверхности осажденного серебра (I) хлорида, получаемого в результате реакции ионного обмена



На поверхности осадка AgCl могут адсорбироваться как катионы серебра Ag^+ , так и анионы хлора Cl^- . Если в избытке находятся ионы серебра, то именно они адсорбируются на твердой поверхности. В результате поверхность приобретает положительный электрический заряд. Ионы, достраивающие кристаллическую решетку адсорбента, называют **потенциалопределяющими ионами (ПОИ)**.

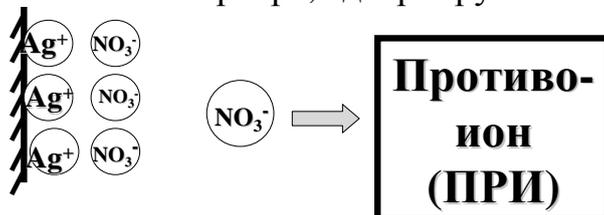


Если в избытке присутствуют ионы хлора, то именно они адсорбируются на поверхности раздела, придавая ей отрицательный электрический заряд:

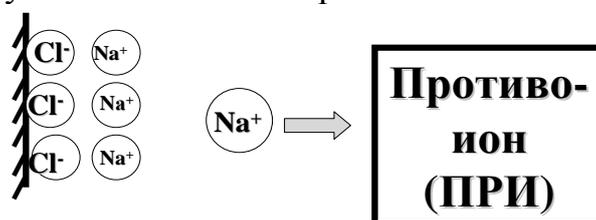


Правило 2. На заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака. Они называются **противоионами (ПРИ)**. В результате адсорбции ПРИ на поверхности раздела формируется двойной электрический слой.

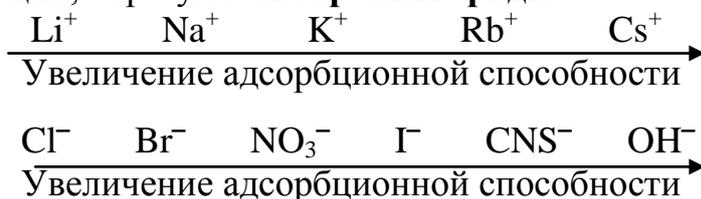
Например, на положительно заряженной поверхности серебра (I) хлорида, создаваемой катионами серебра, адсорбируются нитрат-ионы NO_3^- :



Наоборот, на отрицательно заряженной поверхности, создаваемой анионами хлора, адсорбируются катионы натрия Na^+ :



Способность ионов адсорбироваться на твердых поверхностях зависит от заряда ионов и их радиусов. С увеличением зарядов ионов и ростом их радиусов увеличивается способность ионов адсорбироваться на твердых поверхностях. Ионы, имеющие одинаковый заряд, но различную способность к адсорбции, 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.

Катиониты содержат подвижные катионы водорода H^+ или катионы металлов. К ним относятся алюмосиликаты, цеолиты, силикагели, целлюлоза и другие сорбенты. Механизм действия катионитов можно представить схемой:



где R — органическая полимерная основа ионита.

Аниониты содержат подвижные гидроксид-ионы OH^- . К ним относятся основания $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и некоторые другие сорбенты. Механизм действия анионитов можно представить схемой:



Иониты используются для обессоливания морской воды, а также для очистки сточных вод и фармакологических препаратов. В медицине они применяются для консервации крови, для беззондового определения кислотности желудочного сока, для детоксикации при отравлениях электролитами. Кроме того, аниониты используются как антацидные препараты, а катиониты применяются для лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности.

К ионному обмену способны ткани растений и животных. Карбоксильные и фосфатные группы обуславливают анионообменные свойства, аминогруппы — катионообменные свойства.

В современной медицине для коррекции патологических состояний широко применяется **адсорбционная терапия** — клинический способ очистки организма от токсинов и других вредных веществ. Твердые сорбенты применяются для проведения: гемо-, лимфо- и плазмо-сорбции, а также энтеросорбции.

Гемо-, лимфо- и плазмсорбция — это методы очистки крови и других биологических жидкостей от токсинов путем их пропускания через колонки с активированным углем и другими сорбентами. Важной проблемой гемосорбции является создание сорбентов, совместимых с кровью, что основано на модификации белками и антикоагулянтами чужеродной для организма поверхности. Гемосорбция показана при острых отравлениях барбитуратами, седативными средствами, фосфорорганическими соединениями и некоторыми алкалоидами.

Энтеросорбция — это метод лечения, основанный на связывании и выведении из ЖКТ токсичных веществ и аллергенов. Энтеросорбенты — это лекарственные препараты различной природы, осуществляющие связывание токсинов в ЖКТ путем адсорбции, ионного обмена и комплексообразования. Важность методов адсорбционной терапии прекрасно описывается их определением, данным профессором Ю. М. Лопухиным, внесшим большой вклад в развитие гемосорбции: «Будущее не за вводящей, а за выводящей медициной».

15.4. Хроматографические методы анализа

В современной медицине широко применяется **хроматография** — это физико-химический метод разделения веществ, основанный на их распределении между двумя не смешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая — подвижной. Неподвижная фаза представляет собой поверхностно-активное твердое тело или жидкость, закрепленную на поверхности инертного твердого носителя. Подвижная фаза — это газ или жидкость, которые проходят через слой неподвижной фазы. Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частично адсорбируется, а адсорбированное вещество контактиру-

ет со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется. Таким образом, хроматография — это процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Хроматографический метод анализа (от греческого «хроматос» — цвет) разработан русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г. Цвет установил, что зеленый пигмент растений хлорофилл состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании ее эфиром, он получил несколько окрашенных зон, что свидетельствовало о наличии в экстракте нескольких веществ.

Развитие хроматографических методов анализа началось в 30-е годы, когда возникла потребность в новом методе разделения и очистки веществ, разлагающихся при нагревании.

Хроматографические методы анализа классифицируются либо по агрегатному состоянию фаз, либо по доминирующему механизму взаимодействия фаз (таблица 16.4).

Таблица 15.4 — Классификация по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография (ГАХ)	Жидкостно-адсорбционная хроматография (ЖАХ)
Жидкая	Распределительная газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)	Распределительная жидкостно-жидкостная хроматография (ЖЖХ)

Классификация хроматографических методов по доминирующему механизму

1. Адсорбционная хроматография — это процесс разделения, основанный на различной способности веществ анализируемой смеси адсорбироваться на твердом адсорбенте. Подвижной фазой служит жидкость или газ.

2. Распределительная хроматография — это процесс разделения компонентов смеси основанный на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся жидкостях.

3. Ионообменная хроматография — это процесс, основанный на обратимом обмене ионов между раствором и ионообменником.

4. Гель-хроматография — это хроматографический метод, в котором неподвижной фазой является малоактивный материал (гель), способный удерживать молекулы вещества определенных размеров и форм, и разделять их по способности проникать в поры геля.

5. Аффинная (биоспецифическая) хроматография основана на свойстве высокомолекулярных соединений и других биологически активных со-

единений узнавать" в любой смеси "свои" строго определенные вещества и взаимодействовать с ними. Так фермент "узнает" свой субстрат, антиген "узнает" антитело, гормон — "свой" рецептор.

Хроматографию широко применяют в медико-биологических исследованиях. Например, хроматографические методы используются для анализа крови на присутствие алкоголя, наркотиков и проведения допинг-контроля. Хроматографическое исследование состава липидов крови привело к пониманию проблемы атеросклероза. Указанные методы позволяют изучать возбудителей инфекционных заболеваний или гнойно-воспалительных процессов.

В настоящее время в ведущих лабораториях изучают метаболические профили биосред: крови, мочи, слюны, выдыхаемого воздуха. В одном анализе определяют несколько сотен компонентов. Профили несут в себе информацию о том, какие лекарства получал человек, и какие заболевания он перенес.

Учебно-исследовательская работа № 14 Физико-химия поверхностных явлений

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 посередине 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 1 показана схема простейшего сталагмометра.



Рисунок 1 — 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, ограниченного 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 1.

Таблица 1 — 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 зависимости поверхностного натяжения (σ) от числа атомов углерода в молекулах спиртов (рисунок 2).

На основании полученных данных сделайте вывод о влиянии длины гидрофобного радикала на поверхностную активность спиртов.

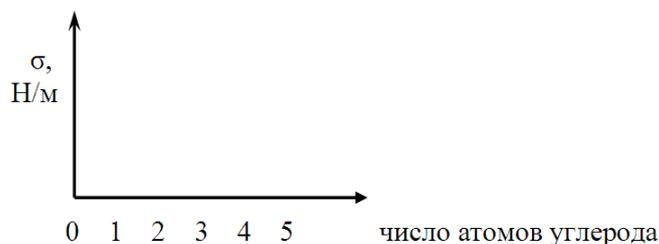


Рисунок 2 — Зависимость поверхностного натяжения (σ) от длины углеродной цепи

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 2.

Таблица 2 — 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 зависимости поверхностного натяжения (σ) от концентрации амилового спирта (рисунок 3).

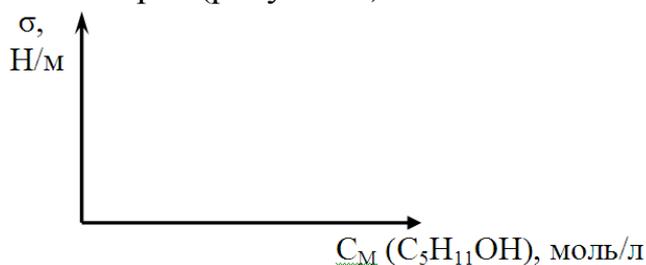


Рисунок 3 — Зависимость поверхностного натяжения (σ) от концентрации C_M амилового спирта

Сделайте вывод на основании полученных данных.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении.
2. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ. Понятие о ПАВ. Уравнение Гиббса — Шишковского. Правило Дюкло — Траубе.
3. Адсорбция на твердых адсорбентах. Влияние температуры на смещение адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Теории молекулярной адсорбции. Уравнение Фрейндлиха.
4. Адсорбция электролитов на твердых адсорбентах: избирательная и ионообменная адсорбция. Правило Панета — Фаянса.
5. Применение адсорбентов в медицине. Энтеросорбенты. Гемо-, плазмо- и лимфосорбция.
6. Хроматография. Роль хроматографии в медико-биологических исследованиях.

Задачи для самостоятельного решения

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: 121 л .

Задача 3. Поверхностное натяжение σ водного раствора масляной кислоты при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$.

Вычислите адсорбцию масляной кислоты из ее раствора с молярной концентрацией $0,01 \text{ М}$.

Ответ: $2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

Задача 4. Молярная концентрация пальмитиновой кислоты равна $0,25 \text{ ммоль/л}$. Поверхностное натяжение данного раствора и воды составляют соответственно $45 \cdot 10^{-3}$ и $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Чему равна адсорбция пальмитиновой кислоты на границе раздела жидкость-газ при температуре $10 \text{ }^\circ\text{C}$?

Ответ: $8,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

Задача 5. Адсорбция вещества на твердом адсорбенте составляет $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$. Сколько граммов адсорбента необходимо добавить к 65 мл раствора, чтобы понизить концентрацию вещества от $0,44$ до $0,35 \text{ моль/л}$?

Ответ: $3,25 \text{ г}$.

Задача 6. На поверхности воды 0,0001 г стеариновой кислоты образует мономолекулярный слой площадью 470 см² ($\rho_{\text{стеариновой к-ты}} = 0,85$ г/мл). Определить площадь, занимаемую одной молекулой кислоты и длину молекулы ПАВ ($M_{\text{ст. к-ты}} = 284$ г/моль).

Ответ: $2,2 \times 10^{-15}$ см²;
 $2,5 \times 10^{-7}$ см.

Задача 7. Адсорбция красителя на активированном древесном угле может быть описана уравнением Фрейндлиха: $x = 1,903 c^{0,7}$.

Было решено удалить в один прием 90 % красителя из 50 л раствора, содержащего 0,04 г красителя на 1 л раствора. Рассчитать массу древесного угля, необходимую для удаления красителя.

Ответ: 9 г.

ГЛАВА 16 ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Изучив содержание главы 16, студенты должны:

знать:

- классификацию дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз, размеру частиц дисперсной фазы и наличию взаимодействий между частицами;
- свойства коллоидно-дисперсных систем;
- строение мицелл лиофобных золей;
- теоретические основы устойчивости и коагуляции лиофобных золей;

уметь:

- составлять формулы мицелл лиофобных золей;
- сравнивать устойчивость коллоидных растворов;

владеть:

- навыками получения дисперсных систем;
- методами коагуляции золей под воздействием электролитов.

16.1. Дисперсные системы и их классификация

Коллоидная химия — это химия дисперсных систем.

Дисперсными системами называются микрогетерогенные системы, в которых микроскопические частицы дисперсной фазы равномерно распределены в дисперсионной среде (рисунок 16.1).

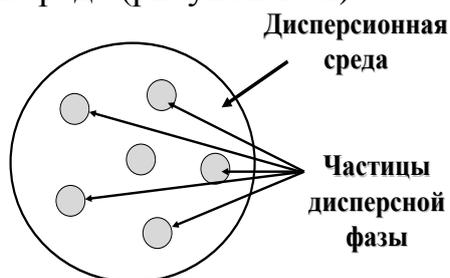


Рисунок 16.1 — Модель дисперсной системы

Коллоидные системы по **степени дисперсности** подразделяются на:

- коллоидно-дисперсные ($10^{-9} < \alpha < 10^{-7}$ м);
- грубо-дисперсные ($10^{-7} < \alpha < 10^{-5}$ м),

где α — диаметр частицы дисперсной фазы, м.

