

№ ЛД-21

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-ОСЕТИНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра химии и физики

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ (ВНЕАУДИТОРНОЙ) РАБОТЫ**

по дисциплине «**ХИМИЯ**»

основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы
специалитета по специальности 31.05.01 Лечебное дело

Часть 1

Составители: Калагова Р.В., Закаева Р.Ш., Плиева А.Г.

Владикавказ

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Большинство применяемых в лаборатории аналитической химии веществ являются в той или иной степени токсичными, поэтому работать с ними следует осторожно, с соблюдением общих правил работы в химической лаборатории.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРОБОВАТЬ АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА И РЕАГЕНТЫ НА ВКУС!

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПРИНИМАТЬ ПИЩУ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ!

Перед началом работы студенты должны ознакомиться с общими и специальными правилами работы в химической лаборатории, расписаться об этом в журнале по ТБ и при выполнении работ строго их соблюдать.

Приступать к выполнению какого-либо опыта следует после тщательного ознакомления с его описанием и подготовки необходимой посуды, оборудования и материалов; на рабочем столе, кроме этого, может находиться только лабораторный журнал для записи результатов работы. Учебные пособия лучше помещать в ящик стола.

Работу с летучими, огне- и взрывоопасными веществами, а также выпаривание растворов и прокаливание летучих соединений следует выполнять только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть подняты на высоту, удобную для работы, не более чем на одну треть. Недопустимо работать с воспламеняющимися веществами (эфир, спирт, бензол и др.) и хранить их возле зажженной горелки.

НАГРЕВАТЬ ВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА МОЖНО ТОЛЬКО НА ВОДЯНОЙ БАНЕ!

Если горячая жидкость разлилась по столу или по полу и загорелась, ее тушат сухим песком или одеялом. Никогда не следует задувать пламя.

Пробирки с растворами нельзя нагревать в открытом пламени газовой горелки. Их нагревание проводится на водяной бане, горелкой пользуются только в случае необходимости.

Концентрированными кислотами и концентрированными растворами щелочей пользоваться только под тягой. Остатки их выливать в специальную посуду в вытяжном шкафу (емкости для слива).

Отходы после работы с солями ртути, мышьяка (ЯДЫ!) и серебра собирать в специальную посуду.

ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ ТЩАТЕЛЬНО ВЫМЫТЬ РУКИ С МЫЛОМ.

Студенты допускаются к работе в лаборатории только после прохождения инструктажа по технике безопасности, что подтверждают росписью в специальном журнале, как самих студентов, так и лица, проводившего инструктаж.

Все студенты, прошедшие инструктаж, должны придерживаться правил техники безопасности. За несоблюдением правил установлена ответственность в административном или судебном порядке (с.47-83, 49 КЗОТ РФ; ст.137,140 УК РФ).

Работать в лаборатории нужно только в халатах. Без спецодежды работать студентам не разрешается. Работа студентов в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с преподавателем или лаборантом, под их наблюдением.

Беря вещество для опыта, следует внимательно прочитать этикетку и проверить содержимое по качественному признаку (цвет, запах, консистенция и т.д.).

Засасывать едкие жидкости в пипетку необходимо только с помощью груши или

пневмонасоса, а не ртом.

Нельзя оставлять без присмотра нагревательные и электрические приборы. Следует строго соблюдать правила работы с электроприборами.

Перед уходом из лаборатории обязательно проверить газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы, электрический свет.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ РАБОТНИКОВ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном состоянии электрооборудования и заземляющих устройств.

2. К работе в химической лаборатории допускаются лица, имеющие навыки в обращении с химикатами. Лица, имеющие опыт в химической лаборатории, без предварительного ознакомления с методами обращения с оборудованием, реактивами к самостоятельной работе не допускаются.

3. Запрещается выбрасывать реактивы в мусорные ящики, ссыпать или сливать один реактив с другими без разрешения преподавателя или старшего лаборанта.

4. На всех банках должна сохраняться этикетка или должна быть сделана соответствующая надпись. Для кислот обязательно указывается концентрация.

5. При размещении веществ по шкафам и отделениям необходимо учитывать «правило совместимости».

6. Запрещается выносить из лаборатории сотрудниками, а также передавать посторонним лицам кислоты, щелочи, соли и др. реактивы.

7. Запрещается оставлять без присмотра подключенные к источнику энергии приборы.

8. При обнаружении неисправности действующих электроприборов, установок немедленно докладывается заведующему лабораторией, преподавателю или электрику.

9. Весь персонал лаборатории должен уметь оказывать первую помощь пострадавшему от едких химических веществ, термических ожогов и других повреждений.

10. О каждом несчастном случае сам пострадавший или свидетель должен немедленно известить заведующего лабораторией и преподавателя.

11. В каждой химической лаборатории должны иметься аптечка, средство пожаротушения, инструкция по технике безопасности и производственной санитарии, индивидуальные средства защиты, применяемые при работе с химикатами.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОЖОГАХ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

А) при ожогах кислотами (серной, азотной, соляной, фосфорной) пораженное место необходимо промыть быстротекущей струей воды в течение 10-15 мин. после этого пораженное место промывают 3% раствором питьевой соды.

Б) При попадании кислоты или ее паров в глаза или полость рта необходимо произвести промывание или полоскание пострадавших мест 3% раствором питьевой соды (натрия гидрокарбоната), если попала кислота или насыщенным раствором борной кислоты, если попала щелочь.

В) В случае ожога едкими щелочами пораженное место следует промыть струей воды, а затем 2% раствором уксусной кислоты или 2% раствором борной кислоты.

Г) При попадании едкой щелочи в глаза и в полость рта, промывание пораженных мест следует проводить 2% раствором борной кислоты.

Д) Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то нужно промывать место подходящими растворителями (спиртом, бензолом, смотря по полярности попавшего на кожу вещества).

Е) При порезах стеклом с одновременным воздействием кислоты или щелочи, прежде всего,

промыть рану большим количеством воды, убедиться в том, что в ране осколков нет, затем быстро смазать края раны раствором йода и перевязать порез, пользуясь стерильной ватой и бинтом.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОЖОГАХ

В случаях термического ожога (от огня, пара, горящих предметов, эл. дуги) первой степени следует сделать примочки из 2% свежеприготовленного раствора пищевой соды, 2-3% раствора марганцового калия, или 96% этилового спирта.

При легких термических ожогах обожженное место можно смазать глицерином. На более сильные ожоги сразу же накладывают вату или марлю, обильно смоченную 3% раствором танина. При более серьезных ожогах (III-IV степени) необходимо немедленно отправить пострадавшего к врачу.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОТРАВЛЕНИИ

При всех отравлениях необходимо немедленно вызвать врачебную помощь и сразу же:

а) вывести пострадавшего на свежий воздух, организовать подачу кислорода для дыхания из кислородной подушки.

б) при заметном ослаблении дыхания необходимо провести искусственное дыхание с одновременным вдыханием кислорода.

в) дать пострадавшему большое количество молока (в некоторых случаях кофе).

ВЕЩЕСТВА, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ОТРАВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРОТИВОЯДИЯ

№	Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
1.	Жидкие и твердые металлы, аммиак	Кислород, свежий воздух, вдыхание спирта, эфирных паров, крепкий кофе или чай.
2.	Барий, растворимые соли	Вызвать рвоту, дать слабительное (серноокислый магний или серноокислый натрий).
3.	Йод	Вызвать рвоту, дать 1% раствор серноватовокислого натрия, молоко.
4.	Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод, полоскать рот водой и 5% раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и жидкое мучное тесто.
5.	Перманганаты	Дать воды. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер.
6.	Свинца соединения	Дать большое количество 10% раствора серноокислого магния.
7.	Серебра соединения	Дать большое количество 10% раствора хлористого натрия.
8.	Щавелевая кислота	Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло.
9.	Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо.
10.	Пары кислот (соляной и серной)	Свежий воздух, покой.
11.	Пары азотной кислоты	Покой, вдыхание кислорода
12.	Сернистый газ	Промывание носа и полоскание полости рта 2% раствором двууглекислого натрия.
13.	Хлороформ, четыреххлористый углерод	Свежий воздух, кофе, кофеин, крепкий чай.

РАБОТА С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ

1. Для устранения возможных ожогов и поражения необходимо соблюдать следующие правила: а) перенос баллонов с кислотами, аммиаком производится только в специальных носилках или корзинах и вдвоем;
б) баллоны должны быть закрыты пробками и храниться, в корзинах;
в) разлив кислот и аммиака производится из баллонов установленных в специальные уклоняющиеся стенки;
г) запрещается переливать кислоты и аммиак в местах, необорудованных вытяжной вентиляцией;
д) разлив кислот из баллонов должен производиться двумя лицами и только в чистую посуду. Для защиты глаз одежды необходимо применять защитные очки (щиток), прорезиненный фартук.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

1. а) Наполнять тонкостенную посуду концентрированными кислотами, щелочами. б) Засасывать кислоты, щелочи и другие едкие жидкости и пипетки непосредственно ртом.
2. При разведении кислот не лить воду на кислоту. Добавлять кислоту в воду необходимо небольшими порциями при постоянном помешивании. При нарушении этого правила происходит сильный разогрев и выброс жидкости из сосуда, что может привести к несчастному случаю.
3. Категорически запрещается сливать кислоту и щелочь в одну посуду.
4. Все сухие реактивы, особенно едкие щелочи, нужно брать фарфоровыми ложечками, шпателем или пинцетом. Брать едкие щелочи руками категорически запрещается.
5. Склянки с бромом, перекисью водорода, с кислотами вскрывать таким образом, чтобы горлышко склянки было повернуто от себя.
6. Растворение щелочи производится путем прибавления к воде небольших кусочков вещества при непрерывном помешивании.
7. Все процессы и операции, связанные с выделением ядовитых газов и паров, должны производиться в вытяжном шкафу.
8. При работе с крепкими кислотами необходимо надевать защитные очки.
9. Отработанные кислоты и щелочи собирать в посуду, отдельную для кислот и для щелочей, и после нейтрализации слить в канализацию с последующим обильным смывом раковины водой.
10. Уборку кислоты, пролитой на пол или на стул, производить только после ее нейтрализации содой. Щелочи нейтрализуются разбавленной кислотой (серной).

РАБОТА С ОГНЕОПАСНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1. Для хранения легковоспламеняющихся жидкостей в лабораториях устанавливаются специальные металлические шкафы (ящики), выложенные внутри асбестом.
 2. Все бутылки и склянки с легковоспламеняющимися жидкостями, помимо надписи с названиями, должны иметь этикетки с красной надписью «ОГНЕОПАСНО».
 3. Запрещается хранить в лаборатории, легко воспламеняющиеся и горючие жидкости в количествах, превышающих 0,5 кг. каждого наименования.
 4. Работа с огнеопасными жидкостями в лаборатории, где имеется открытый огонь, запрещается.
 5. При перегонке огнеопасных жидкостей следует пользоваться круглодонными колбами, заполненными маслом, водой или песком.
 6. Выливать огнеопасные жидкости в канализацию запрещается. Отработанные огнеопасные жидкости собирают в специальную закрывающуюся тару и выносят из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.
 7. Если горящие вещества не растворимы в воде (бензин, эфир, и др.) тушить их водой нельзя. Необходимо применять песок, асбест. Если горящее вещество растворимо в воде (спирт, ацетон), его нужно тушить водой.
- Студенты, работающие в лаборатории, должны знать места расположения противопожарных

средств и аптечки. При любом несчастном случае студенты должны немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.

Тест:

1. Установите соответствие между веществами, вызывающими отравление, и мерами первой помощи:

Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
А. Жидкие и твердые металлы, аммиак	1) Вызвать рвоту, дать слабительное (серноокислый магний или серноокислый натрий).
Б. Барий, растворимые соли	2) Кислород, свежий воздух, вдыхание спирта, эфирных паров, крепкий кофе или чай.
В. Йод	3) При отравлении через пищевод, полоскать рот водой и 5% раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и жидкое мучное тесто.
Г. Минеральные кислоты	4) Вызвать рвоту, дать 1% раствор серноватокислого натрия, молоко.

2. Установите соответствие между веществами, вызывающими отравление, и мерами первой помощи:

Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
А. Перманганаты	1) Дать большое количество 10% раствора хлористого натрия.
Б. Свинца соединения	2) Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло.
В. Серебра соединения	3) Дать воды. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер.
Г. Щавелевая кислота	4) Дать большое количество 10% раствора серноокислого магния.

3. Установите соответствие между веществами, вызывающими отравление, и мерами первой помощи:

Вещества, вызывающие отравление	Меры первой помощи
А. Цинка соединения	1) Промывание носа и полоскание полости рта 2% раствором двууглекислого натрия.
Б. Пары кислот (соляной и серной)	2) Покой, вдыхание кислорода
В. Пары азотной кислоты	3) Свежий воздух, покой.
Г. Сернистый газ	4) Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо.
Д. Хлороформ, четыреххлористый углерод	5) Свежий воздух, кофе, кофеин, крепкий чай.

4. При работе с кислотами запрещается:

- 1) Надевать защитные очки.
- 2) Отработанные кислоты собирать в посуду, отдельную для кислот, и после нейтрализации слить в канализацию с последующим обильным смывом раковины водой.

- 3) Наполнять тонкостенную посуду концентрированными кислотами.
- 4) Уборку кислоты, пролитой на пол или на стул, производить только после ее нейтрализации содой.

5. Во время работы с огнеопасными веществами запрещается:

- 1) Хранить их в специальных металлических шкафах (ящиках), выложенных внутри асбестом.
- 2) Работать в лаборатории, где имеется открытый огонь.
- 3) Отработанные огнеопасные жидкости собирать в специальную закрывающуюся тару и выносить из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.
- 4) Вещества не растворимы в воде (бензин, эфир, и др.), тушить с помощью песка или асбеста.

6. Во время работы с кислотами и щелочами нужно:

- 1) Засасывать кислоты, щелочи и другие едкие жидкости и пипетки непосредственно ртом.
- 2) При разведении кислот лить воду на кислоту.
- 3) Переливать кислоты и аммиак в местах без вытяжной вентиляции.
- 4) Переносить баллоны с кислотами, аммиаком только в специальных носилках или корзинах и вдвоем.

7. Во время работы в химической лаборатории разрешается:

- 1) Выбрасывать реактивы в мусорные ящики, сыпать или сливать реактивы.
- 2) Выносить из лаборатории кислоты, щелочи, соли и др. реактивы.
- 3) Уметь оказывать первую помощь пострадавшему от едких химических веществ, термических ожогов и других повреждений.
- 4) Остатки концентрированных кислот и щелочей сливать в раковину.

8. При ожогах кислотами необходимо:

- 1) Обработать пораженное место спиртом.
- 2) Смазать края раны йодом.
- 3) Пораженное место промыть 3% раствором пищевой соды.
- 4) Обработать пораженное место насыщенным раствором борной кислоты.

Тема 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ (КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ)

Цель занятия: рассмотреть основные понятия, характеристики и классификации растворов, их способы выражения концентрации, а также физико-химические свойства. Усвоить законы осмотического давления, осмос.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Характеристики растворов, их компонентов.
- б) Способы выражения концентрации растворов, растворимость веществ.
- в) Определение закона Рауля через молярную долю растворителя и растворенного вещества.
- г) Следствия из закона Рауля.
- д) Определение осмоса; экзосмоса; эндосмоса.

Студент должен уметь:

- а) Формировать и применять для расчета свойств растворов законы осмоса и законы Рауля.
- б) Расчеты различных концентраций растворов.
- в) Определять молярную массу вещества эбуллиоскопическим и криоскопическим методом.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Предмет химии и место химии в медицине.
2. Растворы и их классификация.
3. Растворимость веществ в разных средах.
4. Концентрация и способы ее выражения.
5. Вода и ее биохимическая роль в организме.

Теоретическая часть

Для изучения биологических и медицинских дисциплин большой интерес представляет учение о растворах.

Раствором называют находящуюся в состоянии равновесия гомогенную систему переменного состава из двух или более веществ. Вещества, составляющие раствор, называют ***компонентами раствора***.

Растворы могут существовать в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном (парообразном). Примерами твердых растворов могут служить некоторые сплавы металлов, например сплав золота и меди, а газообразных – воздух.

В зависимости от размеров частиц растворы делятся на истинные и коллоидные. В истинных растворах (часто называемых просто растворами) растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня, частицы растворенного вещества не видимы ни визуально, ни под микроскопом, свободно передвигаются в среде растворителя. Истинные растворы – термодинамически устойчивые системы, неограниченно стабильные во времени. Для медиков наибольший интерес представляют жидкие растворы, к которым относятся плазма крови, моча, лимфа и другие биологические жидкости, представляющие собой очень сложные смеси белков, липидов, углеводов, солей, растворенных в воде. Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в живых организмах протекают в растворах.

Биожидкости участвуют в транспорте питательных веществ (жиров, аминокислот, кислорода), лекарственных препаратов к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов (мочевины, билирубина, углекислого газа и т.д.). В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей и органических веществ – концентрационный гомеостаз.

Все вещества в той или иной степени способны растворяться и характеризуются **растворимостью**. Некоторые вещества неограниченно растворимы друг в друге (вода–ацетон, бензол–толуол, жидкие натрий–калий). Большинство соединений ограниченно растворимы (вода–бензол, вода–бутиловый спирт, вода–поваренная соль), а многие малорастворимы или практически нерастворимы (вода–BaSO₄, вода–бензин).

Растворимостью вещества при данных условиях называют его концентрацию в насыщенном растворе. В таком растворе достигается равновесие между растворяемым веществом и раствором. В отсутствие равновесия раствор остается стабильным, если концентрация растворенного вещества меньше его растворимости (ненасыщенный раствор), или нестабильным, если в растворе содержится вещества больше его растворимости (пересыщенный раствор).

Концентрация является важнейшей характеристикой раствора.

Концентрацией вещества – компонента раствора – называют величину, измеряемую количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

В химии применяются разнообразные способы выражения концентрации растворов.

Массовая доля вещества в процентах показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащегося в 100 г (единиц массы) раствора

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%,$$

где $m(X)$ – масса данного компонента X (растворенного вещества), кг (г); $m_{p-ра}$ – масса раствора, кг (г).

Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ра}} = \frac{m(X)}{M(X)V_{p-ра}}; \text{ моль/л,}$$

где $n(X)$ – количество растворенного вещества, моль; $M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, кг/моль (г/моль); $V_{p-ра}$ – объем раствора, л.

Моляльная концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя

$$b(X) = \frac{n(X)}{m_{p-ля}} = \frac{m(X)}{M(X)m_{p-ля}}, \text{ моль/кг,}$$

где $m_{p-ля}$ – масса растворителя.

Нормальность или молярная концентрация эквивалента показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора

$$C_n = \frac{n_{\text{э}}}{V_{p-ра}}, \text{ моль/л,}$$

где $n_{\text{э}}$ – количество вещества эквивалента.

Эквивалент элемента называют реальную или условную частицу вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Эквивалент кислот определяется количеством ионов водорода H^+ , которые принимают участие в данной реакции

$$Э_{к-ты} = \frac{M}{\text{основность}}; \quad Э_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49; 1 \text{ г-ЭКВ} = 49 \text{ г.}$$

Эквивалент оснований будет определяться числом OH^- -ионов, которые прореагируют с ионами H^+

$$Э_{осн.} = \frac{M}{\text{валентность } Me}; \quad Э_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37.$$

При вычислении эквивалентов солей учитывают число ионов металла и степень его окисления

$$Э_{соли} = \frac{M}{\text{вал} - \text{ть } Me \times \text{число атомов } Me}; \quad Э_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57.$$

Эквивалент не постоянное число, зависит от реакции, в которой участвует вещество.

Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора. Единица измерения титра г/мл

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра}}$$

Диффузия

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворенного вещества в растворе.

Ж.Нолле (1748)- Открытие диффузии жидкости сквозь перегородку. Открытие осмоса.

А.Фик (1855)- Закон диффузии.

Диффузия (лат. *diffusio* — распространение, растекание, рассеивание, взаимодействие) — процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму. В некоторых ситуациях одно из веществ уже имеет выравненную концентрацию и говорят о диффузии одного вещества в другом. При этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией (по градиенту концентрации), т.е. количество частиц растворенного вещества, проходящее в единицу времени в сторону менее концентрированного раствора, будет больше, чем в обратном направлении.

Примером диффузии может служить перемешивание газов (например, распространение запахов) или жидкостей (если в воду капнуть чернил, то жидкость через некоторое время станет равномерно окрашенной). Другой пример связан с твёрдым телом: атомы соприкасающихся металлов перемешиваются на границе соприкосновения. Важную роль диффузия частиц играет в физике плазмы.