По **степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды** различают лиофильные и лиофобные дисперсные системы.

Под их взаимодействием понимают образование сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы.

Лиофильными являются системы, в которых сильно выражен эффект сольватации (растворы ВМС и ПАВ). Они устойчивы; их образование протекает самопроизвольно.

Лиофобными 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:

- **свободнодисперсные системы** — это системы, в которых частицы не связаны между собой и свободно перемещаются (аэрозоли и лиозоли);

- **связнодисперсные системы** — это системы, в которых частицы связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Как следствие, движение частиц в таких системах затруднено (гели, студни).

Классификация дисперсных систем по **агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды** приведена в таблице 16.1.

Таблица 16.1 — Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип системы	Примеры
Газ	Ж	Ж/Г	Туманы, облака, аэрозоли жидких лекарственных препаратов
Аэрозоли	Т	Т/Г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Жидкость	Г	Г/Ж	Жидкие пены
	Ж	Ж/Ж	Эмульсии: молоко, лекарственные эмульсии, кремы
Лиозоли	Т	Т/Ж	Коллоидные растворы (золи), суспензии
Твердое тело	Г	Г/Т	Твердые пены: хлеб, пемза, активированный уголь
	Ж	Ж/Т	Жемчуг, опал
Солидозоли	Т	Т/Т	Цветные стекла, минералы, сплавы

Согласно современным представлениям, любое твердое тело — это высокодисперсная система, так как размеры дефектов кристаллических решеток соответствуют размерам коллоидных частиц.

16.2. Методы получения и очистки коллоидных растворов

Для получения коллоидных растворов (золей) используют два основных метода: метод диспергирования и метод конденсации.

Метод диспергирования — это дробление крупных частиц до коллоидной степени дисперсности. Диспергирование можно осуществлять:

- механическим дроблением (шаровые, коллоидные мельницы);
- электрическим распылением в вольтовой дуге (получение золей золота, серебра, платины и других металлов);
- действием ультразвука.

Особым способом диспергирования является **метод пептизации** — дробление свежеприготовленных осадков на отдельные коллоидные частицы при добавлении небольшого количества электролита-пептизатора в раствор.

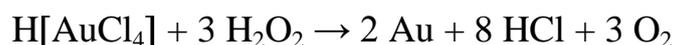
Различают адсорбционную и химическую пептизацию. При адсорбционной пептизации ионы электролита-пептизатора адсорбируются на поверхности частиц осадка, сообщая им одноименный электрический заряд и способствуя переходу во взвешенное состояние. При химической пептизации электролит-пептизатор образуется в результате химической реакции, протекающей в растворе.

Пептизация имеет большое биологическое значение. Например, рассасывание атеросклеротических бляшек, почечных и печеночных камней происходит под воздействием лекарственных препаратов, являющихся пептизаторами.

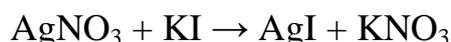
Метод конденсации — это соединение атомов, молекул или ионов в агрегаты коллоидной степени дисперсности. Конденсационные методы получения дисперсных систем делятся на химические и физические.

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:



Кроме того, многие золи образуются как продукты гидролиза солей:



Получение дисперсных систем методом **физической конденсации** выполняют путем замены растворителя. Сущность метода заключается в

том, что в истинный раствор вещества добавляют жидкость, в которой растворенное вещество практически не растворимо. Примером физической конденсации является получение золя серы путем добавления воды к насыщенному раствору серы в этиловом спирте при температуре близкой к температуре кипения спирта. В результате чего спирт испаряется и образуется коллоидный раствор серы в воде.

Кроме того, методом физической конденсации получают дисперсные системы путем понижения температуры или повышения давления паров и газов. 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:

- диализ и электродиализ;
- ультрафильтрация.

При помощи **диализа** и **электродиализа** происходит очистка золь от загрязняющих их электролитов. Диализ основан на применении мембран, задерживающих крупные коллоидные частицы и пропускающих ионы и молекулы низкомолекулярных веществ. На рисунке 16.2 приведена схема простейшего диализатора.

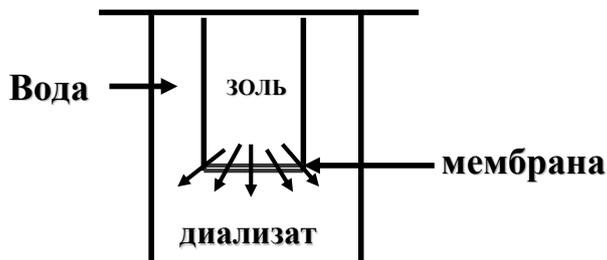


Рисунок 16.2 — Простейший диализатор

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 (рисунок 16.3).

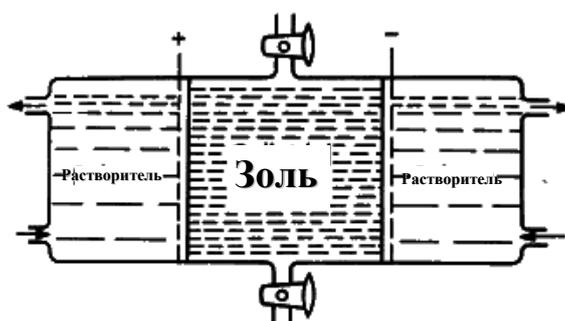


Рисунок 16.3 — Простейший электродиализатор

Ультрафильтрация — это отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды, осуществляемое путем продавливания золя через плотные фильтры, непроницаемые для частиц дисперсной фазы. Фильтрацию обычно проводят под давлением или в вакууме. Применяя мембраны с определенной степенью пористости, можно не только разделять коллоидные частицы, но и определять 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 (рисунок 16.4). 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.

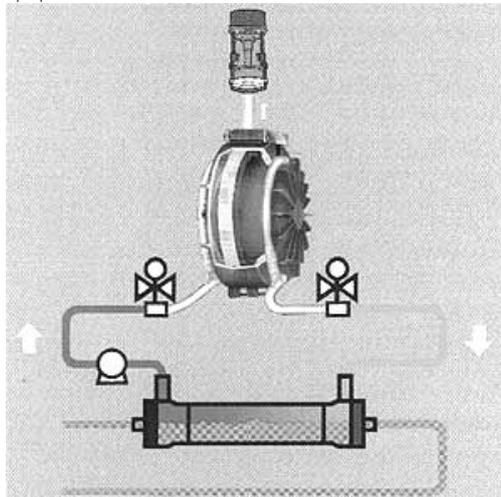


Рисунок 16.4 — Прибор «Искусственная почка»

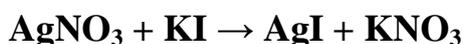
16.3. Строение мицелл лиофобных зелей

Согласно мицеллярной теории, золь состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости. **Мицелла** — это твердая электронейтральная частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем ионов электролита стабилизатора. **Интермицеллярная жидкость** — это дисперсионная среда, разделяющая мицеллы.

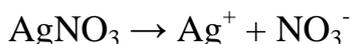
Основу мицеллы составляют микрокристаллы трудно-растворимого вещества коллоидной степени дисперсности. Их называют **агрегатами**.

Рост агрегата происходит очень быстро и замедляется только тогда, когда начинается адсорбция ионов на его поверхности. В результате избирательной адсорбции в соответствии с первым правилом Панета-Фаянса на поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита-стабилизатора. Они являются потенциал-определяющими ионами (ПОИ). Агрегат, окруженный слоем ПОИ составляют **ядро** мицеллы. Согласно второго правила Панета-Фаянса на поверхности ядра адсорбируются противоионы, образуя вместе с ПОИ **адсорбционный слой** мицеллы. В результате адсорбционных процессов формируется **коллоидная частица (гранула)**, несущая электрический заряд. Противоионы, не вошедшие в состав адсорбционного слоя, концентрируются вокруг гранулы, образуя **диффузный слой**. В результате вышеописанных процессов формируется мицелла.

Пример 1. Рассмотрим строение мицеллы золя AgI , образующегося в результате реакции:



Если в избытке находится AgNO_3 , то именно он является стабилизатором т. к. сообщает устойчивость коллоидным частицам. Из его ионов формируется двойной электрический слой вокруг агрегата:



Строение мицеллы золя серебро иодида может быть представлено следующей формулой:



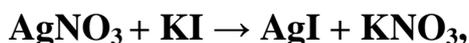
ПОИ — потенциалопределяющие ионы, адсорбирующиеся на поверхности агрегата;

ПРИ — противоионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра; они входят как в состав адсорбционного, так и в состав диффузного слоя.

Коллоидная частица (гранула) — это часть мицеллы, состоящая из агрегата и адсорбционного слоя. Заряд гранулы рассчитывают как алгебраическую сумму ионов, входящих в ее состав:

$$+n - 1(n-x) = +n - n + x = +x$$

Пример 2. Рассмотрим строение мицеллы золя AgI , образующегося в результате реакции:



протекающей при избытке KI. В данном случае электролитом-стабилизатором является KI, диссоциирующий на ионы по уравнению:



Из ионов K^+ и I^- формируется двойной электрический слой вокруг агрегата. Строение полученной мицеллы описывается формулой:



Заряд коллоидной частицы равен: $-n + 1(n-x) = -n + n - x = -x$.

Образование двойного электрического слоя (ДЭС) приводит к тому, что на поверхности раздела адсорбционного и диффузного слоя появляется электрический потенциал, называемый **электрокинетическим (дзета) потенциалом** (ξ). ξ -Потенциал служит мерой устойчивости коллоидных частиц, а так же мерой размеров межклеточных пространств *in vivo*.

16.4. Физические свойства золей

Физические свойства коллоидных растворов подразделяются на молекулярно-кинетические, электрокинетические и оптические свойства.

К важнейшим **молекулярно-кинетическим свойствам** относятся броуновское движение, диффузия и седиментация.

Броуновское движение — это хаотическое движение частиц дисперсной фазы под воздействием ударов молекул дисперсионной среды (рисунок 16.5).

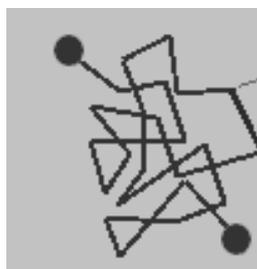


Рисунок 16.5 — Траектория броуновского движения коллоидной частицы

Диффузия — это самопроизвольный процесс выравнивания концентраций частиц по всему объему раствора в результате броуновского движения. Характеристикой диффузии является ее коэффициент D , зависящий от размеров частиц (r) и вязкости среды (η):

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

Седиментация — это оседание частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести. Седиментации противостоит броуновское движение, что приводит к установлению седиментационного равновесия. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным увеличением концентрации дисперсной фазы от верхних слоев к нижним (рисунок 16.6).

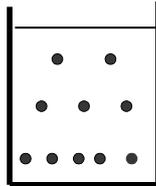


Рисунок 16.6 — Распределение частиц дисперсной фазы в золе

Определение скорости оседания положено в основу седиментационного анализа. Он широко используется для качественной оценки состояния эритроцитов. Определение скорости оседания эритроцитов СОЭ — важный диагностический тест.

Электрокинетическими явлениями называются процессы, протекающие в золях под воздействием внешнего электрического поля. К важнейшим электрокинетическим явлениям относятся электрофорез и электроосмос.

Электрофорез (электро... и греч. phoresis — несение) — это направленное движение коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля относительно неподвижной дисперсионной среды. Электрофорез был открыт Ф. Рейсом в 1807. Скорость движения частиц к электродам (u) связана с напряжённостью электрического поля (E) уравнением Смолуховского:

$$u = \xi \frac{\epsilon E}{k\pi\eta}$$

Электрофорез широко применяется в медицине и биологии, т.к. коллоидные частицы белков, бактерии и вирусы несут заряд и способны двигаться в электрическом поле к катоду или аноду с определенной скоростью. Метод электрофореза применяется для диагностики и контроля за ходом заболевания. Так, в электрофореграммах белков сыворотки крови при различных патологических состояниях наблюдается резкие изменения, специфичные для каждого заболевания.

Электрофорез клеточных частиц представляет особый интерес для гематологии и иммунологии. Все клетки позвоночных животных имеют отрицательный заряд. Каждый тип клеток характеризуется вполне определенным значением электрокинетического потенциала. В 50-х годах 20 века было обнаружено различие ξ - потенциала опухолевых клеток в зависимости от штамма и возраста клетки. Электрофорез клеток нашел применение для оценки клеточного иммунитета у онкологических больных.

Электрофорез используется для введения лекарственных препаратов, что имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными способами их введения:

- лекарственное вещество поступает в виде ионов, что повышает его фармакологическую активность;
- образование «кожного депо» увеличивает продолжительность действия лекарственного средства;
- высокая концентрация лекарственного вещества создается непосредственно в патологическом очаге;
- не раздражается слизистая оболочка желудочно-кишечного тракта;
- обеспечивается возможность одновременного введения нескольких (с разных полюсов) лекарственных веществ.

Электроосмос — это движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы через полупроницаемую мембрану во внешнем электрическом поле. В медицине электроосмос применяется для очистки лечебных сывороток.

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены тем, что размеры коллоидных частиц сопоставимы с длиной волны видимого света. Это приводит к рассеянию света, проходящего через золь (рисунок 16.7).

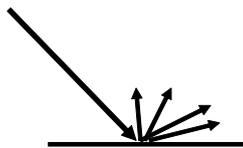


Рисунок 16.7 — Рассеяние света, проходящего через золь

Если луч света направить на коллоидный раствор сбоку, то его путь будет обнаруживаться на темном фоне в виде светящегося конуса, называемого конусом Тиндаля (рисунок 16.8).

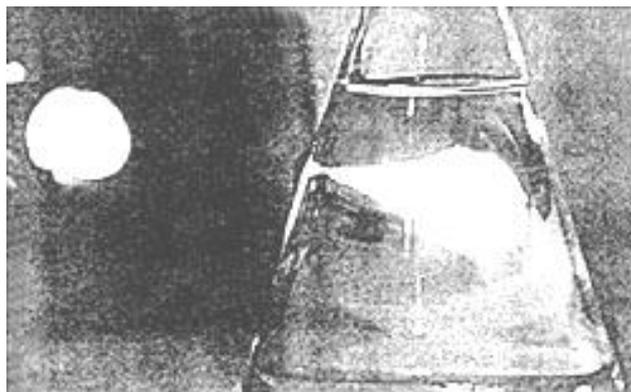


Рисунок 16.8 — Конус Тиндаля

Короткие волны (синяя и фиолетовая часть спектра) рассеиваются сильнее, чем длинные (желто-красная часть спектра). Этим объясняется голубой цвет неба.

Основанные на эффекте Тиндаля методы определения размера и концентрации коллоидных частиц (ультрамикроскопия и нефелометрия) широко применяются в научных исследованиях и промышленной практике.

16.5. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и свойств. Различают два вида коллоидной устойчивости:

- кинетическую (седиментационную);
- агрегативную.

Причиной **кинетической устойчивости** является броуновское движение, которое противодействует оседанию частиц под действием силы тяжести.

Агрегативная устойчивость золей обусловлена наличием двойного электрического слоя коллоидных частиц, препятствующий их слипанию при столкновении. Другими словами, наличие одноименных зарядов 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 коллоидных частиц. С точки зрения термодинамика, 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 гидрофобных золей вызывают ионы, заряд

которых противоположен заряду гранулы. Коагулирующая способность ионов тем больше, чем выше заряд иона-коагулятора.

Б. Дерягин и Л. Ландау показали, что порог коагуляции золя обратно пропорционален заряду иона-коагулятора, возведенному в шестую степень:

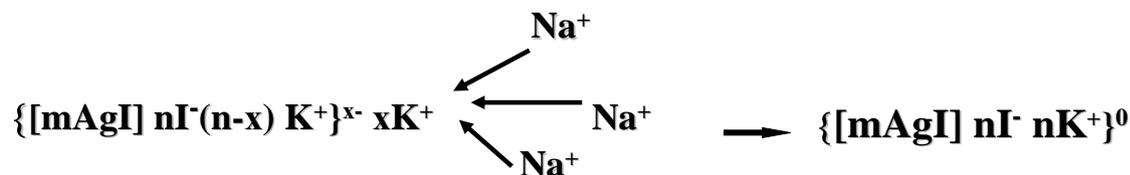
$$\gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 730 : 11 : 1$$

где γ_I , γ_{II} и γ_{III} — пороги коагуляции золя, вызванной одно-, двух- и трехзарядными ионами — коагуляторами.

Правило Шульце — Гарди носит приблизительный характер, так как не учитывает влияние ионных радиусов на коагулирующую способность ионов.

Единой теории коагуляции золью электролитами не существует. Чаще всего коагулирующее действие электролитов объясняют уменьшением заряда коллоидных частиц в результате сжатия диффузного слоя.

Сжатие диффузного слоя под воздействием ионов-коагуляторов Na^+ можно представить следующей схемой:



Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени (рисунок 16.9).



Рисунок 16.9 — Кинетическая кривая коагуляции

Отрезок ОА описывает период скрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А начинается явная коагуляция, которая соответствует уменьшению ξ -потенциала коллоидных частиц до 30 мВ.

На участке БВ скорость коагуляции достигает максимального значения; этот отрезок кинетической кривой соответствует периоду быстрой коагуляции (ξ -потенциал равен нулю).

При коагуляции золью смесью электролитов можно наблюдать:

- **явление аддитивности** — суммирование коагулирующего действия ионов;
- **явление антагонизма** — ослабление коагулирующего действия одного иона в присутствии другого;
- **явление синергизма** — усиление коагулирующего действия одного иона в присутствии другого.

При введении лекарственных смесей электролитов необходимо проверить не являются ли ионы синергистами. В противном случае препарат может инициировать вредный для организма коагуляционный процесс.

При введении в организм электролита, надо учитывать не только его концентрацию, но и заряд ионов. Так, физиологический раствор NaCl нельзя заменить изотоничным раствором $MgCl_2$, т.к. Mg^{2+} обладает высоким коагулирующим действием. Решение многих проблем в медицине (протезирование кровеносных сосудов и клапанов сердца) связано с проблемой коагуляции крови.

Коагуляция может происходить при смешении зольей с различными знаками заряда их частиц (**взаимная коагуляция**). Такой тип коагуляции применяется в санитарно-гигиенической практике при очистке воды от взвешенных коллоидных частиц.

Учебно-исследовательская работа № 15 **Получение и коагуляция дисперсных систем**

Лабораторная работа № 1

Получение коллоидных растворов железа (III) гидроксида и берлинской лазури

Опыт 1. Получение золью $Fe(OH)_3$ 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 складчатый фильтр. Золь должен быть прозрачным в проходящем свете.

Опыт 2. Получение золью 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)). 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

Опыт 1. Определение порога коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

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 1. Растворы электролитов отмеряйте аналитической пипеткой.

Таблица 1 — 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.

В таблице 1 отметьте 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:

$$\gamma = C_M \cdot V \cdot 100 \text{ ммоль/л}$$

Опыт. Определение порога коагуляции золя $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Методика для определения порогов коагуляции золя берлинской лазури точно такая же (таблица 2). Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл исходного раствора берлинской лазури. Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирки.

Таблица 2 — 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 M)	K^+							
2	CaCl ₂ (0,03 M)	Ca^{2+}							
3	AlCl ₃ (0,003 M)	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.

В таблице 2 отметьте коагуляцию знаком «+», а отсутствие коагуляции знаком «-» и рассчитайте пороги коагуляции золя, используя вышеприведенное уравнение.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите уравнения реакций получения золь $Fe(OH)_3$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.
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 железно (III) гидроксида и берлинской лазури?
5. Какие ионы электролита-коагулятора должны оказать коагулирующее действие на золи $Fe(OH)_3$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$?

6. Рассчитайте порог коагуляции золь Fe(OH)₃ и Fe₄[Fe(CN)₆]₃ для каждого электролита-коагулятора.

7. Сделайте вывод о коагулирующей способности использованных вами электролитов.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Характеристика коллоидных систем; их отличие от суспензий и истинных растворов.

2. Методы получения и очистки коллоидных растворов.

3. Электрокинетические явления. Электрофорез, электроосмос. Применение электрофореза в биологических и медицинских исследованиях.

4. Строение коллоидных частиц лиофобных золь.

5. Устойчивость и коагуляция лиофобных золь. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов. Кинетика коагуляции. Порог коагуляции. Правило Шульце — Гарди.

Упражнения для самостоятельного выполнения

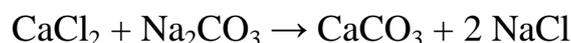
Упражнение 1. Какие ионы электролитов Na₂SO₄ и K₃[Fe(CN)₆] являются коагулирующими для золя железа (III) гидроксида, полученного гидролизом железа (III) хлорида?

Упражнение 2. Укажите, какой из электролитов, Ba(NO₃)₂ или Na₂SO₄, следует взять в избытке, чтобы получить золь барий сульфата с положительно заряженными гранулами.

Упражнение 3. Укажите, какой из электролитов будет иметь наименьший порог коагуляции по отношению к золю Fe(OH)₃ с положительно заряженными гранулами: KNO₃, MgSO₄, AlCl₃, K₃PO₄.

Упражнение 4. Коагуляция 10 мл золя железа (III) гидроксида началась при добавлении к нему 2 мл раствора Na₂SO₄ с молярной концентрацией 0,0025 моль/л. Вычислите порог коагуляции этого электролита.

Упражнение 5. Запишите формулы мицелл золь, полученных реакцией обмена:



а) при избытке CaCl₂;

б) при избытке Na₂CO₃.

Упражнение 6. Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя As₂S₃, полученного по нижеприведенному уравнению реакции при небольшом избытке H₂S:



Упражнение 7. Золь AgBr получен смешиванием 25 мл 0,008 н. раствора KBr и 18 мл 0,0096 н. раствора AgNO₃. Определите знак заряда частиц и напишите схему строения мицеллы золя. Назовите составные части мицеллы.

ГЛАВА 17

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

Изучив содержание главы 18, студенты должны:

знать:

- общие понятия о высокомолекулярных соединениях (ВМС);
- методы получения ВМС;
- теоретические основы набухания и растворения ВМС;
- понятие об изоэлектрическом состоянии и изоэлектрической точке (ИЭТ) белков;

уметь:

- определять, в какой форме (катионной или анионной) находится белок, помещенный в раствор с определенной кислотностью;
- прогнозировать оптимальные значения рН растворов, используемых при электрофоретическом разделении белков на фракции;

владеть:

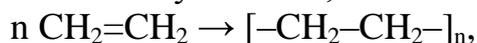
- методами экспериментального определения ИЭТ полиамфолитов.

17.1. Общая характеристика ВМС

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют вещества, имеющие 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.

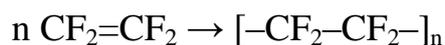
Реакции полимеризации

1) Получение полиэтилена, применяемого в медицине для изготовления пленок, трубок, флаконов и бутылочек, описывается уравнением:



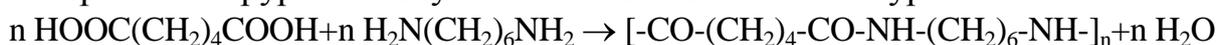
где n — это степень полимеризации.

2) Получение тефлона, применяемого в медицине для изготовления протезов сердечного клапана и кровеносных сосудов, протекает в соответствии с уравнением:



Реакции поликонденсации

Найлон — продукт поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином используется для получения искусственных волокон и шовного материала в хирургии. Получение найлона описывается уравнением:



В основе классификации ВМС лежат различные признаки.

По конфигурации цепи различают:

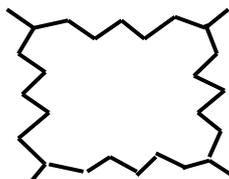
линейные ВМС (желатин, натуральный каучук),



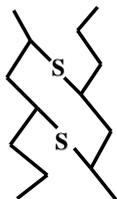
разветвленные ВМС (крахмал, гликоген),



пространственные ВМС (фенолформальдегидные смолы),



сшитые (резина)



По элементному составу ВМС делятся на:

— гомоцепные ВМС, полимерные цепи которых состоят только из атомов углерода; они являются продуктами реакций полимеризации (например, тефлон);

— гетероцепные ВМС, содержащие в цепи не только углерод, но и гетероатомы (N, S и другие); их получают реакцией поликонденсации (например, нейлон).

По значению молярной массы ВМС бывают:

— монодисперсными, состоящими из молекул, имеющих одинаковую молярную массу (например, гемоглобин и некоторые другие белки);

— полидисперсными, состоящими из молекул различной молярной массы (например, ДНК, фибриллярные белки, каучуки). Для них рассчитывается среднеарифметическая молярная масса:

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}$$

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.

Высокомолекулярные соединения обладают рядом **специфических свойств**, среди которых наиболее важными являются гибкость их цепей и наличие прочных межмолекулярных связей.

17.2. Набухание и растворение ВМС

Высокомолекулярные соединения 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 (НМР) в высокомолекулярное вещество (рисунок 17.1). Диффузия молекул ВМС в растворитель не протекает из-за их низкой подвижности, обусловленной большой молярной массой и наличием сильного межмолекулярного взаимодействия.

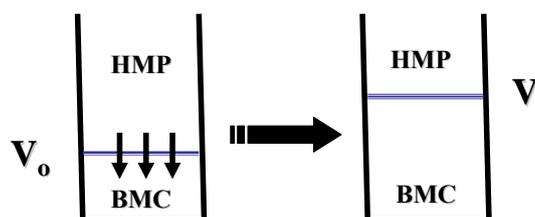


Рисунок 17.1 — Набухание полимера

Мерой набухания служит **степень набухания полимера** (α), рассчитываемая либо по изменению массы, либо по изменению объема полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m_0 и m — начальная и конечная масса полимера, г

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V_0 и V — начальный и конечный объем полимера, мл.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. **Ограниченное набухание** (например, желатин в холодной воде) приводит к образованию геля. Гель — это состояние, являющееся промежуточным между твердым и жидким состоянием вещества. **Неограниченное набухание** (например, желатин в горячей воде) приводит к образованию истинного раствора. На рисунке 17.2 представлены кинетические кривые ограниченного и неограниченного набухания.

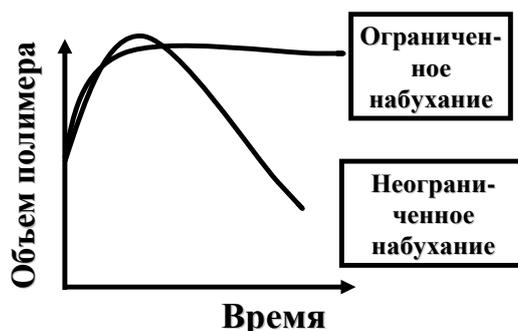


Рисунок 17.2 — Кинетические кривые набухания

На процесс набухания влияют различные факторы:

- природа ВМС и 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.