Скорость протекания диффузии зависит от многих факторов. Так, в случае металлического стержня тепловая диффузия проходит очень быстро. Если же стержень изготовлен из синтетического материала, тепловая диффузия протекает медленно. Диффузия молекул в общем случае протекает ещё медленнее. Например, если кусочек сахара опустить на дно стакана с водой и воду не перемешивать, то пройдет несколько недель, прежде чем раствор станет однородным. Ещё медленнее происходит диффузия одного твёрдого вещества в другое. Например, если медь покрыть золотом, то будет происходить диффузия золота в медь, но при нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное

давление) золотосодержащий слой достигнет толщины в несколько микронов только через несколько тысяч лет.

Диффузия обусловлена тепловым движением частиц растворенного вещества и растворителя. Хотя движение каждой частицы хаотично, в целом смещение частиц направленное – частицы растворенного вещества постепенно проникают все дальше в растворитель.

А. Эйнштейн и независимо от него М. Смолуховский вывели следующее уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль; r – радиус диффундирующих частиц, м; D – коэффициент диффузии, м²/с; η – вязкость среды, Н·с/м².

Из уравнений следует, что скорость диффузии возрастает при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости растворителя и размера диффундирующих частиц. С увеличением молекулярной массы, а, следовательно, и размеров молекул, уменьшается коэффициент диффузии и, следовательно, ее скорость.

Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах

Явление диффузии играет очень важную роль в процессах перемещения различных питательных веществ и продуктов обмена в тканевых жидкостях.

В живых организмах диффузия тесно связана со многими биологическими явлениями. Скорость многих физико-химических процессов в организме зависит, прежде всего, от скорости диффузии реагирующих веществ. Общая кинетика биологических явлений определяется наиболее медленным их этапом – диффузией реагентов, а не биохимическими реакциями, протекающими при участии ферментов с очень большой скоростью.

Каждая клетка организма представляет сложнейшую систему различных веществ (систему фаз), существенно влияющую на направление и скорость диффузии различных веществ. Изменение функционального состояния клетки, тесно связанное с общими регуляторными механизмами живых организмов, сопровождается изменением состояния фаз, их объемов, величины поверхности раздела между ними. Все это приводит к определенным изменениям в диффузии различных веществ. Интенсивность обменных реакций также оказывает регулирующее влияние на диффузию. Повышение обменных процессов усиливает использование диффундирующих реагентов и ведет к накоплению продуктов реакций, что в свою очередь повышает градиенты их концентраций и увеличивает диффузию. Понижение интенсивности обменных процессов действует в обратном направлении.

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Изучение разбавленных растворов неэлектролитов показало, что коллигативные свойства – понижение давления пара растворителя Δp , изменение температур замерзания ΔT_z и кипения ΔT_k растворителя, осмотическое давление π – изменяются пропорционально количеству растворенного неэлектролита (объединенный закон Рауля – Вант-Гоффа). Изменение коллигативных свойств растворов электролитов превышает значения, рассчитываемые по закону Рауля для растворов неэлектролитов той же концентрации.

Растворы многими свойствами отличаются от чистых растворителей.

Давление пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем. В 1886 году Рауль сформулировал закон:

Давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p x,$$

где p - давление пара над раствором, Па;

K_p – константа Рауля, Па;

x – молярная доля растворителя, равная $n_1/n_1 + n_2$ (n_1 – количество вещества растворителя, моль; n_2 – количество растворенного вещества, моль).

Растворенное вещество, занимая часть объема раствора, понижает концентрацию частиц растворителя и соответственно этому уменьшает число их, переходящих в пар.

Следствием закона (второй закон Рауля) являются два свойства растворов: температура замерзания растворов ниже, а температура кипения их (если растворенное вещество нелетучее) выше, чем у чистых растворителей, причем повышение температуры кипения ΔT_k и понижение температуры замерзания ΔT_z растворов неэлектролитов прямо пропорциональны их молярной концентрации растворов

$$\Delta T_k = K_3 b(X),$$

$$\Delta T_z = K_3 b(X),$$

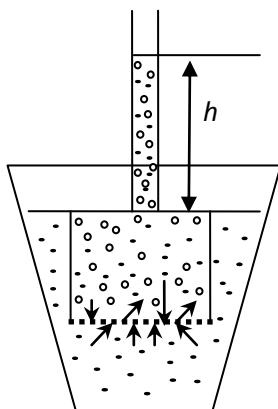
где $b(X)$ – молярная концентрация, моль/кг; K_3 и K_3 – коэффициенты пропорциональности, кг·К·моль⁻¹; которые называются соответственно эбулиометрической (определение величины, на которую повышается температура кипения растворов, называется эбулиометрией (эбулио – кипение)) и криометрической (определение величины понижения температуры замерзания, т.е. разности между температурами замерзания чистого растворителя и раствора, называется криометрией (криос – холод)) константами.

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиометрического и криометрического методов определения молярных масс веществ. Молярные масс (моль/кг) растворенных веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{K_3 m_{pв}}{\Delta T_k m_{p-ль}}$$

$$M = \frac{K_3 m_{pв}}{\Delta T_z m_{p-ль}}$$

где $m_{pв}$ – масса растворенного вещества, г; $m_{p-ль}$ – масса растворителя,



г.

Осмоз

Весьма важным в биологическом отношении свойством растворов является осмос.

В природе часто растворы отделяются от растворителя мембранами, проницаемыми лишь для частиц растворителя. В этом случае растворенное вещество диффундировать в растворитель не может, и будет наблюдаться только переход растворителя в раствор, т.е. растворитель будет перемещаться в обоих направлениях, но все же в раствор будет переходить его больше, чем в обратном направлении.

Осмозом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Для возникновения осмоса необходимо растворы разных концентраций привести в соприкосновение через полупроницаемую мембрану (проницаемую только для растворителя).

Одностороннее перемещение растворителя через мембрану можно объяснить тем, что с поверхности мембраны снизу соприкасается больше молекул растворителя, чем сверху, где часть объема занята молекулами растворенного вещества, не проникающего через нее. Поэтому в единицу времени вверх будет переходить больше молекул растворителя, чем в обратном направлении.

В результате осмоса увеличивается объем раствора, и его концентрация постепенно снижается; проникающий через мембрану в раствор растворитель увеличивает столб жидкости h и, следовательно, повышает гидростатическое давление. Одновременно будет возрастать число молекул растворителя, перемещающихся через мембрану в обратном направлении, т.е. из раствора в растворитель. Постепенно гидростатическое давление и разбавление раствора достигнут величин, при которых количество молекул растворителя, перемещающихся в обоих направлениях, уравнивается и наступит осмотическое равновесие. Развившееся в результате осмоса избыточное гидростатическое давление, измеряемое столбом раствора высотой h , при котором устанавливается осмотическое равновесие, называют **осмотическим давлением**.

Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Осмотическое давление крови

Осмотическое давление крови зависит от концентрации в плазме крови молекул растворенных в ней веществ (электролитов и неэлектролитов) и представляет собой сумму осмотических давлений содержащихся в ней ингредиентов. При этом свыше 60% осмотического давления создается хлористым натрием, а всего на долю неорганических электролитов приходится до 96% от общего осмотического давления. Осмотическое давление является одной из жестких гомеостатических констант и составляет у здорового человека в среднем 7,6 атм с возможным диапазоном колебаний 7,3-8,0 атм.

• **Изотонический раствор** (*изос – по-гречески равный*). Если жидкость внутренней среды или искусственно приготовленный раствор имеет такое же осмотическое давление, как нормальная плазма крови, подобную жидкую среду или раствор называют **изотоническим**.

• **Гипертонический раствор**. Жидкость с более высоким осмотическим давлением называется **гипертонической**,

• **Гипотонический раствор**. Жидкость с более низким осмотическим давлением называется **гипотонической**.

Осмотическое давление обеспечивает переход растворителя через полупроницаемую мембрану от раствора менее концентрированного к раствору более концентрированному, поэтому оно играет важную роль в распределении воды между внутренней средой и клетками организма. Так, если тканевая жидкость будет гипертонической, то вода будет поступать в нее с двух сторон — из крови и из клеток, напротив, при гипотоничности внеклеточной среды вода переходит в клетки и кровь.

При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют **лизисом** (см.рис.). При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание (высушивание клеток). Это явление называется **плазмолизом**.

Аналогичную реакцию можно наблюдать со стороны эритроцитов крови при изменении осмотического давления плазмы: при гипертоничности плазмы эритроциты, отдавая воду, сморщиваются, а при гипотоничности плазмы набухают и даже лопаются. Последнее, используется в практике для определения **осмотической стойкости эритроцитов**. Так, изотоничным плазме крови является 0,89% раствор NaCl. Помещенные в этот раствор эритроциты

не изменяют формы. В резко гипотоничных растворах и, особенно, воде эритроциты набухают и лопаются. Разрушение эритроцитов носит название *гемолиз*, а в гипотоничных растворах — **осмотический гемолиз**. Если приготовить ряд растворов NaCl с постепенно уменьшающейся концентрацией поваренной соли, т.е. гипотоничные растворы, и помешать в них взвесь эритроцитов, то можно найти ту концентрацию гипотоничного раствора, при котором начинается гемолиз и единичные эритроциты разрушаются или гемолизируются. Эта концентрация NaCl характеризует **минимальную осмотическую резистентность** эритроцитов (минимальный гемолиз), которая у здорового человека находится в пределах 0,5-0,4 (% раствора NaCl). В более гипотонических растворах все более количество эритроцитов гемолизируется и та концентрация NaCl, при которой все эритроциты будут лизированы, носит название **максимальной осмотической резистентности** (максимальный гемолиз). У здорового человека она колеблется от 0,34 до 0,30 (% раствора NaCl).

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных структур. Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает тургор клеток, т.е. их своеобразную упругость, способствуя тем самым поддержанию эластичности тканей, сохранению определенной формы организма и т.п.

Законы осмотического давления.

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации, коэффициенту пропорциональности и абсолютной температуре (уравнение Вант – Гоффа для неэлектролитов):

$$\pi = C(X)RT ,$$

где π – осмотическое давление, кПа; $C(X)$ – молярная концентрация, моль/л, $C(X) = \frac{n}{V}$, где n – число молей неэлектролита, V – объем раствора; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кПа×л/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

$$\pi = \frac{n}{V}RT \text{ или } \pi V = nRT .$$

Чтобы согласовать количественное описание коллигативных свойств электролитов и законы идеальных растворов, Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i , называемый изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа

$$i = \frac{\Delta T_{зэ}}{\Delta T_{зм}} = \frac{\Delta T_{кэ}}{\Delta T_{км}} = \frac{N_э}{N_m} .$$

Итак, для **растворов электролитов** формулы принимают следующий вид (*с учетом изотонического коэффициента*):

$$\Delta T_з = iK_з \cdot b(X); \quad \Delta T_к = iK_э(X)$$

$$\pi = iC(X)RT ; \quad \Delta p = i\Delta p_T ;$$

$$M = \frac{iK_з m_{pa}}{\Delta T_з m_{p-ль}} ; \quad M = \frac{iK_э m_{pa}}{\Delta T_к m_{p-ль}} .$$

Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, то по Вант-Гоффу такие растворы называются изотоническими. Независимо от природы растворенного вещества, изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе.

Поскольку при растворении реальное число частиц может отличаться от числа растворенных молекул, Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента i . По определению это отношение числа всех частиц к числу растворенных молекул:

$$i = \frac{\text{число частиц в растворе}}{\text{число молекул в растворе}}$$

Рассмотрим диссоциацию N моль электролита, диссоциирующего на n ионов. Тогда можно записать в виде

$$i = \frac{(1 - \alpha) \cdot N + \alpha \cdot n \cdot N}{N}$$

Решая его относительно α , получим

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

Определив экспериментально изотонический коэффициент, можно найти степень диссоциации α в условиях эксперимента.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,25%, 0,9% и 4% NaCl;
2. Донорская кровь.
3. Микроскоп.
4. Штатив с пробирками.
5. Микропипетки, вместимостью 5 и 1 мл.
6. Предметные и покровные стекла.

Опыт 1. Влияние изменения температуры на диффузию

В два стакана налейте воду, в один холодную, в другом – горячую. Опустите одновременно в стаканы пакетики с чаем. Повторить опыт с кристалликами перманганата калия. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 2. Наблюдение явлений гемолиза и плазмолиза эритроцитов

В 3 пробирки внесите пипеткой по 3 мл трех растворов хлорида натрия различной концентрации. В каждую пробирку добавьте микропипеткой по 0,5 мл крови. Перемешайте стеклянной палочкой. По одной капле каждой смеси нанесите палочкой на предметные стекла, закройте покровными стеклами и изучите препараты под микроскопом. Зарисуйте форму эритроцитов в каждом случае.

Рассчитайте осмотическое давление примененных в работе растворов хлорида натрия при температуре опыта, и объясните на основании полученных результатов наблюдаемые явления гемолиза и плазмолиза эритроцитов.

Вывод:

Опыт 3. Древоподобные образования

Ряд пробирок наполняют разбавленным в 8 раз жидким стеклом Na_2SiO_3 или силикатным клеем и опускают в пробирки кристаллики соли. Лучше всего для этой цели подходят хлориды, бромиды или нитраты железа, меди, марганца, никеля, кобальта и т.д. Через некоторое время из кристаллов вырастают древоподобные образования. Объясните наблюдаемое явление, сделайте выводы.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
3. Концентрация растворов и способы ее выражения.
4. Диффузия в растворах. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского.
5. Факторы, влияющие на скорость диффузии. Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах.
6. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов.
7. Закон Рауля и следствия из него: понижение температуры замерзания растворителя, повышение температуры кипения, осмос.
8. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Зависит ли осмотическое давление от природы растворенного вещества?
9. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Изотонический коэффициент.
10. Роль осмоса в биологических системах. Плазмолиз и лизис.

Выполнить задачи и упражнения:

1. Почему клубника, посыпанная сахаром, даёт сок?
2. Какую цель преследуют, посыпая снег на тротуаре солью? При каких температурах есть смысл посыпать снег на улицах солью?
3. Почему при аллергических реакциях, сопровождающихся отеками тканей, в организм вводят высококонцентрированные растворы хлорида кальция (10%) и глюкозы (20%)?
4. Где выше давление насыщенного водяного пара – над поверхностью чистой или газированной воды?
5. Как изменяется объем глазного яблока купальщика, плавающего с открытыми глазами в пресной воде?

6. Почему растворы электролитов обладают большим осмотическим давлением и обнаруживают большее понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения, чем растворы неэлектролитов той же концентрации?

7. Вычислить молекулярную массу органического вещества, если раствор 1,9 г его в 43 г воды кипит при 100,3 °С.

8. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ надо растворить в 150 г воды, чтобы: а) понизить точку замерзания на 1 °С; б) повысить точку ее кипения на 1 °С?

9. Осмотическое давление раствора глюкозы с молярной концентрацией 0,1 моль/л при 25 °С равно ___ кПа.

10. Опишите поведение эритроцитов при 310 К в растворе глюкозы с массовой долей, равной 2% (плотность раствора 1,006 г/мл).

Тестовые задания:

1. Осмос – это:

а) односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор

б) односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя из раствора с высокой концентрацией в раствор с низкой концентрацией

в) односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворимого вещества из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией

г) давление, которое необходимо приложить к раствору, прекратить диффузию через полупроницаемую мембрану

2. Одинаковое ли осмотическое давление будут иметь растворы сахарозы, калия хлорида, натрия сульфата одинаковой молярной концентрации при одинаковой температуре?

а) одинаковое;

б) различное

в) зависит от атмосферного давления

г) одинаковое при любой температуре

3. Для уничтожения бактерий, вызывающих ботулизм, в качестве консерванта используется раствор с высоким содержанием сахара. С чем это связано?

а) с нарушением подвижности бактерий

б) с явлением плазмолиза

в) с явлением гемолиза

г) с явлением изоосмоса

4. Какие электролиты будут иметь одинаковое осмотическое давление при одинаковой температуре и молярной концентрации.

а) Na_2SO_4 и $NaCl$

б) $NaCl$ и KCl

в) $CaCl_2$ и KCl

г) $NaCl$ и $BaCl_2$

5. Какое из следующих свойств относится к коллигативным?

а) температура кипения растворителя

б) электролитическая диссоциация

в) температура кипения раствора по сравнению с чистым растворителем

г) растворимость веществ

6. Плазмолиз живой клетки происходит, если поместить её в:

- а) 0,9 % раствор NaCl
- б) 10 % раствор NaCl
- в) дистиллированную воду
- г) 1 % раствор NaCl

7. Моляльная концентрация показывает:

- а) число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя
- б) число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 л растворителя
- в) число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1000 г раствора
- г) число граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора

8. Для какого из растворов NaCl осмотическое давление будет наибольшим:

- а) $C_m(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л
- б) $C_m(\text{NaCl}) = 0,0001$ моль/л
- в) $C_m(\text{NaCl}) = 0,01$ моль/л
- г) $C_m(\text{NaCl}) = 0,001$ моль/л

9. Какое осмотическое давление должны иметь растворы, которые используются в медицинской практике как изотонические растворы или кровезаменители:

- а) 500-600 кПа
- б) 740-800 кПа
- в) 800-900 кПа
- г) 400-500 кПа

10. Осмотическое давление раствора можно рассчитать пользуясь:

- а) Законом Вант-Гоффа
- б) законом Рауля
- в) законом Фика
- г) Законом Генри

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2007.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 2007

Тема 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

Цель занятия: рассмотреть основные понятия химической кинетики. Ознакомиться законом действующих масс и на его основе изучить основные количественные характеристики химического равновесия.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

а) Что такое скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Константа скорости реакции. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.

б) Молекулярность реакции, порядок реакции.

Студент должен уметь:

а) Определять константу скорости реакции.

б) Экспериментально доказать, что константа скорости не зависит от концентрации реагентов.

в) Объяснять в каких случаях порядок и молекулярность реакции не совпадают.

г) описывать кинетику процессов всасывания, распределения метаболитов.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Растворы и их классификация.

2. Способы выражения концентрации растворов.

3. Типы химических реакций.

4. Понятие скорости реакции. Факторы влияющие на скорость реакции.

5. Гомогенная, гетерогенная системы, гомогенный и гетерогенный катализ.

Теоретическая часть

Химической кинетикой называется учение о скорости химической реакции и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, присутствия катализаторов.

Скорость реакции – это изменение концентрации одного из веществ в единицу времени при неизменном объеме.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции) и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, **гетерогенной** – система, состоящая из нескольких фаз.

Фаза – часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступившего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы.

Оба эти определения можно записать в математической форме:

$$v_{\text{гомог.}} = \frac{\Delta n}{V\Delta t}; \quad v_{\text{гетерог.}} = \frac{\Delta n}{S\Delta t},$$

где $v_{\text{гомог.}}$ – скорость реакции в гомогенной системе; $v_{\text{гетерог.}}$ – скорость реакции в гетерогенной системе; n – число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ; V – объем системы; t – время; S – площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция.

Средняя скорость реакции \bar{v} за данный промежуток времени $t_2 - t_1$ будет

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где ΔC – изменение концентрации определяемого вещества за промежуток времени Δt .

Средняя скорость реакции \bar{v} всегда считается положительной, а отношение в правой части уравнения может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, каким методом изучают кинетику процесса: по убыванию концентрации исходных веществ или по накоплению продуктов реакции.

Средняя скорость не отражает истинной скорости в каждый момент времени, поэтому математически истинную скорость v реакции в данный момент принято выражать отношением бесконечно малого изменения концентрации dC к бесконечно малому отрезку времени dt , в течение которого произошло изменение концентрации:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Скорость химической реакции зависит от концентрации, температуры, давления (для газов), степени измельченности (для твердых веществ), присутствия катализаторов, от природы вещества и среды.

Основной постулат химической кинетики – **закон действия масс**:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Так, скорость реакции



может быть записана

$$v = k[A]^a[B]^b,$$

где $[A]$, $[B]$ – концентрации реагирующих веществ;

k – коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости химической реакции. k зависит от тех же факторов, что и скорость, кроме концентрации.

В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости.

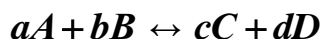
В случаях, когда при реакции выделяется газ, выпадает осадок, образуется малодиссоциируемое вещество, выделяется большое количество энергии, реакции практически необратимы.

Принцип Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия.

Для реакции



Согласно закону действия масс, скорости прямой v_1 и обратной v_2 реакций выражаются уравнениями:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b; \quad v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны друг другу, откуда

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Константа равновесия K равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Константа равновесия K связана с выходом реакции следующим образом:

при $K \gg 1$ выход продуктов реакции большой;
при $K \ll 1$ выход продуктов реакции маленький.

Зависимость скорости химических реакций от температуры

При повышении температуры в значительной степени увеличивается скорость химической реакции. Это увеличение можно характеризовать при помощи температурного коэффициента скорости реакции γ , который представляет собой отношение констант скоростей при изменении температуры на 10° :

$$\gamma = \frac{k_{t+10^\circ}}{k_t},$$

где k_{t+10° – константа скорости реакции при $t + 10^\circ$;

k_t – константа скорости реакции при температуре t .