Набухание играет большую роль в протекании физиологических процессов. С набуханием связаны рост организма, сокращение мышц, тканевый обмен. К набуханию способны кожа, ткани мозга, стекловидное тело глаза. Степень набухания меняется при патологических процессах, таких как ожог, воспаление или 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 зольей. Сравнительная характеристика свойств растворов ВМС и зольей представлена в таблице 17.1.

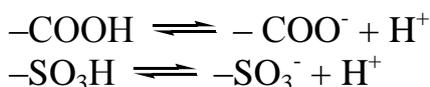
Таблица 17.1 — Сравнительная характеристика свойств растворов ВМС и зольей

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

17.3. Полиэлектролиты

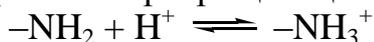
Полиэлектролиты — это ВМС, содержащие ионогенные группы. По характеру ионогенных групп полимеры делятся на три вида.

1. Полиэлектролиты кислотного типа содержат кислотные ионогенные группы, являющиеся донорами протонов. К ним относятся карбоксильные и сульфогруппы:

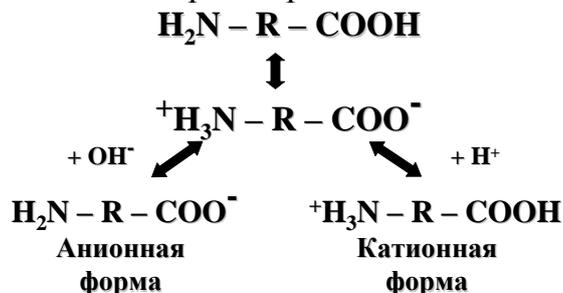


Примерами полиэлектролитов данного типа являются растворимый крахмал и гуммиарабик.

2. Полиэлектролиты основного типа содержат основные ионогенные группы, являющиеся акцепторами протонов. К ним относятся аминогруппа, присоединяющая протон и превращающаяся в катион аммония:



3. Амфотерные полиэлектролиты (полиамфолиты) — это ВМС, содержащие и кислотные, и основные группы. Важнейшими из них являются белки. Кислотно-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:

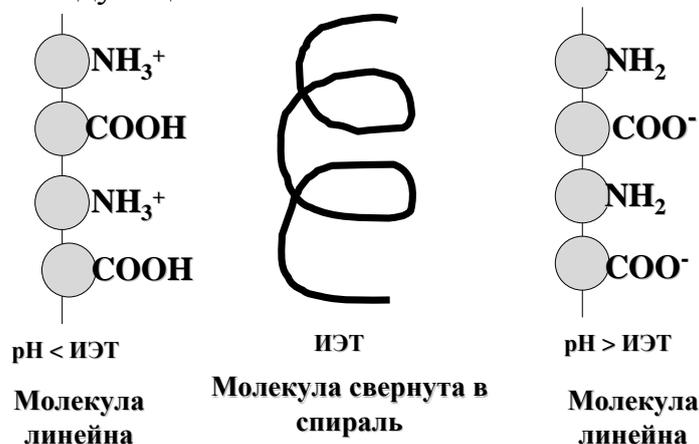


Изоэлектрическая точка (ИЭТ или pI) — это значение pH раствора, при котором полиамфолит находится в изоэлектрическом состоянии. Для большинства белков pI изменяется в диапазоне 4,5–6,0 (таблица 17.2).

Таблица 17.2 — 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 рН. При увеличении кислотности среды ($\text{pH} < \text{ИЭТ}$) молекула приобретает линейную конфигурацию вследствие отталкивания положительно заряженных катионов аммония. При увеличении щелочности среды ($\text{pH} > \text{ИЭТ}$) 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 17.3).

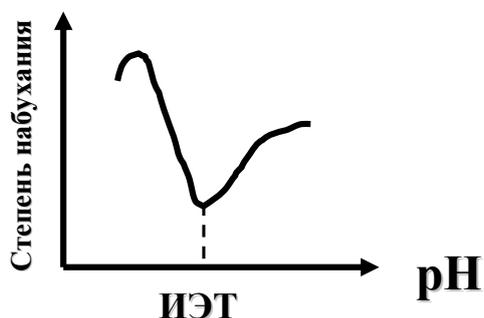


Рисунок 17.3 — Влияние кислотности среды на степень набухания полиамфолита

2) Путем измерения **степени коагуляции** белка в растворах с различной кислотностью. В ИЭТ степень коагуляции максимальна (рис. 17.4).

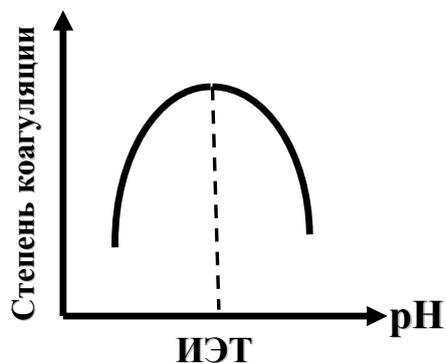


Рисунок 17.4 — Влияние кислотности среды на степень набухания полиамфолита

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 (μ) в растворах с различной кислотностью. Электрофоретическая подвижность —

это скорость перемещения частиц дисперсной фазы и макромолекул к электродам. В ИЭТ электрофоретическая подвижность белков равна нулю, так как их молекулы электронейтральны (рисунок 17.5).

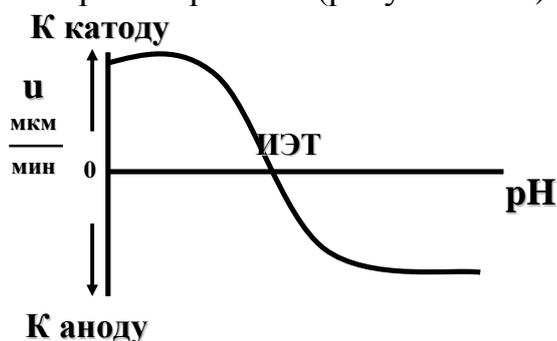


Рисунок 17.5 — Кривая электрофоретической подвижности белков и других полиамфолитов

Электрофорез используют не только для определения ИЭТ, но и для разделения смесей белков на фракции.

17.4. Коллоидная защита

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 1мл 10 % раствора NaCl (таблица 17.3).

Таблица 17.3 — Золотые числа некоторых полимеров

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, лекарственный препарат колларгол — это коллоидный раствор, содержащий 70 % высокодисперсного металлического серебра, стабилизированного гидролизатами белков.

Учебно-исследовательская работа № 16 Физико-химические свойства растворов биополимеров

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 1.

Таблица 1 — 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 1.
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 2.

Таблица 2 — 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 2.
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 3. Максимум мутности соответствует максимальной коагуляции белков в их изоэлектрической точке.

Таблица 3 — 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 при 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 3.

pH пробы с максимальной мутностью и максимальной фиолетовой окраской соответствует изоэлектрической точке белка (желатина).

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Внесите полученные данные в таблицу 3.
2. Постройте график зависимости мутности раствора белка от величины pH раствора.
3. Сделайте вывод о влиянии величины pH раствора на степень коагуляции (мутности) белка.

Вопросы для самоконтроля знаний

1. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы. Классификация ВМС.
2. Растворение ВМС, набухание. Влияние различных факторов на набухание.
3. Полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка и методы ее определения.

Упражнения для самостоятельного выполнения

Упражнение 1. В каком из растворителей — вода, спирт, толуол, физиологический раствор — желатин будет набухать, а в каком — нет? Объясните причину.

Упражнение 2. 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?

Упражнение 3. При каких значениях рН лучше всего разделить смесь ферментов с ИЭТ 4,8 и 7,9, соответственно? Ответ пояснить.

Упражнение 4. 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?

Ответ: анионная форма.

Упражнение 5. Изоэлектрическая точка миозина мышц равна 5. При каких значениях рН: 2, 4, 5 или 7 набухание будет наименьшим? С чем это связано?

Ответ: рН = 5.

Упражнение 6. При рН 6 инсулин остается на старте при электрофорезе. К какому электроду инсулин будет перемещаться в растворе соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л?

Ответ: к катоду.

Упражнение 7. ИЭТ ферментов А и В составляют, соответственно, 5 и 8. При каких значениях рН можно разделить ферменты электрофорезом?

Ответ: $8 > \text{pH} > 5$.

Упражнение 8. Электрофоретическая подвижность фракции альбумина в сыворотке крови измерялась при нескольких значениях рН раствора. Результаты измерений представлены в таблице:

рН	4,20	4,56	5,20	5,65	6,30	7,00
u (мкм/с)	+0,50	+0,18	-0,18	-0,65	-0,90	-1,25

Рассчитайте ИЭТ альбумина.

Ответ: 4, 88.

Приложение 1

Фундаментальные 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 2

Плотность и концентрация водных растворов (20 °С)

Плотность г/мл	Концентрация		Плотность г/мл	Концентрация	
	w, %	C_M , моль/л		w, %	C_M , моль/л
НАТРИЙ ХЛОРИД					
1,0053	1	0,172	1,1009	14	2,639
1,0125	2	0,346	1,1162	16	3,057
1,0268	4	0,703	1,1319	18	3,489
1,0413	5	1,069	1,1478	20	3,930
1,0559	8	1,446	1,1640	22	4,384
1,0707	10	1,834	1,1804	24	4,849
1,0857	12	2,231	1,1972	26	5,329
ХЛОРОВОДОРОД (СОЛЯНАЯ КИСЛОТА)					
1,0032	1	0,275	1,1083	22	6,684
1,0082	2	0,553	1,1187	24	7,365
1,0181	4	1,117	1,1290	26	8,051
1,0279	6	1,692	1,1392	28	8,750
1,0376	8	2,277	1,1493	30	9,454
1,0474	10	2,872	1,1593	32	10,15
1,0574	12	3,481	1,1691	34	10,93
1,0675	14	4,099	1,1789	36	11,64
1,0776	16	4,729	1,1885	38	12,39
1,0878	18	5,371	1,1980	40	13,14
1,0980	20	6,023			

НАТРИЙ КАРБОНАТ					
1,000	0,19	0,018	1,1	9,75	1,012
1,005	0,67	0,0635	1,110	10,68	1,118
1,010	1,14	0,109	1,120	11,60	1,226
1,020	2,10	0,202	1,130	12,52	1,335
1,030	3,05	0,296	1,140	13,45	1,446
1,040	4,03	0,395	1,150	14,35	1,557
1,050	4,98	0,493	1,160	15,20	1,663
1,060	5,95	0,595	1,170	16,03	1,769
1,070	6,90	0,696	1,180	16,87	1,878
1,080	7,85	0,800	1,190	17,70	1,987
1,090	8,80	0,905			

Приложение 3

**Относительные молекулярные массы
некоторых неорганических веществ**

Ионы	ОН ⁻	O 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 4

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⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Н	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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 гидролизуется; Н — вещество нерастворимо в воде; «—» — вещество не существует.

Приложение 5

Константы основности и рК_б для некоторых оснований

Основание	К _б	рК _б
Аммиак	1,8·10 ⁻⁵	4,75
Анилин	3,8·10 ⁻¹⁰	9,42
Метиламин	4,4·10 ⁻⁴	3,6
Мочевина	1,5·10 ⁻¹⁴	13,82
Новокаин	7,0·10 ⁻⁶	5,16
Пиридин	1,7·10 ⁻⁹	8,77
Кофеин	4,1·10 ⁻⁴	3,39
Свинец гидроксид К ₁	9,55·10 ⁻⁴	3,02
Свинец гидроксид К ₂	3,0·10 ⁻⁸	7,52

Приложение 6

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 ₂ PO ₄ ⁻	7,12	$7,6 \cdot 10^{-8}$
HPO ₄ ²⁻	12,3	$4,8 \cdot 10^{-13}$
H ₂ S	6,92	$1,2 \cdot 10^{-7}$
HS ⁻	13	$1,0 \cdot 10^{-13}$

Приложение 7

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 ₂ PO 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 8

**Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные
некоторых растворителей**

Растворитель	Температура замерзания (°С)*	К (°×кг/моль)	Температура кипения (°С)*	Е (°×кг/моль)
Вода H ₂ O	0	1,86	100	0,52
Анилин C ₆ H ₅ NH ₂	-5,96	5,87	184,4	3,22
Ацетон CH ₃ COCH ₃	-94,6	2,4	56,6	1,48
Бензол C ₆ H ₆	5,5	5,12	80,1	2,53
Кислота уксусная CH ₃ COOH	16,6	3,90	117,9	2,93
Хлороформ CHCl ₃	-63,2	4,9	61,2	3,88
Циклогексан C ₆ H ₁₂	6,6	20,0	80,7	2,79
Четыреххлористый углерод CCl ₄	-22,87	2,98	76,75	5,3
Этанол C ₂ H ₅ OH	-117,3	1,9	78,4	1,22

Примечание. * измерения проводились при давлении равном 1 атм.

Приложение 9

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
в водных растворах**

Комплексный ион	K _{нест}	Комплексный ион	K _{нест}
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	5,75·10 ⁻²⁰	[Fe(SCN) ₆] ³⁻	5,89·10 ⁻⁴
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	9,33·10 ⁻¹³	[Cu(SCN) ₄] ²⁻	3,02·10 ⁻⁷
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	3,4·10 ⁻⁸	[Fe(ox) ₃] ³⁻	6,3·10 ⁻²¹
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	2,88·10 ⁻⁷	[Fe(cit) ₂] ³⁻	1,4·10 ⁻¹²
[BiI ₄] ⁻	1,12·10 ⁻¹⁵	[CdBr ₄] ²⁻	1,17·10 ⁻³
[CdI ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻⁷	[HgBr ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻²¹
[PbI ₄] ²⁻	6,0·10 ⁻⁷	[PbBr ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻³
[HgI ₄] ²⁻	0,5·10 ⁻³⁰	[PdBr ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻¹⁴
[Al(OH) ₄] ⁻	1,0·10 ⁻³³	[PtBr ₄] ²⁻	3,0·10 ⁻²¹
[Zn(OH) ₄] ²⁻	1,99·10 ⁻¹⁸	[PbCl ₄] ²⁻	0,1
[Cr(OH) ₆] ³⁻	1,25·10 ⁻³⁰	[PtCl ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻¹⁶
[Pb(SCN) ₄] ²⁻	0,14	[HgCl ₄] ²⁻	8,5·10 ⁻¹⁶
[Co(SCN) ₄] ²⁻	6,31·10 ⁻³	[ZnCl ₄] ²⁻	10

Приложение 10

**Константы растворимости (K_s) некоторых малорастворимых солей
и гидроксидов в водных растворах**

Вещество	K_s	Вещество	K_s
Ag ₃ AsO ₃	1,0·10 ⁻¹⁷	AgBr	5,3·10 ⁻¹³
AgNSC	1,1·10 ⁻¹²	CaHPO ₄	2,7·10 ⁻⁷
AgCl	1,78·10 ⁻¹⁰	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1,0·10 ⁻¹⁰	Ca(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁴
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	CdS	1,0·10 ⁻²⁹
AgIO ₃	3,0·10 ⁻⁸	Co(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁶
AgNO ₂	1,6·10 ⁻⁴	CuSO ₃	2,5·10 ⁻¹⁰
Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	CuS	6,3·10 ⁻³⁶
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	Cu(OH) ₂	5,0·10 ⁻²⁰
Ag ₂ SO ₄	1,6·10 ⁻⁵	Cr(OH) ₃	6,3·10 ⁻³¹
Al(OH) ₃	1,0·10 ⁻³²	Fe(OH) ₂	1,0·10 ⁻¹⁵
AlPO ₄	5,7·10 ⁻¹⁹	Fe(OH) ₃	3,2·10 ⁻³⁸
BaCO ₃	5,1·10 ⁻⁹	FeCO ₃	3,5·10 ⁻¹¹
BaC ₂ O ₄	1,1·10 ⁻⁷	FePO ₄	1,3·10 ⁻²²
BaCr ₂ O ₄	1,2·10 ⁻¹⁰	FeS	5,0·10 ⁻¹⁸
BaF ₂	1,1·10 ⁻⁶	Hg ₂ Cl ₂	1,3·10 ⁻¹⁸
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0·10 ⁻³⁹	HgS	4,0·10 ⁻⁵³
BaSO ₃	8,0·10 ⁻⁷	Hg ₂ SO ₄	6,8·10 ⁻⁷
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Li ₂ CO ₃	3,98·10 ⁻³
Ba(OH) ₂	5,0·10 ⁻³	LiF	3,8·10 ⁻³
Ca(OH) ₂	5,5·10 ⁻⁶	Li ₃ PO ₄	3,2·10 ⁻⁹
CaCO ₃	4,8·10 ⁻¹⁰	MgCO ₃	4,0·10 ⁻⁵
CaC ₂ O ₄	2,3·10 ⁻⁹	MgC ₂ O ₄	8,6·10 ⁻⁵
CaSO ₄	9,1·10 ⁻⁶	Mg(OH) ₂	6,0·10 ⁻¹⁰
CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	Mg ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻¹³
MnCO ₃	1,8·10 ⁻¹¹	PbS	2,5·10 ⁻²⁷
Mn(OH) ₂	4,5·10 ⁻¹³	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
MnS	2,5·10 ⁻¹⁰	SrCO ₃	1,1·10 ⁻¹⁰
Na[Sb(OH) ₆]	4,0·10 ⁻⁸	SrCrO ₄	3,5·10 ⁻⁵
Ni(OH) ₂	2,1·10 ⁻¹⁶	SrCr ₂ O ₄	5,5·10 ⁻⁸
PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³¹
PbCO ₃	1,0·10 ⁻¹³	SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷
PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵	ZnCO ₃	1,4·10 ⁻¹¹
PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	ZnC ₂ O ₄	1,5·10 ⁻⁹
PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹	Zn(OH) ₂	7,1·10 ⁻¹⁸
Pb(OH) ₂	1,1·10 ⁻²⁰	ZnS	1,6·10 ⁻²⁴

Приложение 11

**Стандартные электродные потенциалы пар катион/металл
в водных растворах при 25 °С**

Электродная реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$	Электродная реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,925	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Mo}$	-0,200
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,900	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,870	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,370	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	+0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,660	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,180	$\text{Ru}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ru}$	+0,450
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,762	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,740	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$	+0,987
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,190
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,280	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,500

Приложение 12

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 13

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	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 2\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+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
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,174	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,311	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,835
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,158	$\text{SeO}_8^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+1,15

Примечание. * для всех электродных реакций концентрация раствора равна 1М и давлении равном 1 атм для газов.

Термодинамические свойства некоторых веществ
при температуре 298 К

Вещества или ионы	Состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
AgCl	к	-127	-109,7	96
AgNO ₃	к	-123	-32	141
Ag ₂ O	к	-30,6	-10,8	122
Al	к	0	0	28,4
Al ³⁺	раствор	-524,7	-481	-313
Al ₂ O ₃	к	-1670	-1576	51
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	к	-656	-575	107
B ₂ O ₃	к	-1264	-1184	54
H ₃ BO ₃	к раствор	-1088 -1067	-963 -963	90 160
Ba ²⁺	ж	-538	-561	12,6
BaCl ₂	к	-860	-811	126
BaCl ₂ ·2H ₂ O	к	-1460	-1300	203
BaSO ₄	к	-1464	-1353	132
Br ₂	ж	0	0	152
Br ₂ ⁻	ж	-121	103	81
C	к	0	0	5,7
CO	г	-111	-137	198
CO ₂	г ж	-394 -413	-394 -386	214 121
H ₂ CO ₃	ж	-700	-623	187
HCO ₃ ⁻	ж	-691	-587	95
CO ₃ ²⁻	ж	-676	-528	-53
Ca ²⁺	ж	-543	-553	-55
CaO	к	-636	-604	40
Ca(OH) ₂	к	-987	-897	76
CaSO ₄	к	-1430	-1320	107
CaSO ₄ ·2H ₂ O	к	-2020	-1790	194
CaCl ₂	к	-795	-750	114
CaCl ₂	ж	-877	-815	55
CaCl ₂ ·6H ₂ O	к	-2600		
CaCO ₃	к	-1207	-1129	93
Cl ₂	г	0	0	223
HCl	г	-92,3	-95	187
HCl	ж	-167	-131	55
CrO ₄ ²⁻	ж	-863	-706	38,5
Cr ₂ O ₇ ²⁻	ж	-1461	-1257	214
Cu ²⁺	ж	64,4	65	99
CuCl	к	-135	-119	92
CuCl ₂	к	-206		
CuSO ₄	к	-770	-662	113

Вещества или ионы	Состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	к	-1680	-1400	225
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	к	-2280	-1880	306
F ⁻	ж	-329	-276	-10
HF	г	-269	-271	174
Fe	к	0	0	27,2
Fe ²⁺	ж	-88	-85	-113
Fe ³⁺	ж	-48	-11	-293
FeCl ₃	к	-405		
FeCl ₃ ·6H ₂ O	к	-2220		
FeSO ₄	к	-923	-820	108
FeSO ₄ ·7H ₂ O	к	-3000		
H ₂	г	0	0	131
H ⁺	ж	0	0	0
HO ⁻	ж	-230	-157	-10,5
H ₂ O	ж	-286	-238	70
H ₂ O	г	-242	-229	189
H ₂ O ₂	ж	-188	-118	
H ₂ O ₂	раствор	-191		
Hg	ж	0	0	77
Hg ²⁺	раствор		-164	
HgCl ₂	к	-230	-176	
Hg ₂ Cl ₂	к	-264	-211	196
HgO	к	-90	-58,4	73
K ⁺	раствор	-251	-282	103
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	к	-6050	-5176	688
KBr	к	-392	-380	96
KBr	раствор	-372	-385	183
KCl	к	-436	-408	83
KClO ₃	к	-391	-290	143
KI	к	-328	-322	104
KNO ₃	к	-492	-393	133
KMnO ₄	к	-814	-714	172
Li ⁺	раствор	-278	-294	14
LiOH	к	-487	-444	50
Li ₂ CO ₃	к	-1215	-1130	90
Mg ²⁺	раствор	-462	-456	-118
MgCO ₃	к	-1110	-1030	66
MgCl ₂	к	-641	-592	90
MgCl ₂ ·6H ₂ O	к	-2500	-1280	366
MgO	к	-601	-570	27
Mg(OH) ₂	к	-925	-834	63
MgSO ₄	к	-1280	-1170	92
MgSO ₄ ·7H ₂ O	к	-3380		
Mn ²⁺	раствор	-219	-223	-84
Mn ³⁺	раствор	-100		

Вещества или ионы	Состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
MnSO ₄	к	-1060	-956	112
N ₂	г	0	0	191
NH ₃	г	-46,2	-16,6	192
NH ₃	ж	-80,7	-26,6	110
N ₂ H ₄	ж	50,6	149,4	121
NH ₄ ⁺	ж	-133	-80	113
NH ₄ Cl	к	-315	-204	94,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	к	-1180	-900	220
NH ₄ NO ₃	к	-366	-184	151
N ₂ O	г	81,6	104	220
NO	г	90	87	211
NO ₂	г	34	52	240
N ₂ O ₄	г	9,2	98	304
HNO ₃	ж	-173	-80	156
NO ₃ ⁻	раствор	-207	-114	146
Na	к	0	0	51
Na ⁺	раствор	-240	-262	60
Na ₂ CO ₃	к	-1130	-1060	136
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	к	-4080	-3906	
NaHCO ₃	к	-948	-852	102
NaF	к	-569	-541	58
NaCl	к	-411	-384	50
NaNO ₂	к	-360		
NaNO ₃	к	-425	-366	116
NaOH	к	-425	-380	60
Na ₂ SO ₃	к	-1110	-1000	146
Na ₂ SO ₄	к	-1380	-1270	149
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	к	-4320	-3640	592
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	к	-2600		
O ₂	к	0	0	205
O ₃	к	142	163	238
P ₄ (white)	к	0	0	44,4
P(red)	к	-18,4		
PCl ₃	г	-306	-286	312
PCl ₅	г	-398	-324	352
HPO ₄ ²⁻	раствор	-1299	-1094	-36
PO ₄ ³⁻	раствор	-1284	-1026	-218
P ₂ O ₄ ²⁻	раствор	-2276		
Pb ²⁺	раствор	1,6	24,3	21,3
PbO	т	-218	-188	69
PbO ₂	т	-277	-219	77
Pb(CH ₃ COO) ₂	т	-965		
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	т	-1870		
S	т	0	0	32
SO ₂	г	-296	-300	249

Вещества или ионы	Состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
SO ₃	г	-395	-370	256
H ₂ S	г	-20	-33	206
H ₂ SO ₄	ж	-907	-742	17
HSO ₄ ⁻	раствор	-886	-753	127
SO ₄ ²⁻	раствор	-907	-742	17,2
SiO ₂	к	-859	-805	42
Zn ²⁺	раствор	-152	-147	106
ZnO	к	-348	-318	44
ZnCl ₂	к	-416	-369	108
ZnSO ₄	к	-979	-872	125
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	к	-3080	-2560	386
Органические вещества				
CH ₄	г	-75	-51	186
C ₂ H ₂	г	207	209	201
C ₂ H ₄	г	52	68	219
C ₂ H ₆	г	-85	-33	229
C ₆ H ₆	к	49	173	125
CH ₃ Cl	г	-82	-59	234
CH ₂ Cl ₂	г	-88	-59	270
CHCl ₃	ж	-132	-71	203
CCl ₄	ж	-107	-64	310
CH ₃ Br	г	-27	-26	246
CH ₂ Br ₂	г	-4,2	-6	294
CHBr ₃	г	25	16	331
CBr ₄	г	50	36	358
CH ₃ OH	ж	-239	-166	127
C ₂ H ₅ OH	ж	-277	-174	161
C ₃ H ₈ O ₃ (glycerol)	ж	-671	-479	205
CH ₂ O	г	-116	-110	218
CH ₃ CHO	ж	-247	-139	264
CH ₃ COCH ₃	ж	-247	-154	199
НСООН	ж	-409	-346	129
НСОО ⁻	раствор	-410	-335	92
CH ₃ СООН	ж	-484	-389	160
CH ₃ СОО ⁻	раствор	-485	-404	205
C ₃ H ₇ СООН	ж	-535	-376	226
C ₃ H ₇ СОО ⁻	раствор	-536	-372	202
C ₁₅ H ₃₂ СООН	к	-891	-315	455
C ₁₅ H ₃₂ СОО ⁻	раствор		-259	
Глюкоза	к раствор	-1274 -1263	-911 -915	212 264
Глюкоза-1- фосфат	раствор		-1790	
Глицин	к раствор	-537 -523	-378 -380	104 159
Цистеин	к	-533	-343	170