Согласно приближенному (эмпирическому) **правилу Вант-Гоффа** величина температурного коэффициента γ колеблется в пределах $2 \div 4$, т.е. при повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в два – четыре раза

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа является приближенным, более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где E – энергия активации. Энергия, которая должна быть сообщена неактивным молекулам для перехода их в активное состояние, называется **энергией активации**. R – газовая постоянная.

Скорость химической реакции зависит от концентрации активных молекул. Это нашло свое отражение в исследованиях С. Аррениуса, который показал, что количество активных молекул может быть вычислено по уравнению:

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

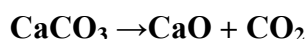
где N – число активных молекул; N_0 – общее число молекул.

Порядок и молекулярность реакции

Химические реакции могут быть классифицированы по признаку молекулярности реакции или по признаку порядка реакции.

Молекулярность – число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции разделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

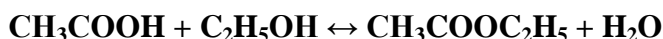
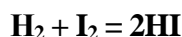
Мономолекулярными называются такие реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует только одна молекула. Мономолекулярные реакции типа $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$ – распад молекул на более простые составные части:



$$v = kC$$

Скорость такой реакции зависит от концентрации только одного вещества.

Бимолекулярные реакции типа $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow B$ – в элементарном акте участвуют две молекулы одинаковой или различной природы:



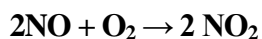
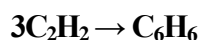
$v = kC_1C_2$ – зависит от концентрации двух веществ.

Тримолекулярными называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы.

Тримолекулярные реакции – $A + 2B \rightarrow C$;



Примеры реакций:



$v = kC_1C_2C_3$ – зависит от концентрации трёх веществ.

На практике приходится иметь дело только с этими тремя типами реакций. Реакции, в которых принимает участие больше трёх частиц, состоят из нескольких элементарных стадий – моно-, би- и тримолекулярных.

Порядок реакции – это сумма показателей степеней при концентрациях, входящих в уравнение скорости химической реакции.

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Реакции могут быть первого ($v = kC$); второго ($v = kC^2$); третьего ($v = kC^3$), а также нулевого и дробного порядка.

Реакции, в уравнение скорости которых входит концентрация реагирующего вещества в первой степени, называются **реакциями первого порядка**.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

где k – константа скорости;

a – исходное количество вещества;

x – количество вещества за промежуток времени t ;

$(a-x)$ – количество вещества, оставшееся к концу времени t .

2,303 – модуль перехода от натуральных логарифмов к десятичным.

Реакции, скорость которых пропорциональна произведению двух концентраций или квадрату концентраций, называются **реакциями второго порядка**.

Кинетическое уравнение реакции второго порядка

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Дробный порядок – в сложных реакциях, протекающих через промежуточные стадии.

Нулевой порядок в реакциях, когда скорость подвода вещества больше скорости его расходования. В таких реакциях скорость равна постоянной величине $v = k$.

Причины несовпадения молекулярности и порядка

1) Постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции.



$[H_2O] = const$, следовательно, $v = kC_{\text{эфира}}C_{H_2O} = k'C_{\text{эфира}}$, т.е. реакция бимолекулярная, но первого порядка.

2) Ступенчатый характер реакции (например, хлорирование NO):



1) стадия: $NO + Cl_2 = NOCl_2$ – быстро

2) стадия: $NOCl_2 + NO = 2NOCl$ – медленно

$v = kC_{NOCl_2}C_{NO}$ – второго порядка, но тримолекулярная.

Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, в которых изменяется концентрация только одного реагирующего вещества при практически постоянной концентрации других, протекают по типу мономолекулярной и называются псевдомономолекулярными.

Катализ

Вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется **катализатором**.

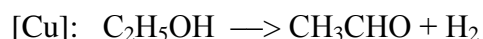
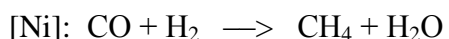
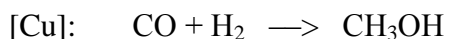
Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

Если от добавления катализатора к реагирующей смеси скорость химической реакции увеличивается, катализ называется *положительным*, если же реакция замедляется, то катализ называют *отрицательным*.

Если ускорение реакции вызывается катализатором, образующимся в ходе химического процесса, то реакция называется аутокаталитической, а само явление – *аутокатализом*.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:



Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (см. рис.1).

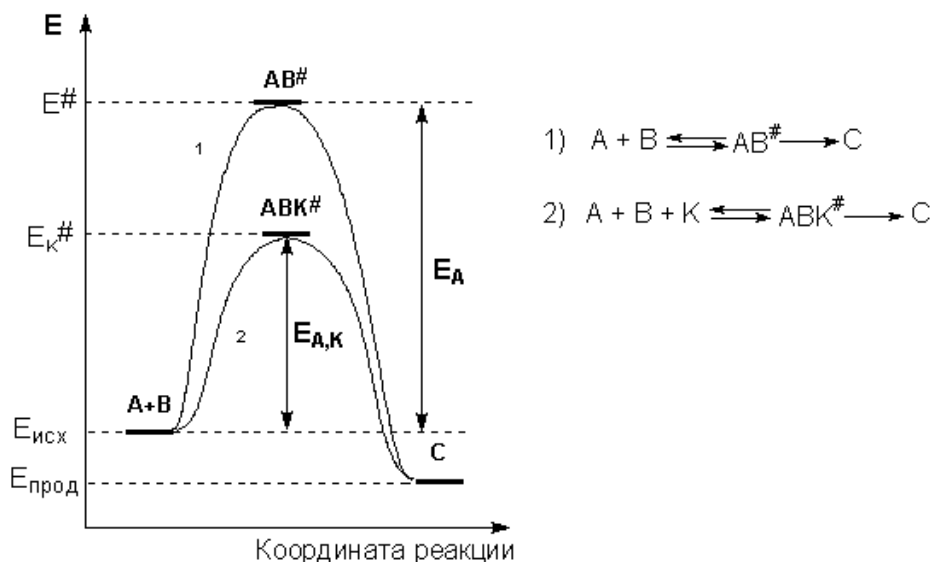


Рис. 1. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

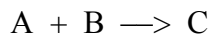
Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, *никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса* (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

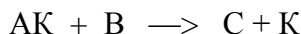
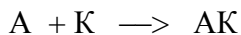
Гомогенный катализ протекает в одной фазе, когда реагирующие вещества и сам катализатор образуют газообразную или жидкую гомогенную (однородную) систему.

Гетерогенный катализ протекает на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами, т.е. реакция идет на поверхности катализатора.

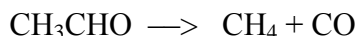
Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию



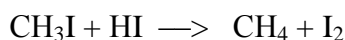
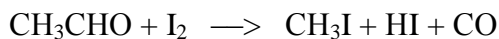
В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс АВК[#]) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:



Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 105 раз. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

Автокатализ – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов.

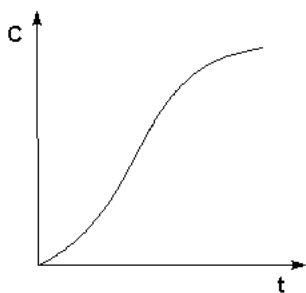


Рис. 2. Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции.

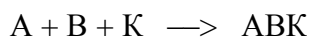
В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров.

Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые ускоряют реакцию гидролиза.

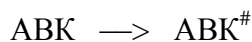
Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид (рис. 2).

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

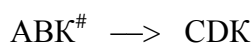
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



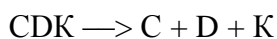
3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



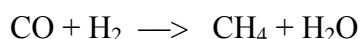
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции



введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

Ферментативный катализ

Ферментами называют биологические катализаторы, которые являются продуктами жизнедеятельности живых организмов.

По своей активности биологические катализаторы в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов. Присутствие ферментов в ничтожно малых количествах способно расщеплять огромные количества реагирующих веществ. Так, 1 г кристаллического пепсина расщепляет 50 кг коагулированного яичного белка.

В отличие от химических катализаторов ферменты обладают значительно большей специфичностью: каждый из них действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций, протекающих в организме.

В отличие от неорганических катализаторов, фермент в процессе протекания каталитической реакции постепенно разрушается и утрачивает свою активность. Это явление получило название *инактивации*.

По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты имеют значительно более сложное строение. Каждый фермент содержит белок, которым и обусловлена высокая специфичность биологических катализаторов. По своему строению ферменты подразделяются на два больших класса: однокомпонентные и двухкомпонентные. Однокомпонентные состоят только из белковых тел, которые обладают каталитическими свойствами. К двухкомпонентным относятся такие ферменты, которые состоят из белковой и небелковой части, называемой *простетической группой* или *коферментом*.

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами Fe^{2+} , составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3.5 \cdot 10^7$, т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя $7.4 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность*. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента; т.о., стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является скоростьюопределяющей (лимитирующей).



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показали, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (см. рис. 2) и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left(1 + \frac{K_m}{C_s} \right)^{-1}$$

Здесь K_m – константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при $V = \frac{1}{2} V_{\max}$. Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше K_m , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая *чувствительность активности ферментов к внешним условиям* – pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении pH или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

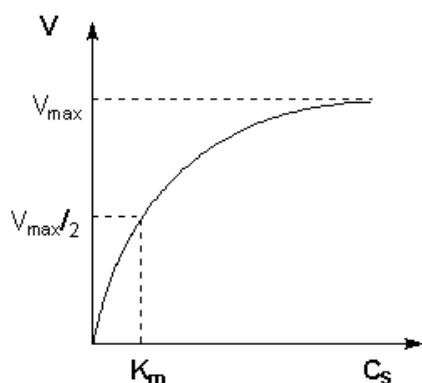


Рис. 2. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

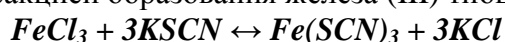
Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,4 % KI, 1 моль/л и 2 н H₂SO₄, 0,05 н и 1 моль/л Na₂S₂O₃, 0,05 н H₂O₂, 2 моль/л HCl, 5 % щавелевой кислоты, 2 М бромиды калия, 30 % пероксида водорода, 2 М сульфата марганца, 5 % дихромата калия, 10 % аммиака, перманганата калия.
2. 0,5% раствор крахмала.
3. Мерные колбы, цилиндры 50 мл.
4. Штатив с пробирками.
5. Бюретки на 25-30 мл.
6. Термостат, термометр.
7. Секундомер.
8. Вода дистиллированная.
9. Технохимические весы.
10. Кусок мрамора, порошок мела или мрамора.
11. Волюмометр.
12. Колбы с отводом.
13. Диоксид марганца, диоксид свинца.

Опыт 1. Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов

Для опыта воспользуемся реакцией образования железа (III) тиоционата:



(точнее, в данной реакции получают тиоцианатные комплексы железа (III) с числом тиоцианатных групп у атома железа от 1 до 6).

Тиоцианат железа (III) интенсивно окрашен в красный цвет. Раствор FeCl₃ – желтоватый, а растворы KSCN и KCl бесцветны. При изменении концентрации Fe(SCN)₃ окраска раствора изменится, что позволяет визуально установить направление смещений равновесия.

Результаты записать в виде таблицы:

№ пробирки	Добавлено в пробирку	Наблюдение – изменение интенсивности окраски	Вывод – направление смещения равновесия
1	FeCl ₃ (р)		
2	KSCN (р)		
3	KCl (т)		
4	-		

К 20 мл воды в небольшом стакане прибавьте по 1-2 капли насыщенных растворов **FeCl₃** и **KSCN**. Полученный раствор разлейте в 4 пробирки, затем в первую пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора **FeCl₃**. Что наблюдаете? Запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и укажите направление смещения равновесия (стрелка вправо или влево).

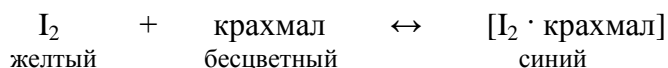
Затем во вторую пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора **KSCN**. Снова отметьте и запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и укажите направление смещения равновесия. В третью пробирку прибавьте немного кристаллического **KCl**. Сравните окраску в третьей пробирке с окраской раствора в четвертой пробирке, которую оставили для сравнения. Запишите в таблицу наблюдаемые изменения окраски и укажите

направление смещения равновесия. Соответствуют ли наблюдаемые направления смещения химического равновесия принципу Ле Шателье. Сформулируйте принцип Ле Шателье.

Вывод:

Опыт 2. *Смещение химического равновесия при изменении температуры*

В две пробирки внесите по 4-5 мл раствора крахмала и прибавьте туда же по 3-4 капли раствора I_2 . Запишите цвет образовавшегося раствора. Одну пробирку оставьте для сравнения, а вторую опустите на несколько минут в стакан с горячей водой. Запишите наблюдаемое изменение окраски раствора. Охладите нагретую пробирку. Что происходит? Запишите наблюдаемое изменение окраски. Основываясь на результатах наблюдений сделайте вывод о направлении смещения равновесия при нагревании и охлаждении в изучаемой системе:



Исходя из принципа Ле Шателье ответьте на вопрос экзо- или эндо термической является реакция образования иодкрахмального комплекса и реакция его диссоциации. Запишите выражение для закона действующих масс (ЗДМ) изученных равновесий.

Вывод:

Опыт 3. *Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от концентрации*

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере реакции взаимодействия раствора тиосульфата натрия и серной кислоты:



при различных концентрациях тиосульфата натрия. Скорость реакции измеряется временем от начала сливания растворов до появления во всех опытах одинаковой плотности суспензии серы. Чем меньше концентрация раствора тиосульфата натрия, тем больше будет этот промежуток времени (меньше скорость реакции).

Растворы $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 отмерять разными цилиндрами.

А. В колбу отмерить 10 мл 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ и 20 мл воды.

К раствору $Na_2S_2O_3$ добавить 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 и сразу же начать отсчет времени по секундомеру с момента перемешивания растворов до начала помутнения — τ_1 .

Б. В колбу отмерить 20 мл 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ и 10 мл дистиллированной воды. Добавить 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 и отметить время начала помутнения — τ_2 .

В. В колбу отмерить 30 мл 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ и добавить 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Отметить время появления суспензии серы — τ_3 . По данным опытов рассчитать концентрацию и величины, пропорциональные скорости реакции. Результаты записать в таблицу по форме:

№ опыта	Объем, мл			Концентрация створа $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $C = 0,1/(X_1+X_2+X_3)$, моль/л	Время до начала помутнения, τ , сек
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (X_1)$	$\text{H}_2\text{O} (X_2)$	$\text{H}_2\text{SO}_4 (X_3)$		
А	10	20	10		τ_1
Б	20	10	10		τ_2
В	30	-	10		τ_3

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, откладывая на оси абсцисс концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а на оси ординат — величину, пропорциональную скорости.

На основании полученного графика сделать вывод о влиянии концентрации на скорость реакции. Написать уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс.

Вывод:

Опыт 5. *Влияние поверхности реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе*

Уравновесить на технохимических весах кусочек мрамора (или мела) и такую же массу порошка мрамора (или мела) — приблизительно 0,5 г. В две пробирки налить по 5 мл разбавленной соляной кислоты и внести в них одновременно навески мрамора или мела: кусочек — в одну пробирку, порошок — в другую. Отметить время, которое потребуется для полного растворения мрамора (мела). В какой пробирке реакция протекает быстрее и почему?

Написать уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс. Сделать вывод о влиянии поверхности реагирующих веществ на скорость реакции, протекающей в гетерогенной системе.

Вывод:

Опыт 6. *Влияние активности катализатора на скорость химической реакции (Разложение пероксида водорода)*

В две пробирки внести по 10 капель 30% -ного раствора пероксида водорода НД. В одну пробирку добавить немного диоксида марганца MnO_2 , а в другую — столько же диоксида свинца PbO_2 . О скорости разложения H_2O_2 судят по интенсивности выделения пузырьков газа. Как доказать, что в обеих пробирках выделяется кислород? Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Предмет химической кинетики. Что понимают под скоростью химической реакции?
2. В чем различие гомогенных и гетерогенных химических процессов? Обратимые и необратимые реакции.
3. Как выражается средняя и истинная скорость химических реакций?
4. Закон действия масс. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
5. Какие факторы влияют на скорость химической реакции? Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.
6. Какое явление называется катализом? Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного? В чем особенности ферментативного катализа?
7. Что понимается под состоянием химического равновесия? Выражение константы равновесия через равновесные концентрации реагирующих веществ. Каков физический смысл константы равновесия?
8. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
9. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 30 до 70 °С, если температурный коэффициент скорости равен 2.
10. Запишите кинетическое уравнение для следующих уравнений реакций:
 - а) $S(тв) + O_2(г) = SO_2(г)$
 - б) $2SO_2(г) + O_2(г) = 2SO_3(ж)$

Тестовые задания:

1. Скорость любой химической реакции зависит от:
 - а) давления
 - б) температуры
 - в) площади соприкосновения реагирующих веществ
 - г) всех вышеперечисленных факторов
2. Во сколько раз изменится скорость реакции: $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ при повышении давления в системе в 3 раза?
 - а) увеличится в 9 раз
 - б) увеличится в 6 раз
 - в) увеличится в 27 раз
 - г) увеличится в 18 раз
3. Единица измерения скорости гомогенной реакции:
 - а) моль/(л·с)
 - б) (кмоль·м³)/ч
 - в) (моль·с)/мл
 - г) (л·с)/моль
4. В реакции, схема которой $2A(г) + B(г) = C + D$ концентрацию вещества А увеличили в 2 раза, а вещества В - в 3 раза. Скорость реакции при этом возрастёт:
 - а) в 12 раз
 - б) в 6 раз
 - в) в 1,5 раза
 - г) в 3 раза
5. Для увеличения скорости химической реакции $Mg(т) + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$ необходимо:

- а) добавить несколько кусочков магния
- б) увеличить концентрацию ионов водорода
- в) уменьшить температуру
- г) увеличить концентрацию ионов магния

6. Для увеличения скорости реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + Q$ необходимо:

- а) увеличить концентрацию CO
- б) уменьшить концентрацию O₂
- в) понизить давление
- г) понизить температуру

7. На скорость химической реакции между раствором серной кислоты и железом не оказывает влияния:

- а) концентрация кислоты
- б) измельчение железа
- в) температура реакции
- г) увеличение давления

8. Температурный коэффициент реакции равен 2. На сколько градусов надо уменьшить температуру, чтобы скорость реакции уменьшилась в 16 раз:

- а) на 20 °С
- б) на 30 °С
- в) на 40 °С
- г) на 50 °С

9. Константа скорости химической реакции не зависит:

- а) от природы реагирующих веществ
- б) от концентрации реагирующих веществ
- в) от температуры
- г) от наличия катализатора

10. В любой химической реакции равновесие смещается при:

- а) изменении температуры
- б) при изменении давления
- в) при действии катализаторов
- г) при изменении площади соприкосновения реагирующих веществ.

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 3. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА

Цель занятия: закрепить знания по химии ионных равновесий. Усвоить основные понятия теории электролитической диссоциации, теории Дебая-Хюккеля, закона Оствальда, уметь рассчитывать константы и степень ионизации растворов электролитов. Рассмотреть понятия сольволиза и гидролиза, основные типы гидролиза солей, количественные характеристики гидролиза. Уметь рассчитывать константы и степень гидролиза солей. Изучить роль гидролиза в процессах жизнедеятельности, гидролиз АТФ.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Понятия электролитов, неэлектролитов.
- б) Положения теории электролитической диссоциации.
- в) Константы ионизации слабого электролита. Закон разведения Оствальда.
- г) Общие положения теории Дебая-Хюккеля. Ионная сила раствора. Активность, коэффициент активности ионов.
- д) Определение гидролиза. Типы гидролиза в зависимости от природы соли.
- е) Гидролиз АТФ.

Студент должен уметь:

- а) Писать уравнения диссоциации электролитов и выражения для константы диссоциации слабых электролитов.
- б) Объяснить смещение ионного равновесия при добавлении одноименных ионов.
- в) Писать уравнения реакций амфотерных электролитов с кислотами и щелочами.
- г) Писать уравнения гидролиза различных типов солей.
- д) Рассчитывать значения константы гидролиза и значения рН для различных типов солей.
- е) Экспериментально определять по значению рН тип соли, степень ее гидролиза.
- ж) Объяснять образование кислых, основных солей, доказать их значения рН.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Понятие и классификация растворов.
2. Электролиты и их классификация.
3. Теория электролитической диссоциации.
4. Понятие гидролиза.
5. Типы солей и их гидролиз.