Приложение 15

Стандартные теплоты сгорания некоторых органических веществ при температуре 298 К

Вещества	Состояние	$\Delta_{\text{сг}} H^0$, кДж/моль	Вещества	Состояние	$\Delta_{\text{сг}} H^0$, кДж/моль
CH ₄	г	-882	C ₂ H ₄	г	-1390
CH ₃ Br	г	-770	C ₂ H ₂	г	-1304
CH ₃ Cl	г	-686	C ₂ H ₅ OH	ж	-1370
CH ₃ I	ж	-814	NH ₂ CH ₂ COOH	к	-981
CH ₃ NH ₂	раствор	-1070	CO(CH ₃) ₂	раствор	-1780
CH ₃ OH	ж	-715	C ₆ H ₆	ж	-3170
CH ₂ O	г	-561	C ₆ H ₅ NH ₂	ж	-3400
HCOOH	ж	-262	C ₆ H ₅ NO ₂	ж	-3080
CO(NH ₂) ₂	к	-634	C ₆ H ₅ OH	к	-3060
CHCl ₃	ж	-346	глюкоза	к	-2810
CHI ₃	к	-677	фруктоза	к	-2820
C ₂ H ₆	г	-1540	CH ₃ COOH	ж	-872

Приложение 16

Биогенные s-элементы

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты
Водород	Входит в состав углеводов, белков, жиров, нуклеиновых кислот, воды. Большая часть водорода содержится в желудочном соке в виде H ₃ O ⁺ , в плазме крови, лимфе, моче, в сером и белом веществе головного мозга, в почках, печени, коже, мышцах, легких, сердце	1) Содержащиеся в желудочном соке ионы H ₃ O ⁺ оказывают противомикробное действие. 2) Ионы гидроксония оказывают каталитическое действие, участвуя в процессах гидролиза белков, полисахаридов и др. биоактивных соединений. 3) Биохимические реакции организма протекают в водной среде	10 % 7 кг; макроэлемент	H₂O₂ (3 %) — наружное антисептическое средство; H₂O₂ (6 %) — обесцвечивание волос; H₂O₂ (30 %) — лечение бородавок и бородавчатой формы красного плоского лишая; дистиллированная вода — фармакопейный препарат; тяжелая вода — изучение скорости всасывания воды в человеческом организме; дейтерий — как метка, вводимая в различные лек. препараты для исследования их фармакинетики; тритий — как метка для изучения метаболических реакций (механизм действия ферментов), диагностики ряда заболеваний, для определения общего количества воды в организме

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты
Натрий	Преимущественно содержится в межклеточной жидкости, сыворотке крови, спинномозговой жидкости, глазной жидкости, пищеварительном соке, желчи, почках и коже. легкие, мозг	<p>1) Ионы натрия участвуют в поддержании осмотического давления.</p> <p>2) Входят в состав буферных систем, поддерживают кислотно-основное равновесие организма.</p> <p>3) Ионы натрия влияют на работу ферментов и регуляцию водного обмена (15 г натрия хлорида удерживают около 2 л воды).</p> <p>4) Участвуют в передаче нервного импульса, поддерживают в норме возбудимость мышечных клеток. Избыток натрия вызывает депрессию, торможение ЦНС.</p> <p>5) NaCl — источник соляной кислоты в желудочном соке.</p> <p>6) Ионы натрия участвуют в переносе аминокислот и сахаров через клеточную мембрану.</p> <p>7) Ионы натрия и калия активируют $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ аденозинтрифосфатазу клеточных мембран, которая «выкачивает» ионы натрия из клетки и обеспечивает накопление ионов калия в клетке</p>	0,08 % 60 г; макроэлемент ; из этого количества 44 % натрия находится во внеклеточной жидкости и 9 % — во внутриклеточной	<p>NaCl (0,85 %) — физиологический раствор, изотоничный плазме крови. Плазмозамещающая жидкость при потерях крови, обезвоживании организма, интоксикациях, а также для растворения различных лек. препаратов;</p> <p>NaCl (3–5–10 %) — наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран;</p> <p>NaCl (2–5 %) — для промывания желудка при отравлении нитратом серебра;</p> <p>NaHCO₃ — антацидное средство а также используется при воспалительных процессах для полосканий;</p> <p>Na₂SO₄·10H₂O — "глауберова соль", оказывает слабительное действие;</p> <p>NaBr — успокаивающее средство;</p> <p>NaOH (10 %) — входит в состав силамина, применяемого в ортопедии;</p> <p>NaNO₂ — сосудорасширяющее средство при спазмах сосудов сердца и мозга;</p> <p>NaI — препарат йода при эндемическом зобе;</p> <p>Na₂S₂O₃·5H₂O — противоядие при отравлении солями тяжелых металлов;</p> <p>Na₂B₄O₇·10H₂O — наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний;</p> <p>C₆H₅COONa — отхаркивающее средство;</p> <p>п-аминосалицилат натрия — противотуберкулезное средство.</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты
				^{24}Na — радиоактивный изотоп применяют в качестве метки для определения скорости кровотока, а также для лечения некоторых форм лейкемии.
Калий	Является одним из главных внутриклеточных катионов. Накапливается в печени, почках, сердце, мышцах, крови и тканях мозга.	<p>1) Ионы калия влияют на чувствительность нервов и состояние мышц, участвуют в проведении нервных импульсов (избыток приводит к возбуждению ЦНС).</p> <p>2) Обеспечивают нормальную работу сердца.</p> <p>3) Ионы Na^+ и K^+ являются активаторами ферментов (Na-K-зависимая аденозинтрифосфатаза) и др.</p> <p>4) Участвуют в биосинтезе белка на рибосомах.</p> <p>5) K^+ образует комплексы с валиномицином, играющим важную роль в транспорте ионов калия в митохондриях.</p> <p>6) Блокируют всасывание цезия-137.</p> <p>Симптомы недостатка калия: судороги мышц, нарушение сердечного ритма, высокое кровяное давление.</p> <p>Избыток калия в клетках коры головного мозга вызывает возбуждение ЦНС.</p>	0,23 % 160 г; макроэлемент ; из них 98 % находится внутри клетки, а 2 % — во внеклеточной жидкости	<p>KBr — успокаивающее средство;</p> <p>KMnO₄ — антисептическое средство для промывания ран, полоскания рта и горла, для спринцеваний и промываний;</p> <p>KI — препарат йода при заболеваниях щитовидной железы;</p> <p>KCl — при нарушении электролитного обмена в организме, а также для купирования сердечных аритмий;</p> <p>CH₃COOK — мочегонное средство;</p> <p>оротат калия — стимулятор обменных процессов.</p>
Магний	Второй ион по содержанию внутри клеток после калия; содержится в мышечной и костной тканях, дентине и эмали зубов, поджелудочной железе, почках, мозге, печени	<p>1) Ионы Mg^{2+} — активаторы ферментов (например, некоторые гидролазы, АТФ-азы).</p> <p>2) Mg^{2+} участвует в процессах минерализации костной ткани.</p> <p>3) Ионы Mg^{2+}, введенные подкожно или в кровь, вызывают угнетение ЦНС и приводят к нар-</p>	0,027 % 19 г; макроэлемент	MgSO₄·7H₂O — магния, "горькая соль", оказывает успокаивающее действие на ЦНС, в зависимости от дозы может наблюдаться седативный, снотворный или наркотический эффект; магнезию применяют и как слабительное средство;

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты
		<p>котическому состоянию, понижению кровяного давления.</p> <p>4) Ионы Mg^{2+} играют важную роль в поддержании осмотического давления.</p> <p>5) Mg^{2+} необходим для передачи нервного импульса, сокращения мышц и метаболизма углеводов.</p> <p>6) Ионы Mg^{2+} входят в состав хлорофилла.</p> <p>Симптомы недостатка магния: повышенная раздражимость, стресс, судороги мышц, нарушение сердечного ритма</p>		<p>MgO — "жженая магнезия", антацидное средство; входит в состав пломбирочных материалов стоматологии;</p> <p>Mg(OH)₂·4MgCO₃·H₂O — «белая магнезия», антацидное средство;</p> <p>MgSiO₃·nH₂O — адсорбент;</p> <p>2MgSiO₃·Mg(HSiO₃)₂ — тальк, компонент лекарственных таблеток и присыпок</p>
Кальций	<p>99 % — костная ткань и зубная эмаль, 1 % в межклеточной жидкости;</p> <p>Ca₅(PO₄)₃OH — основное минеральное вещество костной ткани;</p> <p>Ca₅(PO₄)₃F — входит в состав эмали зубов</p>	<p>1) Кальций является строительным материалом костной и и зубной ткани.</p> <p>2) Ионы кальция стабилизируют структуру белков.</p> <p>3) Являются активаторами ферментов.</p> <p>4) Участвуют в мышечном сокращении, в передаче нервных импульсов.</p> <p>5) Ионы Ca^{2+} участвуют в процессах свертывания крови, деления клеток.</p> <p>6) Ионы Ca^{2+} регулируют проницаемость клеточных мембран.</p> <p>7) Кальций необходим для образования молока у кормящих женщин, для осаждения казеина молока в желудке.</p> <p>8) Защищает организм от накопления стронция-90.</p> <p>Высокая концентрация Ca^{2+} в крови угнетает нервно-мышечную возбудимость поперечно-полосатой и гладкой мускулатуры, возникает опасность внезапной ос-</p>	<p>1,5 % 1000 г; макроэлемент</p>	<p>CaSO₄·2H₂O — хирургический гипс применяется в стоматологии и хирургии;</p> <p>CaCl₂·6H₂O — повышает свертываемость крови; используется при аллергических заболеваниях;</p> <p>Радиоактивный изотоп ⁴⁵Ca используется для изучения обменных процессов в организме;</p> <p>Глюконат, пантотонат, глицерофосфат кальция — общеукрепляющие средства</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты
		тановки сердца; недостаток Ca^{2+} в плазме крови вызывает судороги и конвульсии, бессонницу, раздражительность, слабость костей (остеопороз, рахит у детей).		
Стронций	Костная ткань	1) Изотоп ^{90}Sr — радиоактивен, вызывает лучевую болезнь; поражая костную ткань и костный мозг, приводит к развитию лейкемии и рака. 2) Замещает кальций в костной ткани, нарушая нормальную кальцификацию скелета и процессы кроветворения.	$10^{-3}\%$, 0,32 г; микро-элемент	Радиоактивные изотопы ^{89}Sr и ^{90}Sr применяют в лучевой терапии при лечении костных опухолей
Барий	Сетчатка глаза	Может замещать кальций в костной ткани, нарушая нормальную кальцификацию скелета, его соединения токсичны	$10^{-5}\%$ 0,022 г; микро-элемент	BaSO₄ — рентгеноконтрастное средство; количественное определение бария может служить диагностическим тестом при заболеваниях лейкозом, т. к. при лейкозах в эритроцитах и плазме крови содержание бария увеличивается

Биогенные р-элементы

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты и вещества
Алюминий	Сыворотка крови, легкие, печень, кости, почки, ногти, волосы, входит в структуру нервных оболочек мозга человека	1) Влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей. 2) Влияет на обмен фосфора. 3) Оказывает воздействие на ферментативные процессы. Избыток алюминия тормозит синтез гемоглобина, т. к. блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении	10^{-5} %, микроэлемент	KAl(SO₄)₂·12H₂O — алюмокалиевые квасцы — обладают вяжущим, прижигающим и кровоостанавливающим действием; Al(OH)₃ — адсорбирующее и обволакивающее действие, понижает кислотность желудочного сока, входит в состав комбинированного препарата «Алмагель»; Al(CH₃COO)₃ — жидкость Бурова (8 % р-р) — вяжущее действие; Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O — белая глина (каолин) — в стоматологии (цемент, пломбировочный материал, штамповка коронок)
Углерод	Входит в состав всех тканей и клеток	1) Входит в состав всех органических веществ (белков, жиров, углеводов, гормонов, витаминов и др.), является основным органогеном. 2) Углекислый газ является конечным продуктом метаболизма. 3) Гидрокарбонатная буферная система играет важную роль в поддержании кислотно-основного баланса. 4) CO, попадая в кровь, образует прочное соединение с гемоглобином, при этом гемоглобин теряет свою способность переносить кислород. 5) При действии угольной пыли на организм возникает профессиональное заболевание — антракоз	21,15 %, макроэлемент	Активированный уголь (карболен) — адсорбент при отравлениях алкалоидами, солями тяжелых металлов, а также применяется в гемосорбции для очистки крови; CO₂ в смеси с O₂ (карбоген) применяется для активизации дыхательных центров; NaHCO₃ и CaCO₃ — антацидные средства, водный раствор пищевой соды используется для полосканий и примочек