Теоретическая часть

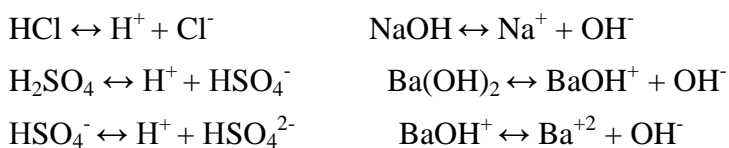
Учение о растворах представляет для медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости – кровь, лимфа, моча, слюна, пот – являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Биологические жидкости и ткани содержат много различных электролитов: NaCl, KCl, HCl, CaCl₂, NaH₂PO₄, NaHCO₃ и др. Концентрация ионов регулирует распределение воды между внеклеточным пространством и клетками тканей, а также между внеклеточным пространством и мочой. Кислотно-щелочное равновесие в крови и биожидкостях определяется содержанием слабых и сильных электролитов: Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, H₂CO₃, NaHCO₃ и др. Ионы играют определенную роль в создании осмотического давления различных биологических жидкостей.

Водные растворы разнообразных веществ сильно различаются по способности проводить электрический ток. Вода имеет малую удельную электрическую проводимость и соответственно большое удельное сопротивление (-10⁶ Ом-м). Есть вещества, при растворении которых

электрическая проводимость получаемого раствора практически не возрастает. Примерами таких веществ являются углеводы (сахароза, глюкоза и др.), карбамид, спирты. Их называют неэлектролитами. Неорганические и органические вещества, относящиеся к классам кислот, оснований и солей, образуют растворы с большой электрической проводимостью, т.е. вещества, проводящие в растворах и расплавах электрический ток, называются электролитами.

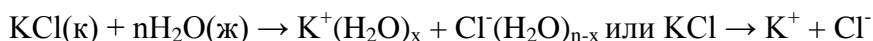
Электролитами называются соединения, которые существуют в растворе в виде ионов независимо от прохождения или не прохождения через раствор электрического тока.

До Аррениуса полагали, что электролиты проводят ток в результате диссоциации молекул на ионы под действием электрического поля. Развивая эту идею дальше, он опубликовал в 1887 г. теорию электролитической диссоциации и пришел к выводу, что диссоциация молекул электролитов на ионы происходит уже в процессе растворения. *Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем называется электролитической диссоциацией (ионизацией).*



Причиной, вызывающей распад растворенного вещества на ионы, является интенсивное взаимодействие ионов с молекулами растворителя, т.е. **сольватация** ионов. Частный случай сольватации ионов есть **гидратация**, т.е. взаимодействие их с водой.

Диссоциация солей с ионной связью. При взаимодействии хлорида калия с водой происходит разрушение кристаллической решетки соли под действием молекул воды и гидратация ионов:



Диссоциация полярных молекул. При растворении хлороводорода в воде происходит его полная ионизация. Распад молекулы HCl на ионы H⁺ и Cl⁻ сопровождается гидратацией (взаимодействием с молекулами воды, с образованием гидратированных ионов)



Различные электролиты диссоциируют на ионы различной степени.

Впервые представление о гидратации ионов было введено Д.И. Менделеевым в его химической теории растворов. Дальнейшие исследования И.А. Каблукова и В.А. Кистяковского, а также теория электролитической диссоциации С. Аррениуса оказались плодотворными для объяснения свойств растворов электролитов.

Процесс диссоциации – обратим (справедливо для слабых электролитов). Наряду с распадом электролитов на ионы идет обратный процесс – рекомбинация – образование из ионов молекул. Чем полярнее растворитель, тем сильнее диссоциация.

Диссоциация – процесс стадийный. Первой стадией диссоциации является гидратация (сольватация). При растворении электролитов в воде диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионам растворяемого вещества.

Вторую стадию диссоциации называют поляризацией молекулы растворяемого вещества. В веществах с полярными молекулами, например в HCl, под действием молекул растворителя происходит сильное смещение связывающих электронов и связь H-Cl становится ионной.

Третьей стадией является собственно диссоциация, т.е. разрушение поляризованной «молекулы» и образование гидратированных ионов.

По способности образовывать ионы в растворе электролиты делят на две группы: слабые и сильные.

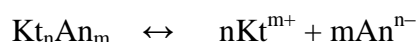
К *сильным электролитам* относятся все соли, образованные сильным основанием или сильной кислотой, и большая часть солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой. Из наиболее важных кислот и оснований к сильным электролитам принадлежат H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$. Многие сильные электролиты кристаллизуются в кристаллах с ионной решеткой.

К *слабым электролитам* относятся ковалентные соединения, подвергающиеся в воде частичной диссоциации. Это, прежде всего, слабые кислоты (H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , $HClO$, H_3BO_3) и слабые основания, а также некоторые соли. К слабым электролитам принадлежит большинство органических кислот, фенолы, амины.

Слабые электролиты. Степень диссоциации

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым. Молекулы распадаются на ионы, а образующиеся ионы противоположного знака, встречаясь в растворе, могут вновь соединяться в молекулы.

Диссоциацию электролита Kt_nAn_m можно представить:



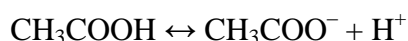
Так как слабые электролиты подчиняются закону действующих масс, это равновесие может количественно характеризоваться константой равновесия, называемой в данном случае **константой диссоциации K_δ** .

Константа диссоциации для рассматриваемого электролита:

$$K_\delta = \frac{[Kt^{m+}]^n [An^{n-}]^m}{[Kt_nAn_m]}$$

где $[Kt^{m+}]$ и $[An^{n-}]$ – молярные равновесные концентрации ионов электролита; $[Kt_nAn_m]$ – молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

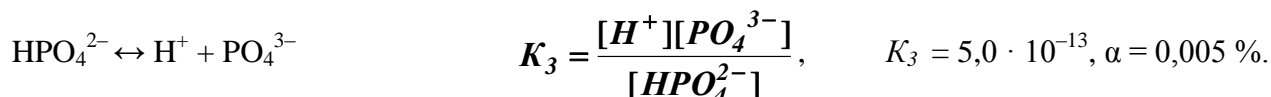
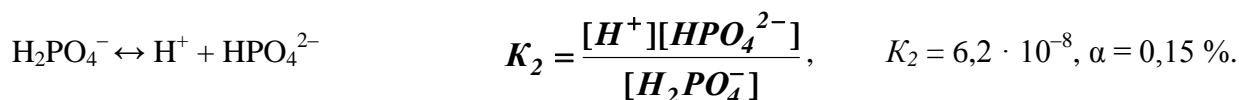
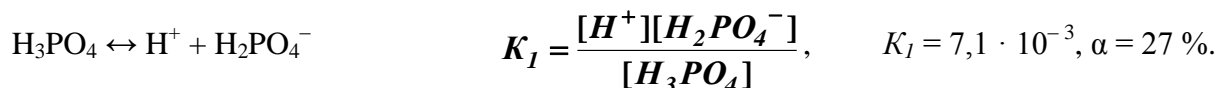
Для диссоциации уксусной кислоты:



константа диссоциации

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

Многоосновные кислоты и многоосновные основания диссоциируют ступенчато:

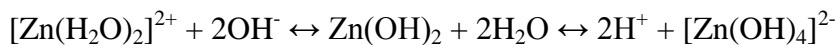


$$K_{\text{сум.}} = \frac{[H^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{\text{сум}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Как видно, константа диссоциации по первой ступени больше последующих констант $K_1 > K_2 > K_3$. Константа диссоциации суммарного процесса равна произведению констант диссоциации по всем ступеням: $K_\delta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2,2 \cdot 10^{-22}$.

Амфотерные электролиты диссоциируют в водном растворе по типу кислоты и по типу основания, например:



К ним относят: $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$ и т. д.

Количественная характеристика равновесного состояния диссоциации слабого электролита может быть получена также с использованием степени диссоциации α .

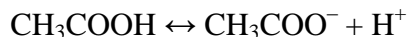
Полнота распада характеризуется *степенью диссоциации*. **Степенью диссоциации** (α) называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n_i) к общему числу молекул растворенного вещества (N_i) в растворе

$$\alpha = n_i / N_i$$

Степень диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры и степени его разбавления.

Для растворов слабых электролитов Оствальд установил взаимосвязь между константой диссоциации K_δ , степенью диссоциации α и молярной концентрацией растворов C .

При растворении слабого электролита в растворе устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Рассмотрим эту взаимосвязь на примере диссоциации уксусной кислоты:



Количество диссоциированных молекул кислоты и, следовательно, концентрация каждого из образовавшихся ионов $[H^+]$ и $[CH_3COO^-]$ равна $C\alpha$. Тогда концентрация недиссоциированных молекул будет $C - C\alpha$, или $C(1 - \alpha)$. Подставив эти значения концентраций ионов и молекул в уравнение константы равновесия реакции диссоциации CH_3COOH , получим

$$K_\delta = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)}$$

После преобразования получим уравнение, являющееся математическим выражением **закона разведения Оствальда**:

$$K_\delta = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$. Следовательно, величиной α в знаменателе можно пренебречь и уравнение (1) примет вид

$$K_\delta \approx \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_\delta}{C}} \quad (2)$$

Если вместо $1/C$ в уравнение (2) подставить $V = 1/C$, называемую разбавлением, уравнение (2) примет вид

$$\alpha \approx \sqrt{K_\delta V}$$

Соответственно, закон Оствальда может быть сформулирован следующим образом: *степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.*

Сильные электролиты не подчиняются этому закону.

Сильные электролиты в отличие от слабых электролитов не только в разбавленных, но и в растворах значительной концентрации содержатся только в виде ионов. Закономерности, выведенные для слабых электролитов, не могут применяться без соответствующих поправок к сильным электролитам.

П. Дебай и Г. Хюккель предположили, что основной причиной резкого различия в поведении сильных и слабых электролитов является наличие в растворах сильных электролитов межйонных взаимодействий. Ионы, находящиеся в растворе, хотя и отделены друг от друга молекулами растворителя, все же испытывают слабое притяжение. Чем выше концентрация, тем ближе ионы располагаются друг к другу. В результате этого каждый ион оказывается окруженным «атмосферой» ионов противоположного знака, что несколько ограничивает свободу его движения.

Усиление взаимного притяжения ионов, вызываемое увеличением концентрации, приводит к изменению свойств в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т.е. уменьшение степени диссоциации. Поэтому повышение концентрации раствора даже при полной диссоциации электролита влияет на свойства раствора аналогично тому, как если бы при этом уменьшилась степень диссоциации электролита.

Следовательно, определяя степень диссоциации для не очень разбавленных растворов сильных электролитов, находят не истинную, а так называемую *кажущуюся степень диссоциации*, т.е. величину с поправками на межйонные силы взаимодействия. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее будет взаимодействие разноименно заряженных ионов между собой, тем меньше будет и кажущаяся степень диссоциации, хотя на самом деле молекулы сильных электролитов диссоциированы полностью.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляются с введением величины, называемой **активностью a** :

под активностью электролита понимают эффективную концентрацию диссоциированной части электролита в растворе с учетом межйонного взаимодействия, в соответствии с которой он участвует в различных процессах.

Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a = f \cdot C,$$

где a – активность электролита, моль/л; C – его концентрация, моль/л; f – коэффициент активности (величина безразмерная).

Коэффициент активности f выражает отклонение раствора с концентрацией C от поведения раствора при бесконечном разведении, т.е. в отсутствии межйонных взаимодействий.

П. Дебаем и Г. Хюккелем был разработан метод расчета f .

Для бинарного электролита в предельной форме, относящейся к разбавленным водным растворам при 298 К, уравнение имеет вид

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I},$$

где z – заряд иона (в единицах электролита), для которого рассчитывается коэффициент активности f ; I – **ионная сила** раствора, взятая с учетом всех веществ, присутствующих в растворе и подверженных диссоциации.

Ионная сила I рассчитывается как полусумма концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum C_i z_i^2.$$

Эти уравнения являются математическим выражением предельного закона Дебая-Хюккеля, который может быть сформулирован следующим образом:

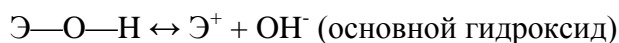
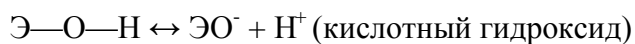
В разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны независимо от их химической природы.

Теории кислот и оснований

Равновесия в растворах кислот и оснований выделяют в отдельный вид в связи с резким отличием катиона водорода от всех остальных ионов и необычайной важностью реакций с участием протона для большинства разделов химии. Существует несколько теоретических концепций кислотно-основных превращений.

Первой теоретической концепцией кислот и оснований была теория Аррениуса, в основе которой лежит электролитическая диссоциация веществ в растворах.

Многие электролиты, в частности гидроксиды различных элементов Э, проявляют свойства кислот или оснований. Диссоциация гидроксида ЭОН может протекать по двум типам:



т. е. разрыв может происходить по обеим связям группы Э—О—Н.

Как известно, полярность и прочность связей зависит от разности электроотрицательностей элементов, размера и эффективного заряда атомов. Если энергия разрыва связи О—Н значительно меньше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация гидроксида протекает по кислотному типу. Если же, наоборот, энергия разрыва связи О—Н значительно больше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация протекает по основному типу.

При сравнимой прочности связей О—Н и Э—О диссоциация одновременно может протекать по кислотному и основному типам:



Гидроксиды такого типа называются *амфолитами*.

Для характеристики многих электролитов в водных растворах и в настоящее время можно использовать понятия кислоты, основания, данные Аррениусом:

кислотой называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием водород-ионов H^+ , *основанием* называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием гидроксид-ионов OH^- , *амфолитом* (амфотерным гидроксидом) называют электролит, диссоциирующий в растворе с образованием как водород-ионов, так и гидроксид-ионов.

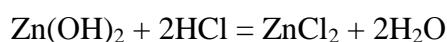
К амфолитам относят гидроксиды цинка, алюминия, хрома и других амфотерных элементов, а также аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

Применение принципа Ле Шателье к цепочке кислотно-основных равновесий



показывает, что с увеличением в системе концентрации гидроксид-ионов OH^- *возрастает вероятность диссоциации по кислотному типу*. Увеличение в системе концентрации водород-ионов H^+ приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Это означает, что в кислой среде амфолит проявляет *основной*, а в щелочной среде — *кислотный характер*.

Например, цинк гидроксид при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:



а при взаимодействии со щелочами — как кислота (Zn(OH)_2 или H_2ZnO_2):



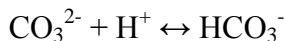
Таким образом, согласно теории Аррениуса свойства кислот обусловлены наличием в их растворах водород-ионов, а свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Однако такой взгляд на кислоты и основания применим только для водных растворов.

Протонная теория кислот и оснований. В 1923 г И. Бренстед и Т. Лоури разработали протонную теорию кислот и оснований. Теория основана на особенностях иона водорода. Протон лишен электронной оболочки, он на пять порядков меньше других ионов и очень подвижен. Согласно этой теории

кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т. е. быть донором протонов;

основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т. е. быть акцептором протонов.

Такие определения кислот и оснований позволяют включать в их число не только молекулы, но и ионы. Например, карбонат-ион согласно протонной теории является основанием, так как в водном растворе он присоединяет протон:

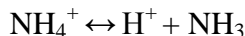


Согласно протонной теории кислоты подразделяют на три типа:

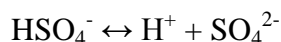
1) нейтральные кислоты, например HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.:



2) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например NH_4^+ , H_3O^+ :

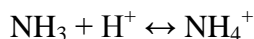


3) анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы, например HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и др.:

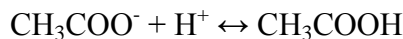


Подобного типа классификация имеется и для оснований:

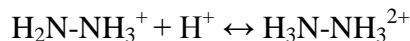
1) нейтральные основания, например NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.:



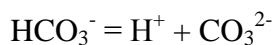
2) анионные основания, представляющие собой отрицательные ионы, например Cl^- , CH_3COO^- , OH^- :



3) катионные основания, представляющие собой положительные ионы, например, гидразин $\text{H}_2\text{N-NH}_3^+$.



Есть вещества, способные быть и донором, и акцептором протона, их называют *амфолитами*, т.е. способные как присоединять, так и отдавать протоны. Примерами амфолитов могут служить вода, гидрокарбонат-ион HCO_3^- , гидросульфид-ион HS^- и др. Так, гидрокарбонат-ион может отдавать протоны:

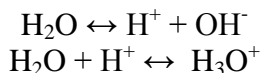


или принимать их:



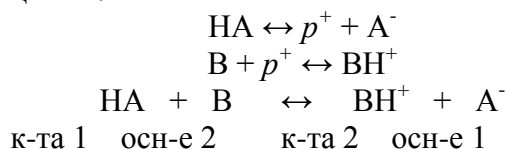
Амфолитом также является вода, поскольку она может и принимать протон и отдавать его, а также многие продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот, как, например, HPO_4^{2-} ,

которые могут и присоединять, и отдавать протон. Кислотами, основаниями и амфолитами могут быть незаряженные и заряженные соединения.



Таким образом, протолитическая теория определяет кислоты и основания по их отношению к протону: *кислоты – доноры протона, основания – акцепторы протона*. Это позволяет объединить кислоты и основания общим словом *протолиты*, реакции между протолитами – *протолитическими*.

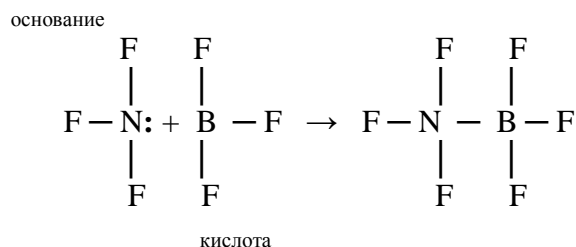
Обратимые реакции с переносом протона p от кислоты НА к основанию В называют кислотно-основными полуреакциями:



Одновременно с теорией Бренстеда и Лоури появилась теория Льюиса. По Льюису кислоты – вещества, принимающие пару электронов, основания – вещества, отдающие ее. При этом образуются ковалентные связи. Эта теория нашла широкое применение в органической химии.

Еще более общей является теория кислот и оснований американского ученого Г. Н. Льюиса, предложенная им в 1926 г. *Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной*. Согласно этой теории кислот и оснований Льюиса кислота – соединение, способное принять электронную пару с образованием ковалентной связи, а основание – соединение, способное предоставить электронную пару для образования ковалентной связи.

При взаимодействии донора электронной пары NF_3 (основание) и акцептора электронной пары BF_3 (кислота) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентрковой) связи.



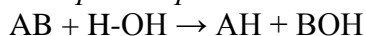
Ни кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

Существуют и другие взгляды на природу и классификацию кислот и оснований.

Гидролиз солей

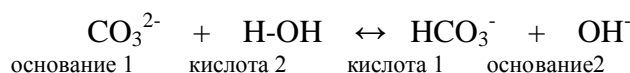
Гидролиз (греч. *hydor* вода + *lysis* разложение) – частный случай сольволиза – взаимодействия растворенного вещества и растворителя.



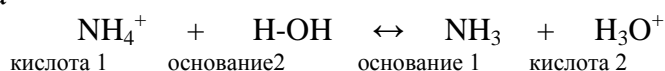
Гидролизу могут подвергаться: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т.д.

Гидролизом соли называют взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию малодиссоциированных соединений.

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований гидролиз представляет собой частный случай обратимого кислотно-основного равновесия. Процесс гидролиза заключается в переходе протона от молекулы воды данному иону



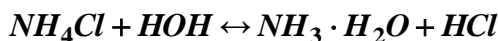
или от данного иона



В зависимости от природы соли вода выступает либо как кислота, либо как основание, а соль является соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой.

Возможны четыре варианта гидролиза в зависимости от типа соли:

1. Соль сильной кислоты и слабого основания:



Гидролиз характеризуется степенью гидролиза α и константой гидролиза K .

Соль KtAn, образованная сильной кислотой HAn и слабым основанием KtOH. Соли такого типа гидролизуются по катиону:



Согласно закону действующих масс константа равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды в разбавленных растворах величина постоянная. Тогда

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = K_2$$

Умножая числитель и знаменатель уравнения на $[\text{OH}^-]$, с учетом, что $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$. Т.к. $\text{KtOH} \leftrightarrow \text{Kt}^+ + \text{OH}^-$, то константа ионизации основания равна

$$K_b = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \Rightarrow$$

Константа гидролиза:
$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды; K_b – константа диссоциации основания KtOH.

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 \cdot c_o} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_o}{K_b}};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg c_o, \text{ или } \text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_b - \lg c_o),$$

где c_o – исходная концентрация соли KtAn, моль/л.

Степень гидролиза:
$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{c_o}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b \cdot c_o}}.$$

2. Соль сильного основания и слабой кислоты:



Соль KtAn, образованная слабой кислотой HAn и сильным основанием KtOH.

Константа гидролиза:
$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_a},$$

где K_{H_2O} – ионное произведение воды; K_a – константа диссоциации слабой кислоты HAn.

$$[OH^-] = \sqrt{K_2 \cdot c_0} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_0}{K_a}}; \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{c_0}}.$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg c_0, \text{ или } pH = 1/2(pK_{H_2O} + pK_a + \lg c_0)$$

где c_0 – исходная концентрация соли KtAn, моль/л.

Степень гидролиза:
$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot c_0}}.$$

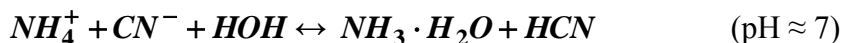
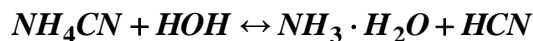
$$[OH^-] = c_0 \cdot \alpha_2; \quad pOH = -\lg[OH^-]; \quad pH = 14 - pOH.$$

Вычисление pH в растворах солей типа $NaHCO_3$, $NaHS$ и др. производится по формуле:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{1,a} - \frac{1}{2} \lg K_{2,a},$$

где $K_{1,a}$ и $K_{2,a}$ – первая и вторая константы диссоциации двухосновных кислот.

3. Соль слабой кислоты и слабого основания:



Соль KtAn, образованная слабой кислотой HAn и слабым основанием KtOH

Константа гидролиза:
$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b},$$

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}};$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg K_b, \text{ или } pH = 1/2(pK_{H_2O} - pK_a - pK_b),$$

Степень гидролиза:
$$\alpha_2 = \sqrt{K_2} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

4. Соль сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергается, т.к. ионы таких солей не образуют с ионами воды малодиссоциированные соединения. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии соли почти не нарушается, и растворы практически нейтральны, т.е. $pH \approx 7$.

Среди кислот и оснований есть и такие, которые имеют амфотерные свойства и могут выступать и как доноры, и как акцепторы протонов. Так среди кислот к амфолитам относят заряженные кислоты типа HCO_3^- , H_2PO_4^- и др.

Концентрацию ионов водорода в растворах амфолитов определяют по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_0}{K_1 + c_0}}$$

Из этого уравнения видно, что концентрация водородных ионов в общем случае зависит от его общей концентрации. Однако очень часто K_1 значительно меньше c_0 , поэтому в знаменателе можно пренебречь K_1 по сравнению с c_0 . Тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

Степень гидролиза измеряется отношением количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества:

$$\alpha_2 = n_2 / n_{\text{общ}}$$

где n_2 – количество гидролизованной соли, моль; $n_{\text{общ}}$ – общее количество растворенной соли, моль.

Степень гидролиза зависит от природы соли, ее концентрации, температуры и рН среды, возрастает с разбавлением раствора, с повышением температуры.

Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры.

Для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах. Подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой) раствора.

Биологическая роль гидролиза в процессах жизнедеятельности организма.

Гидролиз АТФ

Реакции гидролиза подвергаются самые различные вещества. Так в процессе пищеварения высокомолекулярные вещества (белки, жиры, полисахариды и др.) подвергаются ферментативному гидролизу с образованием низкомолекулярных соединений (соответственно, аминокислот, жирных кислот и глицерина, глюкозы и др.).

Образующиеся в процессе переваривания пищи вещества-мономеры, вступают в ряд реакций. Во многих из них они окисляются, и энергия, выделяющаяся при этом окислении, используется для синтеза АТФ из АДФ – основного процесса аккумуляции энергии в живых организмах. Эта энергия необходима для роста и нормального функционирования организма. Человек получает её как за счёт многостадийного процесса окисления пищи – белков, жиров и углеводов, так и за счёт гидролиза некоторых сложных эфиров, амидов, пептидов и гликозида. Однако главным источником энергии для многих биологических процессов – биосинтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток – является аденозинтрифосфат (АТФ).

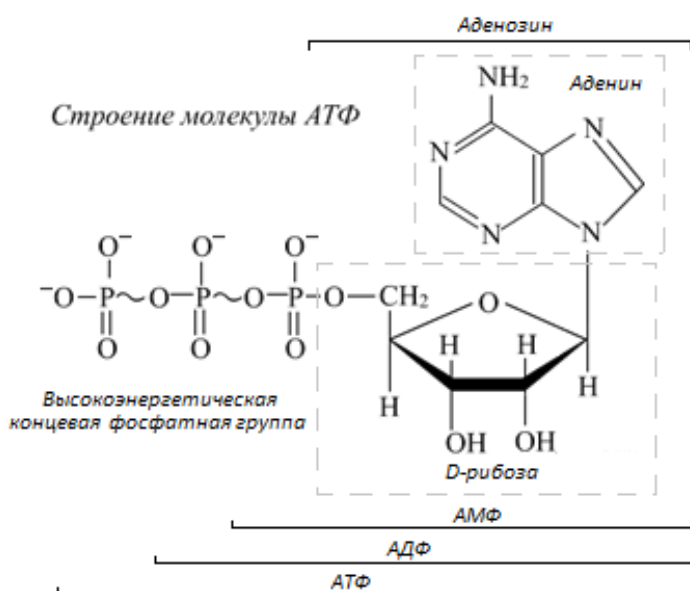
АТФ (Аденозинтрифосфорная кислота) принадлежит к бионеорганическим соединениям, так как состоит из органической части – аденозина и неорганической части – трёх связанных в цепь фосфатных групп. При $pH \geq 7,0$ АТФ существует в виде аниона ATP^{4-} , т.к. все фосфатные группы при этом значении водородного показателя ионизированы.

Гидролиз АТФ записывают в виде кислотно-основного равновесия:



$$\Delta G^{\circ} = -30,5 \text{ кДж/моль},$$

где ADP^{3-} - анион аденозидифосфата.



Как видно, гидролиз сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ} = -30,5$ кДж/моль). Гидролиз может идти и дальше до образования аденозинмонофосфата (АМФ) и, наконец, до аденозина.

Освобождение значительной энергии при гидролизе дало основание ввести специальный термин для фосфоорганических веществ – макроэргические. Молекула АТФ содержит две высокоэнергетические (макроэргические) связи.

Энергия, освобождающаяся при реакциях гидролиза разных веществ, обычно невелика. Если она превышает 30 кДж/моль, то гидролизуемая связь называется высокоэнергетической. Энергия гидролиза АТФ в зависимости от локализации в клетке может меняться от 40 до 60 кДж/моль. В среднем её принято считать равной 50 кДж/моль.

Главный путь синтеза АТФ из АДФ – окислительное фосфорилирование. При этом АДФ фосфорилируется неорганическим фосфатом.:



Реакция энергетически сопряжена с переносом водорода с восстановленных коферментов на кислород. При этом переносе освобождается основная часть энергии окисляемых. Энергия синтеза воды из газообразных H_2 и O_2 составляет 230 кДж/моль. Практически столько же получается, если используется водород. Входящий в состав органических соединений. Энергетическое сопряжение реакций переноса водорода и синтеза АТФ происходит при участии митохондриальной мембраны и H^+ -АТФ-синтетазы.

Другой путь синтеза АТФ из АДФ – субстратное фосфорилирование. В этом случае механизм сопряжения не требует участия мембран.

Сущность же гидролиза заключается в переносе фосфатных групп от соединений, которые при гидролизе выделяют больше энергии, чем АТФ, к фосфорилированным соединениям, выделяющим меньше свободной энергии при гидролизе, чем АТФ.

Следовательно, АТФ функционирует в клетках как промежуточный продукт, переносящий энергию и сопрягающий реакции, сопровождающиеся выделением и потреблением энергии, обеспечивающим круговорот энергии в клетке.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. 0,5 М растворы: CH_3COOH , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl , NaHCO_3 и NaHSO_3 .
2. 0,5 М растворы хлоридов или нитратов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} .
3. Твердые соли CH_3COONa , NH_4Cl .
4. Метилоранжевый, фенолфталеин, универсальный индикатор.
5. Штатив с пробирками
6. Колбы, бюретки, химические стаканы.
7. Спиртовки.

Опыт 1. Ионные равновесия в растворах

а) Ионные равновесия в растворах слабых кислот на примере уксусной кислоты

Налейте в две пробирки по 5 мл раствора уксусной кислоты и прибавьте в каждую по 2-3 капли раствора метилового оранжевого. Обратите внимание на окраску обоих растворов. Затем в одну из пробирок добавьте сухой соли CH_3COONa , перемешайте до полного растворения и наблюдайте изменение окраски. Объясните, что при этом происходит. Напишите соответствующие ионные уравнения реакций.

б) Ионные равновесия в растворах слабых оснований на примере раствора аммиака

В пробирку налейте разбавленный раствор аммиака и добавьте 2-3 капли раствора фенолфталеина. Как изменился цвет раствора? Окрашенный раствор разделите на две части. Одну оставьте для сравнения, а в другую добавьте немного твердого хлорида аммония и хорошо размешайте. Объясните изменение цвета раствора.

Вывод:

Опыт 2. Амфотерные электролиты

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора алюминия сульфата. По каплям приливайте к нему раствор натрия гидроксида до образования осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Раствор с осадком разлейте в две пробирки: в одну из них прибавьте избыток раствора щелочи, в другую – кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнения протекающих в пробирках реакций. Объясните растворение амфотерных гидроксидов в щелочах и кислотах.

Вывод:

Опыт 3. Сравнение химической активности электролитов

а) Реакции, протекающие с образованием осадков.

С помощью таблицы растворимости (см. приложение) выберите, из числа имеющихся на рабочем столе, реактивы, которые можно использовать для осаждения ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} в виде каких-либо нерастворимых соединений. Проведите эти опыты. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Укажите цвета образующихся осадков.

б) Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ

В пробирку налейте раствор Na_2CO_3 и добавьте несколько капель HCl . Что наблюдается? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. При этом учтите, что в результате образуется нестойкая угольная кислота, разлагающаяся с образованием углекислого газа и воды.

Объясните причину, определяющую практическую необратимость данной реакции ионного обмена.

Вывод:

Опыт 4. Гидролитические равновесия в растворах солей. Реакция среды в растворах солей

а) С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH и рассчитайте концентрации ионов H^+ в 0,1 моль/л растворах солей: Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl . Объясните результаты наблюдений. Запишите ионные уравнения реакций гидролиза этих солей.

б) В две пробирки налейте по 2-3 мл раствора Na_2CO_3 и Na_2SO_3 одинаковой концентрации. С помощью универсального индикатора определите pH растворов. Какая соль гидролизуеться в большей степени? Почему? Составьте ионные уравнения гидролиза. Пользуясь значениями

соответствующих констант диссоциации кислот, рассчитайте степень гидролиза и рН растворов. Сопоставьте расчетные значения рН с практическими, определенными в опыте.

Вывод:

Опыт 5. Гидролитическое разложение соли

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора алюминия сульфата и прибавляйте по каплям раствор натрия карбоната до выпадения осадка. Наблюдайте выделение газа при смешении этих растворов. Какой газ выделяется? Каков состав образовавшегося осадка? Как это можно доказать? Объясните полученные результаты и напишите соответствующие ионные уравнения.

Вывод:

Опыт 6. Влияние температуры на смещение равновесия гидролиза

В пробирку с раствором натрия ацетата прилейте 1-2 капли фенолфталеина. Заметьте интенсивность окраски. Нагрейте пробирку с раствором, поместив ее в стакан с кипящей водой. Как меняется интенсивность окраски? Объясните полученный результат. Дайте немного остыть пробирке и охладите ее в холодной воде. Что происходит? Напишите ионное уравнение реакции и объясните наблюдаемое явление. Экзо- или эндотермической является реакция гидролиза ацетат-иона?

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Основные положения теории Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты.

3. Степень и константа диссоциации. Факторы, влияющие на степень и константу диссоциации.
4. Сформулируйте закон разведения Оствальда.
5. Что называют ионной силой раствора? Закон Дебая-Хюккеля.
6. Роль электролитов в процессах жизнедеятельности.
7. Процессы сольватации и гидратации. Сольволиз и гидролиз.
8. Гидролиз солей. Дайте определение гидролизу. Гидролиз с точки зрения протолитической теории.
9. Какие типы солей подвергаются гидролизу? Типы гидролиза.
10. Роль гидролиза биорганических соединений в процессах жизнедеятельности?
11. Напишите уравнение гидролиза АТФ. Какова роль этого процесса в организме человека?
12. Как выражается константа гидролиза для различных случаев гидролиза? Что называется константой гидролиза? От чего зависит константа гидролиза соли?
13. Как определяется степень гидролиза, факторы, влияющие на степень гидролиза.

Задачи и тесты:

1. Какая соль железа гидролизуется сильнее: FeCl_2 или FeCl_3 и почему?
2. Какие из приведенных солей подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите ориентировочное значение pH растворов этих солей ($\text{pH} > 7$, $\text{pH} < 7$, $\text{pH} \approx 7$).

- А) NaCl , CuSO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Б) K_2SO_4 , FeSO_4 , KNO_2 , Na_2HPO_4 .
- В) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Na_3AsO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Г) NaNO_3 , MnSO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$.

3. Допишите продукты гидролиза, учитывая, что это случай совместного гидролиза:

- А) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- Б) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- В) $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- Г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

4. Реакция среды раствора хлорида цинка ZnCl_2 :

- а) кислая;
- б) щелочная;
- в) нейтральная;
- г) слабощелочная.

5. При гидролизе каких солей, реакционная среда кислая?

- а) ZnCl_2 ;
- б) Na_2CO_3 ;
- в) NaNO_3 ;
- г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

6. Гидролиз какой соли необратим?

- а) CH_3COONa ;
- б) ZnCl_2 ;
- в) Al_2S_3 ;
- г) NH_4Cl .

7. Раствор какой соли имеет нейтральную среду?

- а) NaCl;
- б) AgCN;
- в) CuCl₂;
- г) NH₄NO₃.

8. Раствор какой соли имеет щелочную среду?

- а) K₂SO₄;
- б) Cu(NO₃)₂;
- в) K₂CO₃;
- г) CH₃COONa.

9. Na₂SO₄ – это соль образованная:

- а) сильным основанием и сильной кислотой;
- б) сильным основанием и слабой кислотой;
- в) слабым основание и слабой кислотой;
- г) сильной кислотой и слабым основанием.

10. Отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул, называют:

- а) степенью гидролиза;
- б) степенью диссоциации;
- в) степенью окисления;
- г) константой гидролиза.

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2007.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 2007

Тема 4. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель занятия: приобрести навыки в приготовлении буферных смесей с определенным значением рН; изучить свойства буферных растворов.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Определение и классификацию буферных систем.
- б) Основные буферные системы живых организмов.
- в) Определение буферной емкости.

Студент должен уметь:

- а) Объяснять механизм действия буферных смесей.
- б) Уметь выводить уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных смесей I и II типа.
- в) Готовить буферные системы с заданным значением рН.
- г) Практически определять буферную емкость смеси.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

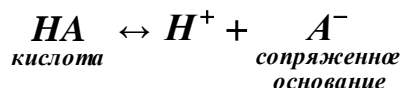
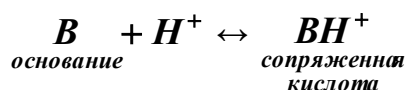
1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
3. Типы химического равновесия.
4. Понятие кислот и оснований.
5. Протолитическая теория кислот и оснований.

Теоретическая часть:

Значительную роль в поддержании постоянства рН биологических жидкостей, тканей и органов (кислотно-основного гомеостаза биосистем) и лабораторной диагностике играют буферные растворы.

Буферные растворы – это растворы, рН которых меняется незначительно при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

В водных буферных растворах основными компонентами являются донор и акцептор протонов, представляющие собой сопряженную кислотно-основную пару.



Сопряженные кислотно-основные пары B/BH^+ и A^-/HA называют буферными системами.

Буферные системы по составу бывают четырех типов:

1. Слабая кислота (донор протонов) и ее соль (акцептор протонов, сопряженное основание), образованная сильным основанием. Например, ацетатный буфер $CH_3COOH + CH_3COONa$.

2. Слабое основание (акцептор протонов) и его соль (донор протонов), образованная сильной кислотой. Например, аммиачный буфер $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

3. Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей. Например, карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 (область ее действия pH 9,3-11,3). Фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область ее действия pH 6,2-8,2). Эти солевые буферные системы можно отнести и к 1-му типу, так как одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислоты или белковые буферные системы.

Расчет pH буферных систем

Каждая из буферных смесей характеризуется определенной концентрацией водородных ионов, которую буферная система и стремится сохранять при добавлении кислот или щелочей.

Рассмотрим на примере ацетатной буферной смеси, что же определяет ее pH.



Из приведенной схемы видно, что в ацетатном буферном растворе концентрация водородных ионов будет зависеть от степени диссоциации молекул кислоты. Согласно закону действия масс константа диссоциации уксусной кислоты будет

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1)$$

Это равенство справедливо для раствора, в котором содержится только одна уксусная кислота. Добавление к раствору уксусной кислоты ацетата натрия подавляет ее диссоциацию (принцип Ле Шателье), в результате чего концентрацию молекул недиссоциированной CH_3COOH можно без больших погрешностей принять равной общей концентрации кислоты, т.е.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кислота}} \quad (2)$$

Учитывая, что соль CH_3COONa как сильный электролит в водном растворе диссоциирована полностью, можно принять, что общая концентрация аниона CH_3COO^- практически равна аналитической концентрации соли в данной буферной смеси, т.е.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соль}} \quad (3)$$

Подставляя значения (2) и (3) в уравнение константы диссоциации (1), получим:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{соль}}}$$

Взяв обратный логарифм от обеих частей этого уравнения и обозначив $-\lg[\text{H}^+]$ как pH, а $-\lg K_a$ как $\text{p}K_a$, получим следующее уравнение, которое характеризует зависимость кислотности буферного раствора от силы кислоты (K_a) и состава раствора соли ($C_{\text{соль}}$, $C_{\text{кислота}}$)

$$-\lg[H^+] = -pK_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кислота}}}$$

или

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кислота}}} \quad (4)$$

В общем случае для любого буфера уравнение (4) принимает следующий вид:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]}$$

и носит название **уравнения Гендерсона-Гассельбаха**.

Для щелочного буфера, каким является, например, аммиачный, соответственно будет:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}}$$

$$\text{и } pOH = pK_b - \lg \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}},$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}} \quad (5)$$

Из приведенных уравнений видно, что pH буферных смесей зависит от константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения концентрации компонентов буферных смесей.

Механизм буферного действия

При разбавлении буферных растворов концентрации обоих компонентов смеси уменьшаются в одинаковое число раз. Следовательно, исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха, величина pH буферных растворов при этом не должна изменяться.

Ацетатная буферная система

Рассмотрим механизм буферного действия:



При добавлении соляной кислоты к ацетатному буферу происходит взаимодействие с одним из компонентов смеси (CH_3COOH):



Как видно из уравнения (I), сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты (в данном случае HCl заменяется CH_3COOH). В соответствии с законом разведения Оствальда повышение концентрации уксусной кислоты понижает степень ее диссоциации, а в результате этого концентрация ионов H^+ в буфере увеличивается незначительно.

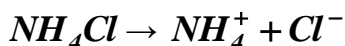
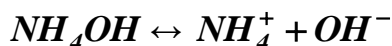
При добавлении к буферному раствору щелочи концентрация водородных ионов и рН изменяется также незначительно. Щелочь при этом будет реагировать с другим компонентом буфера (СН₃СООН) по реакции нейтрализации:



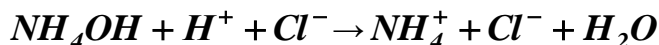
В результате этого добавленная щелочь заменяется эквивалентным количеством слабоосновной соли, в меньшей степени влияющей на реакцию среды, чем NaOH. Поскольку в результате этой реакции уксусная кислота расходуется, можно было бы ожидать значительного снижения содержания ионов Н⁺. Однако вместо прореагировавших ионов кислоты Н⁺ и СН₃СОО⁻ за счет потенциальной кислотности образуются новые ионы Н⁺ и СН₃СОО⁻, и активная кислотность смеси (рН) почти не меняется.

Аммонийная буферная система

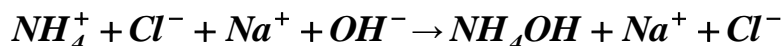
Этот буфер содержит слабое основание ($K = 1,87 \cdot 10^{-5}$) и его аммонийную соль, образованную сильной кислотой, которая диссоциирует полностью:



Механизм действия аммонийного буфера заключается в том, что при добавлении к буферу сильной кислоты происходит реакция нейтрализации и кислота заменяется эквивалентным количеством соли по уравнению



Щелочь, добавленная к буферу, взаимодействует с солью, в результате чего образуется слабое основание, и рН смеси мало изменяется:



Способность буферных систем стойко удерживать на определенном уровне концентрацию ионов водорода является ограниченной.