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты и вещества
Азот	Входит в состав аминокислот, белков, витаминов, гормонов и других биологически-активных веществ	<p>1) Азот — один из органиогенов.</p> <p>2) Аммиак является одним из конечных-продуктов метаболизма азотосодержащих соединений.</p> <p>3) Оксид азота (II) NO является единственным газообразным гормоном, который регулирует проведение нервных импульсов, влияет на мужскую сексуальную потенцию.</p> <p>4) Присутствие избытка азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни</p>	3,1 %, макроэлемент	<p>NH₄Cl — мочегонное средство;</p> <p>10 % р-р аммиака в воде — нашатырный спирт — применяется для выведения из обморочного состояния;</p> <p>N₂O — «веселящий газ» в смеси с кислородом используется как наркотическое средство;</p> <p>Жидкий азот — в косметологии;</p> <p>Глицин — для повышения умственной активности;</p> <p>Нитроглицерин — нормализует работу сердца;</p> <p>Нитросоединения улучшают коронарное кровообращение и применяются при ИБС и снятии приступов стенокардии;</p> <p>NaNO₂ — сосудорасширяющее средство при спазмах сосудов сердца и мозга</p>
Фосфор	Костная (5 %) и зубная ткани (17 %), в составе АТФ, белков, нуклеиновых кислот и др. активных соединений	<p>1) Фосфор — важнейший органиоген.</p> <p>2) Играет важную роль в обмене веществ, переносе энергии (входит в состав АТФ).</p> <p>3) Входит в состав фосфатной буферной системы крови Na₂HPO₄ / NaH₂PO₄, обеспечивающей постоянство pH крови.</p>	0,95 %, макроэлемент	<p>АТФ — при хронической коронарной недостаточности, мышечной дистрофии;</p> <p>AlPO₄ и Zn₃(PO₄)₂ применяются в стоматологии как пломбирочный материал;</p> <p>Кальций глицерофосфат — как источник кальция для организма;</p> <p>Фосфорорганические соединения, содержащие связь С—Р, являются сильными нервнопаралитическими ядами (входят в состав боевых отравляющих веществ).</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты и вещества
Кислород	Во всех тканях и органах	<ol style="list-style-type: none"> 1) Один из важнейших органогенов. 2) Участвует в окислении питательных веществ и энергетическом обмене. 3) Входит в состав воды — универсального природного растворителя. 5) Фагоцитарные (защитные) функции организма связаны с наличием кислорода. 	62 %, макроэлемент	<p>O₂ применяют для активации дыхания при гипоксии, отравлениях угарным газом и синильной кислотой;</p> <p>Широко используется гипербарическая оксигенация — применение кислорода под повышенным давлением (кардиология, реанимация, неврология, хирургия и др.);</p> <p>Кислородные коктейли используют для общего улучшения обменных процессов;</p> <p>Озон (O₃) используется для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и очистки питьевой воды, небольшая примесь озона в воздухе благотворно действует на легочных больных.</p>
Сера	Сера входит в состав многих биомолекул — белков, АМК, гормонов (инсулина), витаминов (В ₁), много серы содержится в каротине волос, костях, нервной ткани	<ol style="list-style-type: none"> 1) Сера — один из шести органогенов. 2) В организме сера выполняет функцию агента переноса групп и энергии. 3) Сульфгидрильные (тиольные) группы цистеина являются составной частью активных центров многих ферментов. 4) Сера предотвращает воздействие активных радикалов на нуклеиновые кислоты и другие биомолекулы. 5) Эндогенная серная кислота участвует в обезвреживании ядовитых соединений, а также связывает многие чужеродные для организма соединения (ксе- 	0,16 %, макроэлемент	<p>Na₂SO₄·10H₂O — слабительное средство;</p> <p>CuSO₄·5H₂O и ZnSO₄·7H₂O — антисептические, вяжущие, рвотные средства;</p> <p>Na₂S₂O₃·5H₂O — противокисеческое, противовоспалительное и десенсибилизирующее средство;</p> <p>BaSO₄ — рентгеноконтрастное средство;</p> <p>MgSO₄·H₂O — гипотензивное и слабительное средство;</p> <p>H₂SxO₆ (x от 3 до 6) — противомикробное и противопаразитарное средство;</p> <p>Сера очищенная — наружно в виде мазей и присыпок для лечения кожных заболеваний.</p>

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг массы тела	Лекарственные препараты и вещества
		нобиотики), образует с ними конъюгаты, в виде которых они выводятся из организма		
Хлор	Плазма крови, лимфа, спинно-мозговая жидкость	<ol style="list-style-type: none"> 1) Активатор ферментов. 2) Обеспечение ионных потоков через клеточные мембраны. 3) Участие в поддержании осмотического давления. 4) Создание благоприятной среды для действия протолитических ферментов желудочного сока. 5) Регуляция водно-солевого обмена. 6) Хлорид-ионы в составе соляной кислоты принимают участие в процессах пищеварения и уничтожения различных болезнетворных бактерий. 7) NaCl необходим для выработки соляной кислоты в желудке 	0,15 %, макроэлемент	<p>CaOCl₂ — хлорная известь — дезинфицирующее средство;</p> <p>HCl (8 %) — при недостаточной кислотности желудочного сока в каплях и микстурах;</p> <p>NaCl (0,9 %) — изотонический раствор используется как плазмозаменитель;</p> <p>NaCl (3-5-10 %) — гипертонический раствор применяется для лечения гнойных ран;</p> <p>NaCl (2-5 %) — используется для промывания желудка при отравлении солями AgNO₃;</p> <p>KCl — при калиевом истощении</p>

Биогенные d-элементы

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
Медь	Мышцы, печень, мозг	<p>1) Относится к металлам жизни. Образует хелатные комплексы с БАВ, входит в состав гемоцианина, входит в состав ряда ферментов (церулоплазмينا, тирозиназы, цитохромоксидазы).</p> <p>2) Является активатором ферментов.</p> <p>3) Соединения меди токсичны; при недостатке меди развивается медьдефицитная анемия, нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов.</p> <p>4) Медь необходима для усвоения железа.</p>	0,0001 % микроэлемент	<p>0,25% р-р $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — наружное средство при воспалении слизистых оболочек и конъюнктивитах, малые дозы этого препарата – для усиления эритропоэза при малокровии;</p> <p>$(\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — глазная мазь;</p> <p>некоторые сплавы меди с серебром и золотом применяются в стоматологии</p>
Цинк	Кости, мышцы, плазма крови, печень, предстательная железа, эритроциты (65 % — в мышцах, 20 % — в костях, остальное — в плазме крови, печени, эритроцитах)	<p>1) Относится к металлам жизни. Входит в состав более 40 металлоферментов (карбоангидразы), катализирующих гидролиз эфиров и белков.</p> <p>2) Цинк входит в состав гормона инсулина, тем самым участвует в углеводном обмене.</p> <p>3) Цинк участвует в тканевом дыхании; при вдыхании паров цинка — «металлическая лихорадка», водорастворимые соединения цинка оказывают раздражающее действие на кожу</p>	0,0024 % микроэлемент	<p>$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — глазные капли;</p> <p>ZnO — присыпки, мази, пасты при кожных заболеваниях;</p> <p>цинк-инсулин — препарат для лечения сахарного диабета;</p> <p>ZnCl_2 — в стоматологии для прижигания папиллом, для лечения воспалённых слизистых оболочек</p>
Молибден	Костная ткань, печень, почки, головной мозг, поджелудочная и щитовидная железы	<p>1) Относится к металлам жизни.</p> <p>2) Образует устойчивые оксокомплексы и входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос кислорода.</p> <p>3) Важная роль отводится молибдену в процессе мягкой фиксации азота воздуха.</p>	$1,4 \cdot 10^{-5}$ % микроэлемент	Соединения молибдена применяются для качественного и количественного определения белка в биологических объектах.

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
		4) Избыток вызывает нарушение метаболизма, приводит к остеопорозу и подагре		
Марганец	Кости (43 %), печень, почки, поджелудочная железа, митохондрии, мозг	1) Относится к металлам жизни. 2) Регулирует активность ферментов. 3) Оказывает влияние на кроветворение, минеральный обмен, рост, размножение, стабилизирует структуру нуклеиновых кислот. 4) Образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами, способен замещать железо и цинк. 5) Марганец участвует в синтезе витаминов С и В, доказано его участие в синтезе хлорофилла. 6) Марганец принимает участие в аккумуляции и переносе энергии в организме	$1,6 \cdot 10^{-5}$ % микроэлемент	KMnO₄ — препарат наружного применения, обладающий противомикробными и прижигающими свойствами, используют для обезвреживания токсичных органических веществ, в экологии — для оценки загрязнённости сточных вод; 5% р-р KMnO₄ — кровоостанавливающее средство
Железо	Гемоглобин — 70 % (кровь), миоглобин (мышцы), в составе ферментов (цитохром, каталаза, пероксидаза)	1) Относится к металлам жизни. 2) Активирует каталитические процессы, участвует в транспортёрке газов кровью. 3) В больших количествах соединения железа опасны для здоровья. При недостатке железа развивается железодефицитная анемия, тканевая кислородная недостаточность, а при избытке — сидероз.	0,007 % микроэлемент	FeCl₂ и FeSO₄ применяют для лечения железодефицитной анемии, а также при слабости и истощении организма используют: аскорбинат железа (II) , « Ферроплекс », « Гемостимулин », « Гематоген », сироп алоэ с железом ; FeCl₃ — прижигающее, кровоостанавливающее, дезинфицирующее средство
Кобальт	Печень (0.076–0.201 мг/кг), почки, поджелудочная железа и селезенка. В составе витамина В ₁₂ (кобаламин)	1) Относится к металлам жизни. 2) Катализирует биохимические реакции, влияет на углеводный, жировой, белковый, минеральный обмен. 3) Участвует в синтезе витамина В ₁₂ .	$2 \cdot 10^{-6}$ % микроэлемент	⁶⁰ Со — диагностика и лечение злокачественных опухолей; витамин В₁₂ улучшает состояние больного при анемии, нервных заболеваниях.

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
		4) Участвует в формировании эритроцитов (эритропоэз), его дефицит приводит к злокачественной анемии		
Серебро	Печень, гипофиз, эритроциты, пигментная оболочка глаза	Физиологическая роль серебра в живом организме изучена недостаточно, однако известно, что серебро помогает при нервных расстройствах и потере памяти. Ионы серебра обладают антибактериальным действием. Как и все тяжелые металлы, серебро инактивирует ферменты, разрушает и свертывает белки, образуя нерастворимые альбуминаты	10^{-6} %, ультра-микроэлемент	AgNO₃ — ляпис — вяжущее и прижигающее средство, используется наружно; в стоматологии применяется для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием; AgCl — оказывает бактерицидное действие, используется для обработки слизистых оболочек глаза; «серебряная вода» — для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов; бумага, вата, марля — бактерицидный перевязочный материал, пропитанный растворами AgNO₃ и AgCl ; протаргол (белковый комплекс серебра) и колларгол (коллоидное серебро) — используют при конъюнктивитах, инфекционных заболеваниях слизистых оболочек (носа, зева и др.).
Золото	Содержится в организме в незначительных количествах	Физиологическая роль золота в живом организме изучена недостаточно. Попадая в организм, вызывает аллергические дерматиты. Как и все тяжелые металлы, блокирует некоторые ферменты. Золото помогает активировать иммунную систему, оказывает противвос-	10^{-5} %, микроэлемент	¹⁹⁸ Au — лечение злокачественных опухолей; некоторые сплавы с медью и серебром применяются в стоматологии; 30 % р-р золота кризанол и санокризин — противовоспалительные средства;

Элемент	Ткани, с преимущественным накоплением элемента	Биологическая роль	Содержание элемента на 70 кг веса тела	Лекарственные препараты и вещества
		палительное действие при ревматизме, полиартрите		золотые нити применяются в косметологии; одновалентные соединения золота применяются в химиотерапии
Ртуть	Печень, почки, жировая и мышечная ткань (70 %)	Соединения ртути токсичны. Содержание в пище приводит к «болезни миномата», агглютинации эритроцитов, ингибированию ферментов. При отравлении ртутью и ее соединениями появляется металлический привкус во рту, сильное слюноотделение, головные боли, ослабление памяти	$2 \cdot 10^{-5} \%$, микроэлемент	HgO — желтая ртутная мазь — лечение кожных болезней; HgCl₂ — сулема (1/1000) — дезинфекция белья, предметов ухода за больными, помещений, медицинского инструментария, но очень токсична; амальгамы применяются в стоматологии в качестве пломбировочного материала; Hg₂Cl₂ как слабительное в ветеринарии

ВОПРОСЫ

по общей химии для самоподготовки

для студентов I курса лечебного факультета

I. ХИМИЯ И МЕДИЦИНА

1. Предмет и задачи химии. Химические дисциплины в системе медицинского образования. Роль химии в развитии медицинской науки и практического здравоохранения.

II. ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2. Учение В.И. Вернадского о биосфере и биогеохимии. Распространение химических элементов в природе. Соотношение между химическим составом живых организмов и окружающей среды. Связь эндемических заболеваний с особенностями биогеохимически провинций.

3. Биологическая роль элементов в зависимости от положения в ПС Д.И. Менделеева.

4. Понятие о биогенных элементах. Макро- и микроэлементы в организме человека. Топография важнейших биогенных элементов в организме человека.

5. Общая характеристика s-элементов. Характеристика элементов I А группы. Биогенная роль данных элементов, применение их соединений в медицине.

6. Общая характеристика s-элементов II А группы. Их биогенная роль и применение соединений в медицине.

7. Общая характеристика p-элементов и их соединений. Характеристика элементов III А группы. Биогенная роль данных элементов, применение их соединений в медицине.

8. Характеристика элементов IV А группы. Биогенная роль данных элементов, и применение их соединений в медицине.

9. Характеристика элементов V А группы. Биогенная роль данных элементов, применение их соединений в медицине.

10. Характеристика элементов VI А группы. Биогенная роль данных элементов, применение их соединений в медицине.

11. Характеристика элементов VII А группы. Их биогенная роль и применение в медицине.

12. Общая характеристика d-элементов и их соединений.

13. Характеристика элементов IV В группы. Биогенная роль и применение соединений в медицине. Бактерицидное действие ионов серебра.

14. Характеристика элементов II В группы. Биогенная роль и применение соединений в медицине.

15. Характеристика элементов VI В группы. Биогенная роль и применение соединений в медицине.

16. Характеристика элементов VII В группы. Биогенная роль и применение соединений в медицине.

17. Характеристика элементов VIII В группы на примере триады железа. Биогенная роль и применение соединений в медицине. Типичные свойства важнейших соединений железа.

III. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

18. Развитие представлений о строении атома. Основные положения квантовой механики. Строение ядра. Стабильные и радиоактивные изотопы.

19. Характеристика энергетического состояния электрона в атоме системой квантовых чисел. Принцип Паули. Правило Хунда. Принцип минимума энергии.

20. Периодический закон Д.И. Менделеева в свете квантовой теории строения атомов, его естественнонаучное и философское значение; s-, p-, d- и f-блоки элементов.

21. Периодичность изменения радиусов атомов и ионов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности атомов.

22. Химическая связь. Природа и типы химической связи. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между их ядрами. Энергия и длина связи.

23. Описание ковалентной связи с позиций метода валентных связей. Валентность. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи. Насыщаемость ковалентной связи. π - и σ -Связи.

24. Понятие о гибридизации атомных орбиталей. Типы гибридизации. Направленность ковалентной связи. Конфигурация молекул.

25. Понятие о методе молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы образования простейших молекул (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , NO , CO) и молекулярных ионов (H_2^+ и H_2^-).

26. Ионная связь.

27. Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь. Роль водородной связи в процессе ассоциации молекул.

28. Комплексные соединения. Координационная теория Вернера. Центральный атом, лиганды. Координационное число центрального атома.

29. Строение комплексных соединений с точки зрения метода валентных связей. Типы гибридизации АО центрального атома. Конфигурация комплексных ионов. Теория кристаллического поля. Магнитные свойства комплексных ионов. Спектрохимический ряд лигандов.

30. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Хелатные и внутримолекулярные соединения. Комплексные соединения металлов

с биолигандами, их роль в организме. Применение комплексных соединений в медицине.

31. Комплексообразующая способность s-, p-, d- элементов. Реакции комплексообразования. Реакции разрушения комплексных соединений.

32. Диссоциация комплексных соединений. Константы нестойкости и устойчивости.

IV. ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

33. Качественные реакции катионов I А группы Na^+ и K^+ .

34. Качественные реакции катионов II А группы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Mg^{2+} .

35. Качественные реакции катионов III А - V А групп: Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} .

36. Качественные реакции анионов p-элементов: CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- .

37. Качественные реакции катионов d-элементов I В - VIII В групп: Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

38. Закон эквивалентов и его применение в объемном анализе. Точка эквивалентности.

39. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование). Ацидиметрия и алкалиметрия. Стандартные растворы. Кислотно-основные индикаторы.

40. Перманганатометрия. Стандартные растворы в методе перманганатометрии. Окислительная способность калий перманганата в различных средах. Особенности реакции взаимодействия калий перманганата со щавелевой кислотой в кислой среде. Определение массы Fe^{2+} в водном растворе.

41. Иодометрия. Определение окислителей и восстановителей иодометрическим методом. Прямое и косвенное титрование. Определение содержания меди в растворах.

V. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И БИОЭНЕРГЕТИКИ

42. Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики. Энергия, виды энергии.

43. Понятие о термодинамической системе. Системы изолированные, закрытые, открытые. Термодинамические параметры системы.

44. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа. Функции состояния и функции процесса. Математическое выражение первого закона для изолированных, закрытых и открытых систем. Энтальпия.

45. Термохимия. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные теплоты образования и сгорания.

46. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов. Термохимия как основа диетологии. Расход энергии при различных режимах двигательной активности.

47. Характеристика термодинамических процессов: самопроизвольные и несамопроизвольные. Второй закон термодинамики. Формулировки и математическое выражение второго закона. Неравенство Клаузиуса.

48. Энтропия: термодинамическое и статистическое толкование. Уравнение Больцмана. Расчет энтропийного фактора химической реакции по стандартным энтропиям вещества.

49. Свободная энергия Гиббса как критерий равновесия и возможности протекания самопроизвольных процессов в закрытой системе. Расчет $\Delta_r G$. Принцип энергетического сопряжения, сопряженные реакции *in vivo*.

50. Обратимые и необратимые реакции. Понятие о химическом равновесии. Кинетическое и термодинамическое описание химического равновесия. Константы химического равновесия и способы ее выражения: K_c , K_p . Связь константы равновесия с $\Delta_r G$.

51. Смещение химического равновесия обратимых реакций при изменении температуры, концентрации и давления. Принцип Ле Шателье.

VI. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

52. Предмет химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скорости и механизма биохимических процессов.

53. Скорость химической реакции для гомогенных и гетерогенных превращений. Механизм химических реакций; молекулярность реакций.

54. Закон действующих масс для скорости химической реакции. Константа скорости. Порядок реакции.

55. Кинетические уравнения простых реакций 0, 1 и 2 порядков. Время полуреакции.

56. Понятие о кинетике сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных.

57. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент реакции. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

58. Теория активного комплекса. Объяснение действия катализатора с позиций данной теории. Катализ и катализаторы. Автокаталитические реакции.

59. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Молекулярная активность (число оборотов) фермента. Факторы, влияющие на активность ферментов.

VII. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

60. Понятие о растворах. Классификация растворов. Роль растворов в жизнедеятельности организмов.

61. Способы выражения состава раствора: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, молярная доля, объемная доля, титр.

62. Термодинамика растворения. Теплота растворения.

63. Насыщенный раствор. Растворимость. Факторы, влияющие на нее.

64. Растворимость газов в жидкостях. Уравнение Генри и Сеченова. Причина возникновения кессонной болезни. Растворимость газов в крови.

65. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Константа растворимости как константа гетерогенного равновесия «труднорастворимый электролит — его насыщенный раствор». Расчет растворимости по величине константы растворимости. Гетерогенные равновесия при образовании костной ткани.

66. Растворимость жидкости в жидкости. Неограниченно смешивающиеся, несмешивающиеся и частично смешивающиеся жидкости. Закон распределения Нернста — Шилова. Экстракция из растворов.

67. Коллигативные свойства растворов. Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля.

68. Криоскопический и эбулиоскопический законы. Криоскопия и эбулиоскопия как методы экспериментального определения молярной массы растворенного вещества.

69. Осмос и осмотическое давление. Уравнение Вант-Гоффа. Полупроницаемые мембраны в организме.

70. Роль осмоса в биологических процессах. Осмотическое давление плазмы крови. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Применение изотонических растворов в медицинской практике. Плазмолиз. Гемолиз.

71. Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса. Механизм диссоциации электролитов в водных растворах. Растворы электролитов как проводники второго рода. Удельная и молярная электропроводность растворов. Электрическая проводимость биологических жидкостей и тканей в норме и патологии.

72. Основные положения теории слабых электролитов Аррениуса. Константа диссоциации, степень диссоциации. Закон разведения Оствальда.

73. Основные положения теории сильных электролитов Дебая — Гюккеля.

74. Роль электролитов в жизнедеятельности человека. Ионный состав внутри- и внеклеточных жидкостей. Ионная сила плазмы крови.

75. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов. Изотонический коэффициент Вант — Гоффа. Связь между изотоническим коэффициентом и степенью диссоциации слабого электролита или "кажущейся" степенью диссоциации сильного электролита.

76. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН, как количественная мера активной кислотности и щелочности. Измерения рН растворов. Значение рН биологических жидкостей.

77. Буферные системы, классификация, механизм их действия. Расчет рН буферных систем. Уравнение Гендерсона — Гассельбаха. Буферная емкость.

78. Буферные системы крови. Гидрокарбонатная буферная система. Гемоглобиновая буферная система. Гидрофосфатная буферная система. Белковая буферная система. Сравнительная характеристика емкости буферных систем крови. Понятие о кислотно-щелочном равновесии крови. Ацидоз и алкалоз.

79. Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Роль гидролиза в биохимических процессах.

VIII. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

80. Окислительно-восстановительные реакции. Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций. Классификация окислительно-восстановительных реакций и их роль в организме.

81. Метод электронного баланса и метод полуреакций при расстановке коэффициентов в уравнениях ОВ реакций. Важнейшие окислители и восстановители.

82. Устройство и принцип действия гальванических элементов. ОВ, диффузные и мембранные потенциалы. Уравнение Нернста. Классификация электродов.

83. Потенциометрия. Потенциометрическое определение рН растворов. Хлорсеребряный электрод. Стеклоквартовый электрод с водородной функцией.

84. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе для определения концентрации веществ и констант диссоциации слабых электролитов (на примере лабораторной работы).

85. Окислительно-восстановительные равновесия. Константа равновесия ОВ процессов. Прогнозирование направления окислительно-восстановительных реакций по величинам ОВ потенциалов (рассмотреть на конкретном примере). Расчет константы равновесия ОВР.

IX. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

86. Поверхностные явления и их значение в медицине и биологии. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом.

87. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела жидкость-газ. Уравнение Гиббса. Уравнение Шишковского. Объединенное уравнение Гиббса — Шишковского. Правило Дюкло — Траубе. Структура биологических мембран. Применение ПАВ в медицине.

88. Твердые адсорбенты. Активная поверхность как важнейшая характеристика твердых адсорбентов. Классификация твердых адсорбентов. Биологическая роль пищевого волокна.

89. Адсорбция на твердых адсорбентах. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение Ленгмюра. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни и БЭТ. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

90. Адсорбция из растворов электролитов: избирательная, ионообменная. Правила Панета — Фаянса. Иониты, их применение в медицине и биологии.

91. Адсорбционная терапия. Гемо-, лимфо- и плазмсорбция. Энтеросорбция и энтеросорбенты.

Х. ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВМС

92. Дисперсные системы. Их классификация. Методы получения и очистки коллоидных растворов.

93. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем.

94. Электрокинетические явления. Электрофорез, электроосмос. Применение электрофореза в биологических и медицинских исследованиях.

95. Строение коллоидной мицеллы лиофобных зольей. Двойной электрический слой. Электрокинетический потенциал коллоидной частицы и устойчивость коллоидного раствора.

96. Кинетическая и агрегативная устойчивость лиофобных зольей. Коагуляция и факторы ее вызывающие. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов. Кинетика коагуляции. Порог коагуляции. Правило Шульце — Гарди.

97. Понятие о теории коагуляции. Процессы коагуляции при очистке питьевой воды и сточных вод (взаимная коагуляция). Коагуляция зольей смесями электролитов. Коллоидная защита. Биологическое значение процессов коагуляции и коллоидной защиты.

98. Микрогетерогенные системы: эмульсии, аэрозоли, пены.

99. Высокомолекулярные соединения и их растворы. Природные и синтетические ВМС. Методы получения ВМС и их классификация.

100. ВМС. Растворение и набухание. Растворы ВМС.

101. Полиэлектролиты. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка белка. Методы определения ИЭТ.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / под ред. Ю. А. Ершова. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Высшая школа, 1993, 2000. — 560 с.

2. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ : учеб. пособие / под ред. Е. В. Барковского. — Минск: Выш. шк., 1997. — 176 с.

3. *Ленский, А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию / А. С. Ленский. — М.: Высш. шк., 1989. — 256 с.

Дополнительная литература

1. *Пузаков, С. А.* Химия: учебник / С. А. Пузаков. — М. : Медицина, 1995. — 624 с.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие / под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высшая школа, 1993. — 271 с.

3. *Чернышева, Л. В.* Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью : учеб. пособие / Л. В. Чернышева. — Гомель: ГоГМУ, 2004. — 83 с.

4. *Лысенкова, А. В.* Общая химия: курс лекций / А. В. Лысенкова, В. А. Филиппова, Л. В. Чернышева. — Гомель: ГомГМУ, 2010. — 168 с.

5. Справочник физико-химических величин соединений, изучаемых в курсах общей и биоорганической химии: учеб.-метод. пособие. — Гомель: ГГМИ, 2003. — 28 с.

6. *Филиппова, В. А.* Курс лекций по общей химии: учеб. пособие / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова. — Гомель, 2005. — 137 с.

7. Сборник задач по теме: химическая термодинамика: учеб.-метод. пособие. — Гомель: ГоГМУ, 2003. — 18 с.

8. *Зеленин, К. Н.* Химия: учебник для медицинских вузов / К. Н. Зеленин. — СПб.: Специальная Литература, 1997. — 688 с.

9. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU [Электронный ресурс] / Научная электронная библиотека. — М., 2005. — Режим доступа: <http://www.elibrary.ru>. — Дата доступа: 15.09.2014.

Учебное издание

Филиппова Валентина Анатольевна
Лысенкова Антонина Владимировна

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Учебно-методическое пособие для студентов 1 курса
факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран медицинских вузов,
обучающихся на русском языке**

Редактор *Т. М. Кожемякина*
Компьютерная верстка *А. М. Терехова*

Подписано в печать 01.12.2016.
Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная 65 г/м². Гарнитура «Гаймс».
Усл. печ. л. 16,04. Уч.-изд. л. 17,54. Тираж 200 экз. Заказ № 461.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Гомельский государственный медицинский университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/46 от 03.10.2013.
Ул. Ланге, 5, 246000, Гомель.