Величину, характеризующую способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называют **буферной емкостью системы**.

Мерой буферной емкости служит обычно количество сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо прибавлять к раствору буферной смеси, чтобы рН этого раствора изменилось на единицу.

Математически буферная емкость определяется следующим образом.

Буферная емкость по кислоте:

$$V_a = \frac{N_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{БР})}, \text{ моль/л}$$

Буферная емкость по щелочи:

$$V_b = \frac{N_{\text{основ}} \cdot V_{\text{основ}}}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{БР})}, \text{ моль/л}$$

где $N_{\text{кисл}}$ и $N_{\text{осн}}$ – нормальные концентрации сильной кислоты и щелочи соответственно; $V_{\text{кисл}}$, $V_{\text{основ}}$, $V(\text{БР})$ – соответственно объемы кислоты, основания и буферного раствора; ΔpH – изменение pH буферного раствора при добавлении сильной кислоты или щелочи.

В живом организме в результате метаболизма образуются большие количества кислых продуктов. Так, в организме человека за сутки образуется такое количество различных кислот, которое эквивалентно 20-30 л однонормальной сильной кислоты. Сохранение постоянства реакции внутри организма обеспечивается наличием в нем мощных буферных систем. В организме человека особенно большую роль играют белковый, гидрокарбонатный, гемоглобиновый и фосфатный буферы.

В плазме крови наиболее значимы гидрокарбонатная и белковая буферные системы, слабые буферные кислоты которых находятся в равновесии в основном с натриевыми солями этих кислот. В клеточном секторе преимущественное значение имеют фосфатная и белковая (в эритроцитах – гемоглобиновая) буферные системы, при этом буферные основания представлены в основном калийными солями фосфорной кислоты и белков.

Фосфатная буферная система. Биологическое значение

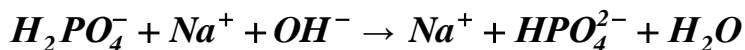
Этот буфер содержится как в крови, так и в клеточной жидкости других тканей, особенно почек. В клетках она представлена KH_2PO_4 и K_2HPO_4 , а в плазме крови и межклеточной жидкости NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

В зависимости от соотношения этих солей могут быть получены буферные смеси с различным значением pH, в основном от 5,90 до 7,80. Фосфатные буферные системы часто применяются в лабораторной практике, так как их значения pH соответствуют наиболее важным в физиологическом отношении значениям реакции среды.

Анион фосфорной кислоты, образующийся при диссоциации однозамещенного фосфата H_2PO_4^- слабо диссоциирует ($K = 1,54 \cdot 10^{-7}$), а поэтому ведет себя как слабая кислота. Другой компонент фосфатного буфера – Na_2HPO_4 – диссоциирует почти полностью и представляет собой соль этой кислоты с сильным основанием:

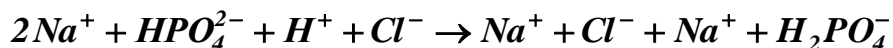


Механизм действия фосфатного буфера аналогичен действию ацетатного буфера. При добавлении щелочи к фосфатному буферу



произойдет уменьшение количества кислоты и увеличение количества соли. Буферное действие в данном случае будет заключаться в замещении сильного основания (щелочи) на двузамещеную соль.

При добавлении к буферу сильной кислоты



уменьшается количество соли, но увеличивается количество слабодиссоциированной кислот. Буферное действие состоит в замещении сильной кислоты (HCl) слабой H_2PO_4^- .

Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез. В крови роль сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства гидрокарбонатного буфера.

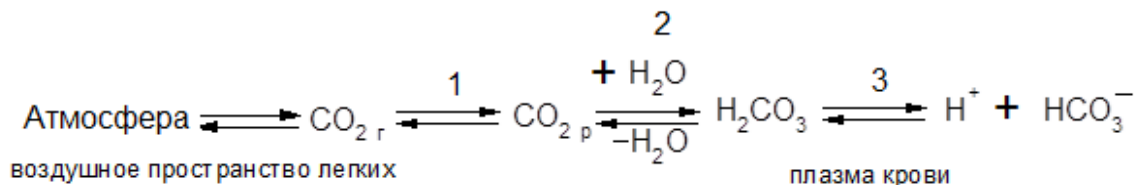
Гидрокарбонатная буферная система. Биологическое значение

Эта буферная система состоит из слабодиссоциированной угольной кислоты H_2CO_3 и ее соли $NaHCO_3$ (сопряженное основание), диссоциирующей практически полностью.

Особенность гидрокарбонатной буферной системы в том, что один из компонентов – угольная кислота H_2CO_3 образуется при взаимодействии растворенного в плазме CO_2 с водой:



Между CO_2 в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий:



Согласно цепочке равновесий содержание H_2CO_3 определяется концентрацией растворенного CO_2 , которая по закону Генри пропорциональна парциальному давлению CO_2 в газовой фазе: $[CO_2]_p = K_p p(CO_2)$. Выражение Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера принимает вид:

$$pH = 6,36 + \lg C_{NaHCO_3} - \lg p_{CO_2}$$

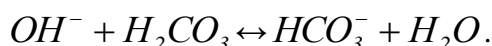
где 6,36 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации угольной кислоты $pK_a(H_2CO_3)$ с поправкой на константу Генри; $p(CO_2)$ – парциальное давление CO_2 в альвеолах легких.

Гидрокарбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буфер вблизи pH 7,4.

При поступлении в кровь кислот – доноров H^+ , гидрокарбонатный буфер взаимодействуя с HCO_3^- , смещает равновесие в сторону H_2CO_3 и приводит к выделению газообразного CO_2 , который выводится из организма в процессе дыхания через легкие:



При поступлении в кровь оснований – акцепторов H^+ – они связываются угольной кислотой, и равновесие смещается в сторону образования HCO_3^- :



В результате описанных процессов гидрокарбонатная система крови быстро приходит в равновесие с CO_2 в альвеолах и эффективно обеспечивает поддержание постоянства pH плазмы крови.

Вследствие того, что концентрация $NaHCO_3$ в крови значительно превышает концентрацию H_2CO_3 , буферная емкость этой системы будет значительно выше по кислоте. Иначе говоря, гидрокарбонатная буферная система особенно эффективно компенсирует действие веществ, увеличивающих кислотность крови. К числу таких веществ, прежде всего, относят молочную кислоту $HLac$, избыток которой образуется в результате интенсивной физической нагрузки. Этот избыток нейтрализуется в следующей цепочке реакций:



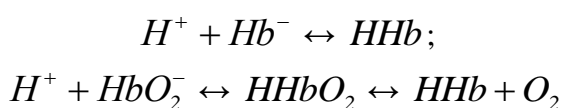
Таким образом, эффективно поддерживается нормальное значение рН крови при слабо выраженном сдвиге рН, обусловленным ацидозом.

В замкнутых помещениях часто испытывают удушье – нехватку кислорода, учащение дыхания. Однако удушье связано не столько с недостатком кислорода, сколько с избытком CO_2 .

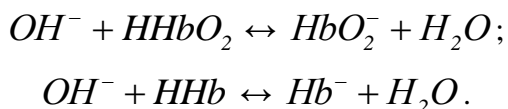
Гидрокарбонатный буфер является основной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей около 55% от всей буферной емкости крови. Гидрокарбонатный буфер содержится также в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

Гемоглибиновая буферная система

Гемоглибиновая буферная система является сложной буферной системой эритроцитов, которая включает в качестве донора протона две слабые кислоты: гемоглобин Hb и оксигемоглобин HHbO_2 . Роль акцептора протона играют сопряженные этим кислотам основания, т.е. их анионы Hb^- и Hb_2^- . Механизм буферного действия этой системы основан на следующих реакциях:



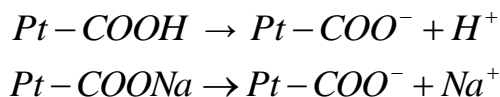
При добавлении кислот поглощать ионы H^+ в первую очередь будут анионы гемоглобина, которые имеют большое сродство к протону. При действии основания оксигемоглобин будет проявлять большую активность, чем гемоглобин:



Таким образом, гемоглибиновая система крови играет значительную роль сразу в нескольких важнейших физиологических процессах организма: дыхании, транспорте кислорода в ткани и поддержании постоянства рН внутри эритроцитов, а в конечном итоге – в крови. Эта система эффективно функционирует только в сочетании с другими буферными системами крови.

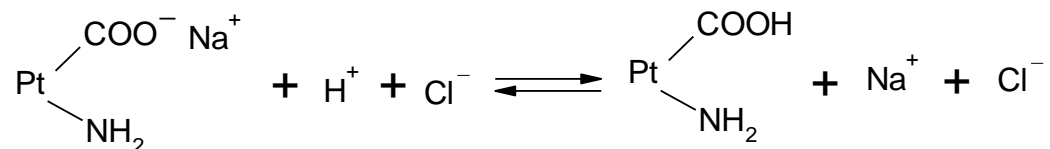
Белковая буферная система. Биологическое значение

Большое значение в поддержании постоянного рН внутри живых клеток имеет белковая буферная система. Белковый буфер представляет систему из протеина (Pt) и его соли, образованной сильным основанием. Компоненты этого буфера могут быть выражены как Pt-COOH – слабодиссоциированная белок-кислота и ее соль Pt-COONa :

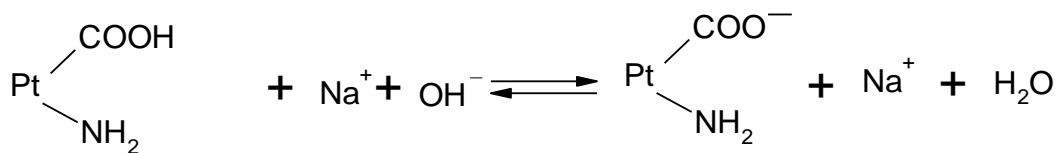


Эта буферная система будет действовать аналогично буферным смесям, рассмотренным ранее.

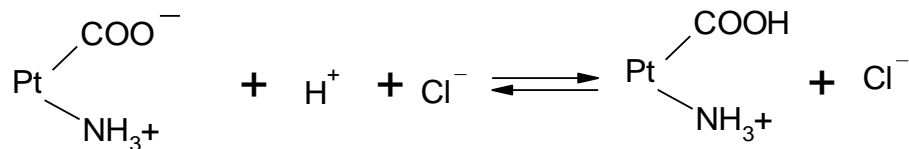
При увеличении концентрации ионов водорода соль белка будет реагировать с кислотами, образуя весьма слабо диссоциированную белок-кислоту и нейтральную соль по уравнению



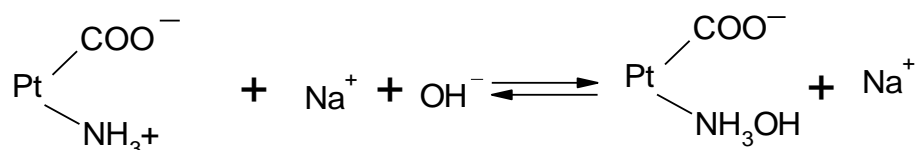
При взаимодействии же со щелочами в реакцию вступает белок-кислота и вместо сильного основания образуется слабоосновная соль:



Однако белки обладают также свойством амфотерности, так как в состав молекул белка входят некоторые кислые и основные соли группировки. Поэтому даже отдельная белковая молекула проявляет буферное действие, связывая кислоты и щелочи с образованием солей:



т.е. при добавлении сильной кислоты образуется слабокислая соль белка (солянокислый протеин). При добавлении щелочи образуется слабоосновная соль белка (протеинат натрия) по уравнению



Благодаря белкам все клетки и ткани организма обладают определенным буферным действием. В связи с этим попадающее, например, на кожу человека небольшое количество кислоты или щелочи довольно быстро оказывается нейтрализованным.

Алкалоз и ацидоз

Алкало́з (позднелат. *alkali* щелочь, *от* арабского *alquali* + *-osis*) - одна из форм нарушения кислотно-щелочного равновесия организма; характеризуется абсолютным или относительным избытком оснований, т.е. веществ, присоединяющих ионы водорода (протоны), по отношению к кислотам, отщепляющим их.

Алкалоз может быть компенсированным или некомпенсированным в зависимости от значения рН — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном алкалозе рН крови удерживается в пределах нормальных величин (7,35—7,45), отмечаются лишь сдвиги в буферных системах и физиологических регуляторных механизмах. При некомпенсированном алкалозе рН превышает 7,45, что обычно связано со значительным избытком оснований и недостаточностью физико-химических и физиологических механизмов регуляции кислотно-щелочного равновесия.

Ацидоз (*от* лат. *acidus* - кислый) - сдвиг кислотно-щелочного равновесия в организме в сторону относительного увеличения количества анионов кислот, характеризуется абсолютным или относительным избытком кислот, т.е. веществ, отдающих ионы водорода (протоны), по отношению к основаниям, присоединяющим их.

Ацидоз может быть компенсированным и некомпенсированным в зависимости от значения рН — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном ацидозе рН крови смещается к нижней границе физиологической нормы (7,35). При более выраженном сдвиге в кислую сторону (рН менее 7,35) ацидоз считается некомпенсированным. Такой сдвиг обусловлен значительным избытком кислот и недостаточностью физико-химических и физиологических механизмов регуляции кислотно-щелочного равновесия.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: 0,1 и 1 моль/л CH_3COOH ; 0,1 моль/л NaOH ; 0,9% NaCl ; 0,1 и 1 моль/л CH_3COONa ; 0,1 и 1 моль/л HCl .
2. Конические колбы вместимостью 50 мл.
3. Штатив с пробирками.
4. Бюретки – 3 шт., вместимостью 25мл.
5. Пипетки вместимостью 2 и 10 мл.
6. Раствор универсального индикатора или универсальная индикаторная бумага.
7. Цветные таблицы для определения рН по окраске универсального индикатора.

Опыт 1. Приготовление буферных смесей с различным значением рН

В три одинаковые пробирки налейте из бюретки растворы уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль/л) и натрия ацетата той же концентрации в объемах, указанных в таблице.

	Пробирка		
	№ 1	№ 2	№ 3
Объем раствора кислоты, мл	9	5	1
Объем раствора соли, мл	1	5	9
Соотношение [кислота]:[соль]	9:1	1:1	1:9
Значение рН, найденное в опыте			
Значение рН вычисленное			

Прибавьте к каждому раствору по 3 капли раствора универсального индикатора. Сравните окраску растворов с окраской в специальной цветовой таблице, прилагаемой к универсальному индикатору, при различных значениях рН. Запишите в таблицу значения рН для каждого из растворов. Рассчитайте рН и также запишите их в таблицу. Сравните действительные значения рН растворов с расчетными. Растворы сохраните для проведения следующих опытов.

При отсутствии раствора универсального индикатора используйте универсальную индикаторную бумагу.

Вывод:

Опыт 2. Влияние разбавления на рН буферной смеси

Возьмите две чистые пробирки и отберите и в них из пробирки № 2 пипеткой 1,0 и 2,0 мл буферного раствора. Разбавьте отобранные растворы водой в 10 и 5 раз соответственно. Прибавьте в разбавленные растворы по 3 капли раствора универсального индикатора.

Сравните окраску в этих пробирках с окраской исходного раствора и с окраской в цветной таблице для универсального индикатора.

Изменяется ли рН при разведении буферного раствора.

Вывод:

Опыт 3. Действие на буферные растворы кислот и щелочей

Возьмите 3 чистые пробирки. В одну из них отберите пипеткой 5 мл буфера, приготовленного в опыте 1 в пробирке № 3. В другую чистую пробирку налейте 5 мл дистиллированной воды, в 3-ю – 5 мл 0,9 %-ного раствора NaCl. В пробирки с водой и NaCl прибавьте по 3 капли универсального индикатора.

Для записи результатов наблюдений составьте таблицу по форме:

Пробирка	Содержимое	Значение рН		
		Исходное	После прибавления HCl	
			0,01 моль/л	0,1 моль/л
1	Ацетатный буфер			
2	Вода			
3	Раствор NaCl			

Запишите в таблицу исходные значения рН растворов, определенные по окраске универсального индикатора. Прибавьте в пробирки по 1,00 мл раствора HCl ($c = 0,01$ моль/л). Как изменяется окраска растворов в пробирках? Запишите новые значения рН растворов. Затем прибавьте в эти же пробирки по 1,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl. Что наблюдаете? Запишите также полученные значения рН растворов.

Проделайте опыт, аналогичный опыту 3 с той лишь разницей, что в качестве исследуемого ацетатного буфера используйте буферный раствор, приготовленный в опыте 1 в пробирке № 1.

К 5 мл буфера, воды и раствора NaCl прибавляйте по 1,0 мл растворов NaOH вначале с концентрацией 0,01 моль/л, а затем с концентрацией 0,1 моль/л. Наблюдения опыта запишите в таблицу, по форме напоминающую предыдущую.

Пробирка	Содержимое	Значение рН		
		Исходное	После прибавления NaOH	
			0,01 моль/л	0,1 моль/л

1	Ацетатный буфер			
2	Вода			
3	Раствор NaCl			

Сформулируйте выводы из опыта, основанные на наблюдениях.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

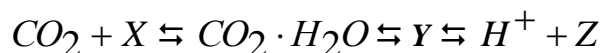
1. Что называют буферными растворами?
2. Чем обусловлено буферное действие с точки зрения протонной теории?
3. Классификация кислотно-основных буферных систем. Какие типы буферных систем известны?
4. Расчет pH буферных систем. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха.
5. От чего зависит pH буферной системы?
6. Что называется буферной емкостью системы? От чего зависит буферная емкость системы?
7. Объясните, почему большинство буферных систем организма имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию.
8. Патологические явления: ацидоз и алкалоз.
9. Какое химическое равновесие поддерживают в организме буферные системы?
10. Какая буферная система вносит максимальный относительный вклад в поддержание протолитического гомеостаза во внутренней среде эритроцитов?

Выполнить задачи и упражнения:

1. Какая реакция будет происходить при добавлении соляной кислоты и щелочи к бикарбонатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
2. Какая реакция будет происходить при разбавлении фосфатного буфера? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
3. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к фосфатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
4. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к ацетатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
5. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к аммонийному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.
6. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к белковому буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.

7. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к гемоглобиновому буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.

8. Определите X, Y, Z в равновесной системе



Как называется буферная система, в которой протекает данная цепочка превращений?

Тестовые задания:

1. Какие компоненты входят в состав буферных растворов?

- а) сильная кислота и сильное основание
- б) слабая кислота и слабое основание
- в) слабая кислота и её соль с сильным основанием
- г) слабое основание и его соль с сильной кислотой

2. Какие растворы называют буферными?

- а) растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление
- б) растворы, сохраняющие рН примерно постоянным при добавлении кислоты, щелочи или разбавлении
- в) растворы, содержащие кислотно-основную сопряженную пару
- г) растворы, имеющие одинаковые температуры кипения и замерзания

3. В основе действия буферных систем лежит реакция:

- а) окисления-восстановления
- б) комплексообразования
- в) нейтрализации
- г) гидролиза

4. Укажите, при смешивании, каких растворов может образоваться система, обладающая буферным действием:

- а) $NaH_2SO_3 + NaCl$
- б) $NaHSO_3 + H_2SO_3$
- в) $Na_2SO_4 + Na_2SO_3$
- г) $Na_2SO_3 + NaOH$
- д) $NaHSO_4 + H_2SO_4$

5. Перечислите основные буферные системы живого организма:

- а) ...
- б) ...
- в) ...
- г) ...

6. Кислотно-основное равновесие в плазме крови обеспечивается следующими буферными системами:

- а) гемоглобиновая
- б) ацетатная
- в) гидрокарбонатная
- г) белковая
- д) гидрофосфатная
- е) аммонийная

7. Буферные системы эритроцитов это:

- а) гемоглобиновая

- б) ацетатная
- в) гидрокарбонатная
- г) белковая
- д) гидрофосфатная
- е) аммонийная

8. Какой из факторов сильнее влияет на величину рН буфера?

- а) соотношение концентраций компонентов
- б) величина pK_a или pK_b
- в) концентрация акцептора протонов
- г) концентрация донора протонов

9. Выберите те утверждения, которые верно описывают биологическую роль бикарбонатной буферной системы:

- а) при избытке CO_2 , растворенного в плазме крови наблюдается ацидоз
- б) при избытке CO_2 , растворенного в плазме крови наблюдается алкалоз
- в) буферная емкость бикарбонатной буферной системы выше по кислоте, чем по щелочи
- г) буферная емкость бикарбонатной буферной системы выше по щелочи, чем по кислоте
- д) бикарбонатная буферная система является эффективным физиологическим буфером вблизи рН, равным 7,4
- е) бикарбонатная буферная система наиболее значима в плазме крови
- ж) бикарбонатная буферная система имеет преимущественное значение в клеточном секторе

10. Выберите те утверждения, которые верно описывают биологическую роль фосфатной буферной системы:

- а) Фосфатная буферная система имеет преимущественное значение в клеточном секторе
- б) Фосфатная буферная система наиболее значима в плазме крови
- в) Буферные основания представлены в основном калийными солями фосфорной кислоты
- г) В крови роль фосфатного буфера сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства бикарбонатного буфера
- д) В крови роль фосфатного буфера сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства белкового буфера
- е) Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 1993.

2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 1993.

3. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. Учебник для мед. ин-ов. «Высшая школа», 1975.

Тема 5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Цель занятия: рассмотреть основные понятия, характеристики, классификацию комплексных соединений. Ознакомиться с механизмом связи и равновесными процессами в реакциях комплексообразования. Усвоить количественные характеристики комплексообразования.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Основные положения координационной теории Вернера.
- Понятия о внутренней и внешней сферах комплексных соединений, центральном ионе, лигандах, дентатности лиганда, хелатных и полиядерных комплексных соединениях.
- Роль биоккомплексов металлов в живых организмах.
- Примеры важнейших биоккомплексов, в которых d-элементы выполняют роль комплексообразователей.
- Катионы железа, меди, цинка, кобальта как важнейшие комплексообразователи

Студент должен уметь:

- Определять степень окисления иона-комплексообразователя.
- Определять координационное число комплексных соединений.
- Писать уравнения реакций первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений.
- Писать уравнения реакций с участием комплексных соединений.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- Общая характеристика d-элементов. Наиболее устойчивые степени окисления катионов d-элементов.
- Какие особенности электронных структур определяют различие химических свойств s- и p-элементов?
- Понятие о гибридизации орбиталей, типы гибридизации.
- Что такое двойная соль и чем она отличается от комплексного соединения?
- Донорно-акцепторный механизм химической связи.

Теоретическая часть

Строение комплексов можно объяснить с позиции **координационной теории А. Вернера** (1893 г.) За эту работу в 1913 году он был удостоен Нобелевской премии.

Основные положения теории легли в основу современных представлений о структуре комплексов. Их можно сформулировать следующим образом:

1. Координационные соединения имеют центрическое строение. Атом или ион занимающий центральное положение в комплексе называется **центральным атомом (ЦА)**.

В качестве комплексообразователя (центрального атома) в подавляющем большинстве случаев выступает металл, чаще всего d-элемент:

Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Hg, Ni, Pd, Pt, Co, Fe, Mn, Cr, Mo и др.

$K_3[Fe(CN)_6]$ - красная кровяная соль; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - соль Тассера

Координационные соединения s- и p-металлов также возможны, но склонность у них к комплексообразованию резко падает:

Al, Be, Mg, Ca, Ba, Cs, Rb, K, Na, Li

$[Ca(H_2O)_6]Cl_2$;

$[Ca(H_2O)_2SO_4]$ - гипс

$[K(H_2O)_6]$ $[Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ - алюмокалиевые квасцы

Еще гораздо реже в качестве ЦА может выступать атом неметалла: O, N, S, I и др.

2. Вокруг центрального атома группируются остальные молекулярные или атомные частицы. Ионы или молекулы непосредственно связанные с ЦА, называются **лигандами**. Центральный атом и лиганды в совокупности образуют внутреннюю координационную сферу соединения. Внутреннюю координационную сферу принято выделять квадратными скобками.

3. Заряд координационной сферы (комплекса) равен алгебраической сумме зарядов частиц, образующий комплекс.

По заряду комплексные частицы могут быть катионами, анионами, а также нейтральными молекулами.

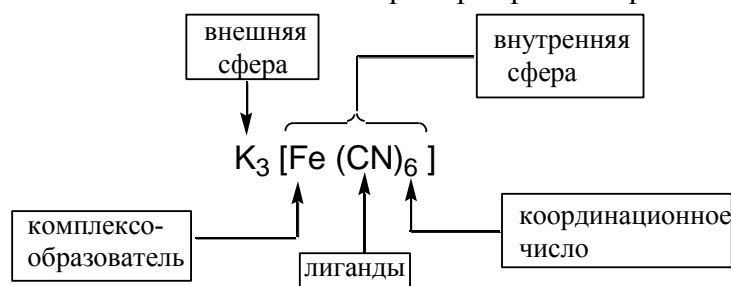
4. Совокупность ионов и молекул, не связанных с ЦА, образует внешнюю сферу. Связь между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет сил невалентного взаимодействия (электростатическое притяжение, водородные связи, силы межмолекулярного взаимодействия).

Комплексные соединения, включающие такие частицы, могут относиться к различным классам химических веществ (кислотам, основаниям, солям).

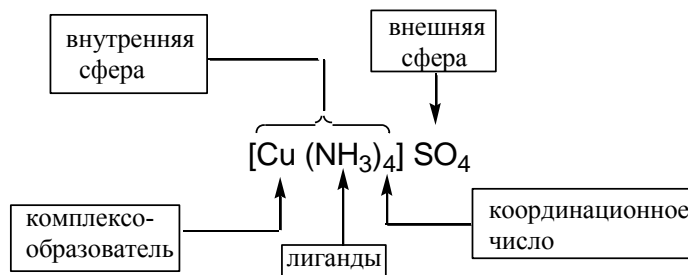
Примеры: $(\text{H}_3\text{O})[\text{AuCl}_4]$ – кислота, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – основание, NH_4Cl и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – соли.

Вокруг комплексообразователя координируются анионы или нейтральные молекулы – **лиганды**. (от лат. *ligare* – связывать). Комплексообразователь связан с лигандами ковалентными связями. Лиганд занимает около центрального атома **координационное место** (позицию). Число координированных вокруг комплексообразователя лигандов (которые занимают одно координационное место) называют **координационным числом (КЧ)**. Совокупность иона металла и окружающих его лигандов называется **внутренней сферой комплекса**. Внутренняя сфера комплекса в формуле соединения заключается в квадратные скобки. Атомы или ионы, которые не входят во внутреннюю сферу комплекса образуют **внешнюю сферу**.

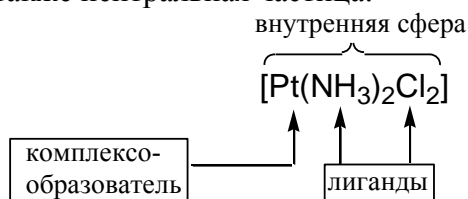
Рассмотрим приведенные выше положения на примере красной кровяной соли:



Комплексным может быть не только анион, но и катион:



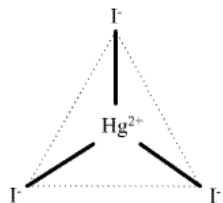
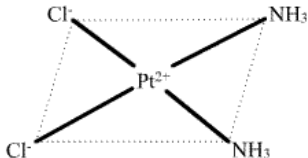
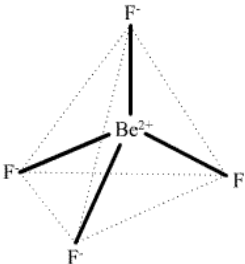
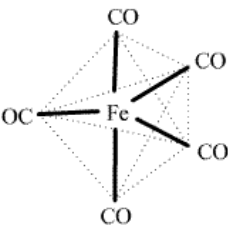
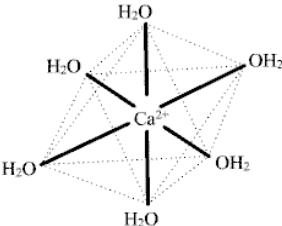
Комплексной может быть также нейтральная частица:



В последнем случае в комплексном соединении нет внешней сферы, а координационное число платины – 4.

Каждая молекула обладает определенным набором операций симметрии, т.е. таких перемещений в пространстве, в результате которых полученная конфигурация атомов неотличима от исходной. Комплексы чаще имеют октаэдрическую, тетраэдрическую или плоскую конфигурацию, отличающиеся определенным набором элементов симметрии. Образование той или иной конфигурации определяется свойствами центрального атома и лигандов. От симметрии зависят оптические и магнитные свойства комплексов.

Геометрические формы комплексных соединений

КЧ	Название полиэдра	Структура	Примеры
2	Линейная	$\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{Ag}^+ \text{---} \text{NH}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ - гидроксид диамминсеребра (I) $\text{K}[\text{CuCl}_2]$ - дихлорокупрат (I) натрия
3	Плоский треугольник		$\text{Na}[\text{HgI}_3]$ - трийодомеркурат (II) натрия
4	Плоский квадрат		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - дихлородиамминплатина (II) $\text{H}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ - тетрацианоникелат (II) водорода $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ - тетрацианоаурат (III) калия
4	Тетраэдр		$(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ - тетрафторбериллат (II) аммония $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ - тетрагидроксицинкат (II) бария
5	Тригональная бипирамида		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - пентакарбонилжелезо(0)
6	Октаэдр		$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ - хлорид гексааквакальция $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (II) калия $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ - хлорид гексаамминкобальта (III)

В зависимости от скорости реакций комплексообразования (скорость обмена лигандов) различают *лабильные и инертные комплексы*. В лабильных комплексах процессы обмена протекают быстро. Для инертных комплексов характерно медленное протекание процесса замещения лигандов. Образование лабильных комплексов характерно для меди, свинца, кадмия, никеля, цинка, кобальта (II), серебра, висмута, а также для некоторых комплексов железа (II) и

железа (III). Комплексы хрома (III), кобальта (III) и платины (IV) обычно инертны. Инертны также цианидные комплексы железа $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Существуют лиганды, которые занимают не одно, а два и более координационных мест. Число связей, образуемых лигандом с комплексообразователем называют **координационной емкостью** или **дентатностью лиганда** (от лат. *dentatus* – зубчатый). Монодентатные лиганды образуют только одну связь с комплексообразователем и занимают одно координационное место (H_2O , OH^- , NH_3 , CN^- , Cl^- и т.д.). Бидентатные лиганды образуют две связи с комплексообразователем и занимают два координационных места (например, диметилглиоксим). Существуют тридентатные, тетрадентатные и т.д. лиганды.

Заряды комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Заряд $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ определяется по сумме зарядов ионов: $(2+) + (6-) = 4-$.

Если в молекуле в качестве лиганда имеются нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Например, заряд иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ является равным заряду Cu^{2+} иона, т. е. комплексообразователя.

Заряд комплекса можно также определить по составу внешней сферы, после чего, найдя заряд комплексного иона, легко определить степень окисления комплексообразователя. Например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заряд внешней сферы равен $4+$, следовательно, внутренняя сфера имеет заряд $4-$. Соединение в целом электронейтрально. Заряд иона CN^- равен -1 , во внутренней сфере имеется 6 ионов CN^- , следовательно комплексообразователь должен иметь заряд, равный $2+$.

Номенклатура комплексных соединений

При составлении названия комплексного соединения его формула прочитывается справа налево. Рассмотрим конкретные примеры:

Анионные комплексы	Катионные комплексы
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат(III) калия	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ сульфат тетраамминмеди(II)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоалюминат натрия	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ хлорид гексааквахрома(III)
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат(III) натрия	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ гидроксид диамминсеребра(I)

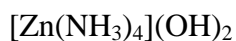
Названия комплексных соединений строятся в соответствии с определёнными правилами. Сначала называют лиганды, а затем комплексообразователь. Если комплекс смешанно-лигандный, то первыми называют отрицательно заряженные лиганды, а затем нейтральные. После этого называют атом металла-комплексообразователя, указывая после названия металла его степень окисления римскими цифрами в круглых скобках. Наличие 2-х или более одинаковых монодентатных лигандов отражают при помощи приставок – греческих числительных: ди- (2); три- (3); тетра- (4) и т.д. Если лиганд полидентатный, то используются приставки бис- (2); трис- (3) и т.д. Большинство соединений, используемых как лиганды, сохраняют свои обычные названия. Однако некоторые получают другие названия: NH_3 – амин; H_2O – аква; CO – карбонил; NO – нитрозил. К названиям анионных лигандов добавляют суффикс о – OH^- - гидроксо; CN^- – циано и т.д.

В анионных комплексах металл называют в латинской транскрипции с заменой суффикса *um* на *am*. В случае катионных и нейтральных комплексов металл называют в русской транскрипции в родительном и именительном падежах соответственно:

Катионные:

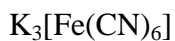


диамминсеребра (I) нитрат



тетраамминцинк (II) гидроксид

Анионные:

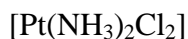


гексацианоферрат (III) калия



гексахлороплатинат (IV) калия

Нейтральные:



дихлородиамминплатина (II)



пентакарбонилжелезо (0)

Химическая связь в комплексных соединениях

Во внутренней сфере комплексного соединения связь между комплексообразователем и лигандами ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Ион или атом-комплексообразователь является акцептором, а лиганды являются донорами электронных пар.

В атомах или ионах *d*- и *f*-элементов имеется достаточное количество вакантных атомных орбиталей на валентном уровне, поэтому в роли комплексообразователей выступают чаще всего именно эти частицы. Тем не менее, в роли комплексообразователей могут выступать и ионы *p*-элементов, а иногда и *s*-элементов ПА группы.

Комплексообразователь – это атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляет вакантные атомные орбитали, и занимает центральное положение в комплексном соединении.

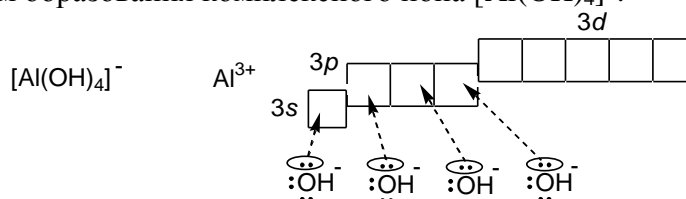
Лиганды – молекулы и ионы, являющиеся донорами электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем.

В роли лигандов выступают ионы или молекулы, в которых содержатся неподеленные электронные пары или достаточно подвижные π -электронные пары.

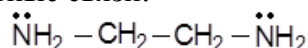
Анионы - лиганды: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_2^- , CN^- , CNS^- и т.д.

Молекулы – лиганды: H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и т.д.

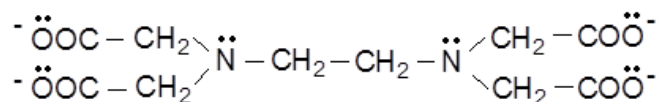
Рассмотрим механизм образования комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Бидентатные лиганды являются донорами двух электронных пар, образуя с комплексообразователем две ковалентные связи:



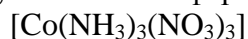
Примером шестидентатного лиганда является тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химические связи с комплексообразователем через разные свои атомы. Такие лиганды называются **амбидентатными**. Например, это ионы NCS^- , CN^- , NO_2^- . Тиоцианатный анион может, в зависимости от природы комплексообразователя, связываться с ним или через атом азота $\text{M} \leftarrow \text{NCS}$, или через атом серы $\text{M} \leftarrow \text{SCN}$.

Диссоциация комплексов в водных растворах

Комплексные соединения - неэлектролиты в водных растворах диссоциации не подвергаются. У них отсутствует внешняя сфера комплекса, например:



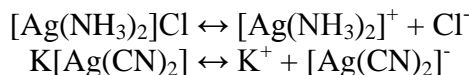
дихлородиаминоцинк

тринитротриаминокобальт

дихлородиаминплатина

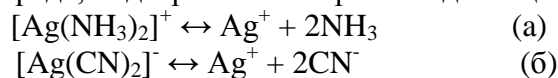
В водной среде такие молекулы гидратируются как единое соединение.

Комплексные соединения - электролиты при диссоциации в водных растворах образуют комплексные ионы:



Такая диссоциация протекает полностью, ионы гидратируются.

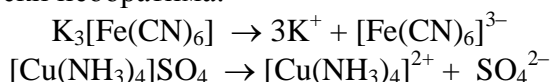
Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются вторичной диссоциации:



Однако эта диссоциация обычно протекает в незначительной степени.

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

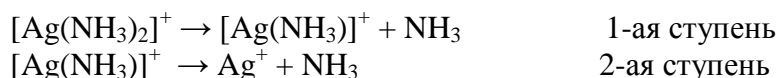
Первичная диссоциация комплексного соединения - это его распад на комплексный ион, образованный внутренней сферой и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений обусловлена разрывом ионной связи между внутренней и внешней сферами, она практически необратима:



Образующийся комплексный ион ведет себя как целая самостоятельная частица с характерными для нее свойствами.

Вторичная диссоциация комплексного соединения - это распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты.

Так как при этом разрушаются не ионные, а ковалентные связи комплексообразователя с лигандами, этот процесс затруднен и обратим. Он происходит ступенчато:



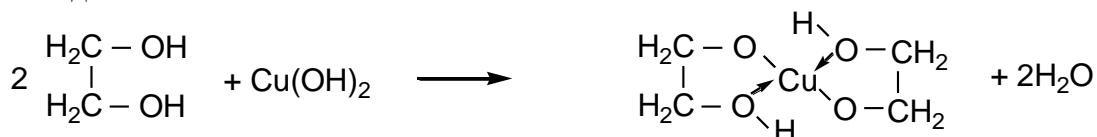
Вторичная диссоциация характеризуется константой равновесия, причем для каждой из стадий можно вычислить свою константу. Для количественной оценки устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную ее диссоциацию. Эту константу называют **константой нестойкости комплекса** $K_{\text{нест}}$. В соответствии с законом действующих масс для приведенного нами выше примера диссоциации иона диамминсеребра выражение для константы нестойкости принимает вид:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Чем ниже $K_{\text{нест}}$, тем прочнее и стабильнее внутренняя сфера комплексного соединения, тем в меньшей мере происходит вторичная диссоциация комплексного соединения в растворе.

Хелатные комплексы

Полидентатные лиганды, благодаря наличию в них двух и более электронодонорных центров, способны образовывать несколько связей с ионами-комплексообразователями. При этом образуется устойчивая циклическая структура. Например, в результате взаимодействия этиленгликоля со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) образуется комплексное соединение меди:



Ион комплексообразователя в таких соединениях оказывается как бы «захваченным в клешни» полидентатного лиганда, поэтому такие соединения получили название *хелатных* от греч. *chēlē* - клешня.

Хелатные комплексные соединения – соединения, в которых комплексообразователи связаны с полидентатными лигандами, причем атом или ион-комплексообразователь является компонентом циклической структуры.

Лиганды, образующие хелатные циклы, называются **хелатообразующими (хелатирующими)**.

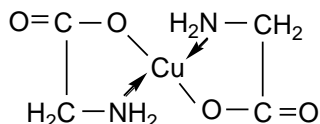
Хелатирующие реагенты содержат два типа электронодонорных центров:

А – группы, содержащие подвижный атом водорода, например, -COOH, -OH, -SO₃H и т.д., при их координации к иону-комплексообразователю возможно замещение протона;

Б – нейтральные электронодонорные группы, например, -NH₂ и т.д.

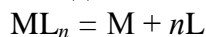
Внутрикомплексные соединения (ВКС) – координационные соединения металлов с бидентатными лигандами, связанными с одним и тем же атомом металла-комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних хелатных циклов. ВКС не содержат внешнесферных ионов и не являются электролитами.

ВКС является, например, глицинат меди(II):



Устойчивость комплексных соединений

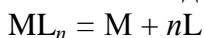
Реакция диссоциации комплекса в общем виде



характеризуется полной *истинной термодинамической константой равновесия* – *константой нестойкости, константой неустойчивости или константой диссоциации комплекса* K_n :

$$K_n = \frac{a(\text{M}) a(\text{L})^n}{a(\text{ML}_n)}$$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости:

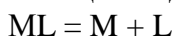


$$K_{n,n} = \frac{1}{\beta_n} = \frac{a(\text{ML}_{n-1}) a(\text{L})^n}{a(\text{ML}_n)}$$



$$K_{n,n-1} = \frac{1}{\beta_{n-1}} = \frac{a(\text{ML}_{n-2}) a(\text{L})}{a(\text{ML}_{n-1})}$$

В общем виде:



$$K_{n,1} = \frac{1}{\beta_1} = \frac{a(\text{M}) a(\text{L})}{a(\text{ML})}$$

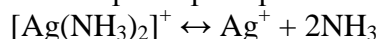
Константа устойчивости есть величина обратная константе нестойкости:

$$\beta = 1/K_n$$

Произведение всех ступенчатых констант настойкости равно полной константе нестойкости комплекса:

$$K_{n,1} K_{n,2} \dots K_{n,n} = K_n$$

Рассмотрим пример:



Применяя закон действующих масс к обратимым реакциям (а) и (б) получаем:

$$K_p(a) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = K_{n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

По значениям констант образования могут быть вычислены равновесные концентрации как свободного металла, так и любой его комплексной формы при известной концентрации лиганда и заданном значении рН раствора.

Устойчивость комплексов зависит от электронной конфигурации металла и донорно-акцепторных свойств лигандов. От этих факторов зависит величина энергии связи между центральным атомом и лигандом, а также структура соединения. Устойчивость комплексов, как правило, увеличивается при усилении основных свойств лигандов: чем больше радиус иона и его отрицательный заряд, тем больше электронодонорная способность иона. Так, для анионных лигандов большое значение имеют факторы, определяющие их донорные свойства, т.е. размер ионов и их заряд. Основность нейтральных молекул определяется их размером, дипольным моментом и способностью к поляризации.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы солей катионов: Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} .
2. Разбавленный и концентрированный раствор аммиака.
3. Растворы калия гексацианоферратов (III) и (II).
4. Штатив с микропробирками.
5. Часовые или предметные стекла.
6. Стеклянные палочки, железные канцелярские скрепки.
7. Газовая горелка.
8. Тигель.
9. Микроскоп.

Опыт 1. Образование и диссоциация соединений с комплексным анионом

а) К 1-2 мл раствора нитрата ртути (II) (сильный яд) добавлять по каплям разбавленный раствор KI до образования осадка HgI_2 . Затем прилить избыток раствора KI до растворения осадка. Написать уравнения реакций и координационную формулу полученного комплексного соединения, учитывая, что координационное число Hg^{2+} равно четырем.

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

б) В пробирку с 2-3 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавлять по каплям 0,5 н. раствор KI до выпадения осадка BiI_3 . Затем добавить еще несколько капель раствора KI до растворения выпавшего осадка. Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Написать уравнения реакций образования комплексного соединения и его координационную формулу, учитывая, что координационное число Bi^{3+} равно четырем.

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона

Опыт 2. *Различие между простыми и комплексными ионами железа (III)*

а) К 1-2 мл раствора FeCl_3 прилить немного раствора KSCN . Написать уравнение реакции. Эта реакция характерна для иона Fe^{3+} и применяется для его обнаружения.

б) Доказать, обнаруживается ли ион Fe^{3+} в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, проделав характерную реакцию, как в опыте 2 А.

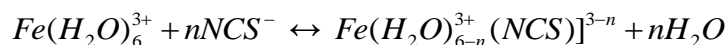
Для комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дать название, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

в) Налить в одну пробирку немного раствора FeCl_3 , а в другую — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавить в каждую из них одинаковый объем раствора FeSO_4 . Объяснить отсутствие изменений в первой пробирке и образование во второй осадка так называемой турнбулевой сини $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Реакция образования турнбулевой сини является характерной для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Опыт 4. *Получение тиоцианатных комплексов железа (III) и кобальта (II)*

Ионы Fe^{3+} с тиоцианат-ионами образуют железа (III) тиоцианат:



Состав образующегося комплекса непостоянен и в зависимости от концентрации Fe^{3+} и NCS^- может колебаться от $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_6]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Реакция может быть использована для количественного определения колориметрическим (визуальным) методом.

Кобальт (II) образует с тиоцианат-ионами комплекс сине-голубого цвета, экстрагирующийся в слой амилового спирта.

а) К 2-3 каплям раствора соли железа (III) прибавьте 2-3 капли раствора калия (или аммония) тиоцианата. Запишите наблюдения.

б) На фильтровальную бумагу поместите 1 каплю раствора NH_4NCS , а затем 1 каплю раствора соли кобальта (II). Бумагу выдержите в парах аммиака и подсушите над пламенем горелки. Периферическая часть пятна должна быть окрашена в синий цвет. Опишите и зарисуйте наблюдаемое явление. Этой реакцией кобальт можно обнаружить в присутствии всех катионов.

Опыт 5. Диссоциация двойной соли

Доказать наличие ионов NH_4^+ , Fe^{3+} и SO_4^{2-} в растворе железно-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, проделав для них характерные реакции с помощью растворов щелочи, KSCN и BaCl_2 .

Написать ионные уравнения реакций. Составить уравнение электролитической диссоциации железноаммонийных квасцов.

В чем состоит сходство и различие между двойными солями и другими комплексными соединениями?

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Какие соединения называются координационными? Приведите примеры.
2. Классификация координационных соединений.
3. Природа химической связи в комплексных соединениях.
4. Как рассчитываются общая и ступенчатая константы нестойкости (устойчивости)?
5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Дайте определение понятий- комплексообразователь и лиганд.
7. Что означает понятие дентатности лигандов?
8. Какие комплексные соединения являются хелатными?
9. Какие биологически важные комплексы вы знаете?
10. Конформационные состояния комплексных ионов.

Выполнить задачи и упражнения:

1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

2. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

3. Какая гибридизация проявляется при образовании комплексных ионов $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$? Каково пространственное строение этих комплексных ионов?

4. Рассмотрите данные комплексные соединения. Назовите их. Определите степень окисления комплексного иона, степень окисления комплексообразователя, его координационное число, дентатность лигандов. Запишите процессы диссоциации и выражения констант нестойкости. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$.

5. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение реакции между $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, протекающей с образованием осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

6. Допишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса:
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{CH}_3\text{-COH} =$$

7. Составьте формулы следующих комплексных соединений:

- сульфат тетраамминдиаквахрома (III)
- тетракарбонил никель (0)
- тетрахлородигидроксоплатинат (IV) калия
- хлорид тетраамминцинка (II)
- дисульфатобериллиат калия (II)
- тетрахлородигидроксопаладат (IV) калия

8. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

Тестовые задания:

1. Укажите металл–комплексообразователь в комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:

- Cl^-
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- Ag^+
- NH_3

2. Укажите координационное число центрального атома в комплексе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- 3
- 4
- 5
- 6

3. Какова формула соединений с комплексообразователем Cr^{III} (КЧ 6), лигандами OH^- , H_2O и внешней сферой Cl^-

- $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$
- $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]\text{Cl}$

4. Укажите внутреннюю сферу комплекса $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:

- Cu^{2+}
- Na^+
- $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$
- NO_2^-

5. Дентатность-это:

- а) число связей между комплексообразователем и лигандами;
- б) число электронодонорных атомов в лиганде;
- в) число электронодонорных атомов в комплексообразователе;
- г) число электроноакцепторных атомов в комплексообразователе.

6. Определите заряд комплекса цианотриаммин меди(II):

- а) 2^-
- б) 1^-
- в) 0
- г) 1^+

7. Определите комплексное соединение среди соединений хрома (III)

- а) CrCl_3
- б) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$
- в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$
- г) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

8. Какой молекуле соответствует название тетраиодопалладат (II) натрия?

- а) PdI_2
- б) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$
- в) NaI
- г) $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$

9. Какой молекуле соответствует название тетраиодомеркурат (II) калия?

- а) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- б) HgI_2
- в) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
- г) HgSO_4

10. Чему равен заряд комплексного иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$?

- а) +3
- б) +4
- в) -2
- г) -3

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 6. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ

Цель занятия: рассмотреть условия растворения и образования осадков, гетерогенное равновесие. Изучить процессы, лежащие в основе гетерогенного равновесия. Объяснить понятие – полнота осаждения и рассмотреть влияние различных факторов на полноту осаждения.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Гетерогенное равновесие и реакции, лежащие в основе данного равновесия.
- б) Как и чем характеризуется данный тип равновесия?
- в) Условия растворения осадков.
- г) Условия образования осадков.

Студент должен уметь:

- а) Писать реакции, лежащие в основе гетерогенного равновесия.
- б) Решать задачи на расчет произведения равновесия.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Типы химических реакций.
2. Химическое равновесие.
3. Гетерогенные и гомогенные системы.
4. Реакции осаждения.
5. Что такое процесс растворения и чем характеризуется растворимость?

Теоретическая часть

С общебиологической точки зрения интерес, проявляемый биологами и медиками к гетерогенным равновесиям, обусловлен в первую очередь тем обстоятельством, что клеточные мембраны представляют собой гетерогенные системы, отдельные компоненты которых могут находиться в жидкой и твердой фазах. Специфические функции биомембран в значительной степени зависят от фазового состояния и фазового равновесия в этих клеточных и субклеточных структурах.

Процессы образования и растворения минеральных компонентов костной ткани также обусловлены сдвигами гетерогенного равновесия в организме. Дело в том, что минеральные компоненты костной ткани, основу которых составляет гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата плазмы крови. Смещение этого равновесия под влиянием различных факторов может приводить к нарушению нормального хода обызвествления остеоидной ткани, т.е. к развитию рахита.

При различных патологических состояниях в различных средах организма может начаться образование твердой фазы. Например, образование мочевых камней (оксалат кальция, фосфат кальция, урат кальция) при почечно-каменной болезни, образование холестериновых камней, билирубинокислого кальция, карбоната кальция при печеночно-каменной болезни, отложение карбоната кальция в стенке сосудов (кальциноз) и т.д.

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

Закономерности наступления и смещения гетерогенных равновесий весьма важны также для решения вопросов об охране окружающей среды. Например, процессы осаждения и удаления химических загрязнений широко применяют в санитарно-гигиенической практике для очистки природных и сточных вод.

Знание общих закономерностей протекания процессов в гетерогенных системах необходимо студентам для последующего изучения ряда вопросов биохимии, медицинской химии, нормальной и патологической физиологии, фармакологии, санитарии и гигиены, ряда клинических дисциплин.

Гетерогенное равновесие

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т. е. к равновесиям в гетерогенных системах.

Гомогенная система - это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). Растворы представляют собой типичные гомогенные системы.

Гетерогенная система - это система, состоящая из нескольких фаз, например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т.д.

Гетерогенное равновесие - это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

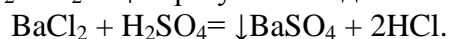
В химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов: осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза), и две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг с другом, между которыми распределено растворенное вещество, находящееся в равновесии с обеими жидкими фазами.

В растворах электролитов ионы взаимодействуют друг с другом лишь в тех случаях, когда образуются молекулы труднорастворимых веществ (осадки, газы) или слабых электролитов. Уравнения реакций в таких случаях рекомендуется записывать в молекулярно-ионной форме, которая позволяет лучше понять сущность протекающих процессов. В молекулярно-ионных уравнениях растворимые сильные электролиты пишутся в виде ионов, а слабые электролиты и труднорастворимые вещества в виде молекул.

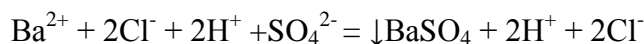
1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОСАДКА.

Реакции, идущие с выпадением осадков, называют реакциями осаждения.

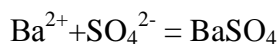
При сливании растворов BaCl_2 и H_2SO_4 образуется осадок BaSO_4 :



Так как BaCl_2 , H_2SO_4 и HCl являются сильными электролитами, то уравнение реакции можно записать:

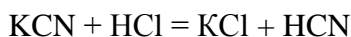


Из этой записи видно, что ионы Cl^- и H^+ не принимали участия в реакции. Уравнение реакции после приведения подобных ионов примет следующий вид:

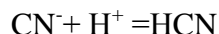


Последняя форма записи указывает на то, что сущность процесса состоит в соединении ионов Ba^{2+} с ионами SO_4^{2-} с образованием труднорастворимого сернокислого бария.

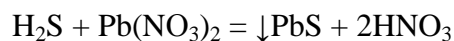
2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА:



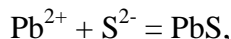
Поступая так же, как в предыдущем случае, найдем, что сущность реакции состоит в процессе:



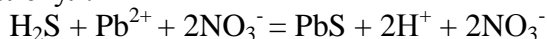
3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С СИЛЬНЫМ:



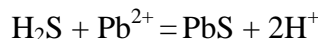
Необратимость реакции из-за образования труднорастворимого сернистого свинца указывает на то, что первопричиной процесса является связывание ионов свинца и серы:



так как ионы S^{2-} входят в состав слабого электролита, то в молекулярно-ионном уравнении нужно записывать H_2S в виде молекул:



и после приведения подобных членов:



4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОСАДКА С КИСЛОТОЙ:

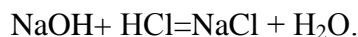


Реакция необратима из-за связывания ионов H^+ и ионами CO_3^{2-} с образованием слабой кислоты, разлагающейся на газ и воду.

При протекании процесса равновесие $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ смещается вправо. Ввиду этого уравнение реакции записывается так:



5. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ:

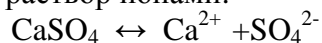


В подобных случаях процесс сводится к взаимодействию водородных и гидроксильных ионов:



Процесс растворения – реакция, обратная процессу осаждения.

При наступлении равновесия концентрация гидратированных ионов в растворе перестает расти, а оставшийся осадок твердой фазы – уменьшаться. Получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворенным веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества устанавливается равновесие. При растворении электролита, например, соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы. Следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами:



Константа равновесия для этого процесса выразится следующим уравнением:

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CaSO}_4]$$

Знаменатель дроби – концентрация твердой соли – представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая

$$K[\text{CaSO}_4] = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

получим $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_p$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться - ее называют произведением растворимости электролита и обозначают ПР. Заменив K_p на ПР получим:

$$K_p = \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

В тех случаях, когда электролит содержит два и более одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении величины ПР должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{PbI}_2} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \\ \text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \end{aligned}$$

Знание ПР позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии.

Чем меньше значение ПР, тем менее растворимо вещество. Как только произведение концентрации ионов станет больше ПР, вещество выпадает в осадок. При повышении температуры обычно значение ПР увеличивается. Образование и растворение осадков в химических реакциях непосредственно связано со значениями произведения растворимости.

На основе ПР можно прогнозировать образование и растворение осадков электролитов на основе двух правил:

1. Электролит выпадает в осадок, когда стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе больше константы растворимости

$$c(Kt^{m+})^n c(An^{n-})^r > \text{ПР}(Kt_n A n_m)$$

2. Осадок электролита растворяется, когда стехиометрическое произведение концентраций составляющих его ионов в растворе становится меньше константы растворимости:

$$c(Kt^{m+})^n c(An^{n-})^m < \text{ПР}(Kt_n A n_m)$$

Механизм функционирования кальциевого буфера.

Ионы кальция играют чрезвычайно важную роль в организме: они участвуют в процессе мышечного сокращения, способствуют свертыванию крови, активируют действие многих ферментов, регулируют проницаемость клеточных мембран. Поддержание концентрации ионов кальция на постоянном уровне (2,25-2,75 ммоль/л); обеспечивает костная ткань и плазма крови, содержащая фосфат-ионы; эту систему нужно рассматривать как кальциевый буфер.

Функционирование кальциевого буфера регулируется гормонально. Паратгормон (гормон паращитовидных желез), секреция которого усиливается при понижении концентрации ионов кальция в крови, активирует резорбцию (рассасывание) костной ткани специальными клетками-остеокластами. При резорбции межклеточного вещества образуются органические кислоты, в основном молочная; это сдвигает рН в кислую область, облегчает растворение фосфата кальция.

При повышении концентрации ионов кальция в крови усиливается секреция кальцитонина (гормон щитовидной железы), который уменьшает число остеокластов, угнетает резорбцию костной ткани и активизирует минерализацию.

Наряду с паратгормоном и кальцитонином - гормонами пептидной природы - в регуляции концентрации ионов кальция во внеклеточной жидкости принимает участие стероидный гормон-кальцитриол, образующийся в организме из холекальциферола (витамина D₃). Такое заболевание как рахит- размягчение и деформация растущих костей при недостатке витамина D указывает на

непосредственное участие кальцитриола в процессе минерализации. У взрослых при D-гиповитаминозе повышается хрупкость костей и возрастает вероятность переломов.

Совместное действие гормонов сохраняет и поддерживает структуру костей.

Нарушение регуляции концентрации ионов кальция приводит к гипо- и гиперкальциемии. При гипокальциемии нервно-мышечная возбудимость повышается, вследствие чего могут возникнуть судороги и спазмы. При гиперкальциемии нервно-мышечная возбудимость наоборот, понижается, что в результате может привести к коме.

Особенности процесса камнеобразования

В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не только образование малорастворимых соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Нарушение коллоидного равновесия вызывается уменьшением толщины защитного слоя из ионов стабилизатора и белковой защиты вокруг ультрамикрочастиц соединения, что приводит к их слипанию с образованием более крупных кристаллов. Таким образом, формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Слово «конкременты» происходит от латинского «скопление, срастание» - это камни, которые встречаются в полостных органах и выводных протоках желез человека. Химический состав конкрементов зависит от места их образования и состава жидкости, где они образуются. Так, в желчном пузыре и протоках – они состоят из холестерина, желчных пигментов, а также $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 . Мочевые конкременты накапливаются в мочевыводящих путях и представляют из себя ураты, оксалаты, фосфаты и карбонаты. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

Почечнокаменная болезнь связана с образованием в мочевых органах камней различного состава. При повышенной концентрации мочевой кислоты образуются ее малорастворимые соли – ураты кальция. Их образованию способствует кислая среда мочи ($\text{pH} < 5$). В щелочной моче могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция. Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и щелочной моче.

Основной принцип лечения почечнокаменной болезни состоит в растворении камней за счет извлечения из них ионов Ca^{2+} комплексообразователями: ЭДТА и ее солью трилоном Б, а также лимонной кислотой ее солями. В народной медицине для уменьшения отложения солей используют лимоны.

Больным с уратными камнями назначают молочно-растительную диету, поскольку она отщелачивает мочу и препятствует росту уратных камней. С целью их растворения назначают цитраты калия или натрия. При фосфатных камнях рекомендуют кислые минеральные воды и трилон Б для их растворения. При наличии камней из оксалата кальция используют щелочные минеральные воды и трилон Б.

В начальной стадии почечнокаменной болезни полезны отвары и настои лекарственных растений, которые содержат вещества, играющие защитную роль и препятствующие слипанию микрокристаллов будущих камней.

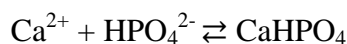
Желчнокаменная болезнь связана с образованием холестериновых камней, билирубината кальция, а также карбоната кальция. Отложение карбоната кальция может происходить на стенках кровеносных сосудов, вызывая кальциноз.

Будущему врачу необходимо понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей для профилактики и лечения различных заболеваний, вызываемых нарушениями минерального обмена в организме человека.

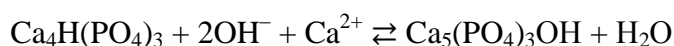
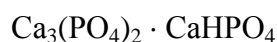
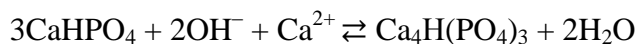
Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов

В организме человека образование костной ткани это наиболее важный гетерогенный процесс с участием неорганических соединений. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Часть ионов Ca^{2+} замещена ионами Mg^{2+} , а очень незначительная часть ионов OH^- замещена ионами фтора, которые повышают прочность кости.

Образование $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ из слабощелочных растворов можно объяснить следующим образом. Известно, что при физиологическом значении pH крови (7,4) в системе сосуществуют ионы HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- . Сопоставление значений констант растворимости $K(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ и $K\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 1 \cdot 10^{-3}$, указывает на то, что в первую очередь в присутствии ионов Ca^{2+} образуется осадок CaHPO_4 :

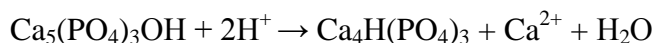


Затем образующееся соединение претерпевает следующие изменения:

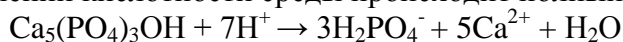


Повышение кислотности среды приводит к растворению гидроксоапатита. Особенно наглядно влияние кислотности среды для случая разрушения зубной ткани, минеральную основу которой также составляет гидроксоапатит. Анаэробные (без свободного кислорода, за счет расщепления химических соединений) микроорганизмы полости рта метаболизируют с образованием органических кислот, которые и растворяют гидроксоапатит зубов. В этом состоит причина кариеса.

При небольшом повышении кислотности кость начинает растворяться, отдавая катионы кальция:



При дальнейшем увеличении кислотности среды происходит полный распад:



Растворимость в ряду $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ постоянно понижается, что и способствует образованию последнего соединения:



Вместе с гидроксипапатием костной ткани могут осаждаться и другие ионы. В первую очередь это относится к фторид иону. Замена гидроксильной группы на фтор в гидроксоапатите приводит к еще менее растворимому и более механически прочному фторапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \rightarrow \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Присутствие микроколичеств фторапатита в костной ткани сообщает ей прочность. Особенно важен фторапатит как прочное кислотоустойчивое покрытие зубов – зубная эмаль. Очевидна необходимость добавок фтори-иона в зубные пасты.

Несомненно, процессы осаждения фосфатов кальция, лежащие в основе формирования костной ткани в организмах, намного сложнее.

В плазме крови концентрация ионов кальция составляет 0,0025М, а фосфатов – 0,001М. В плазме только половина кальция находится в ионизированном состоянии, другая половина связана с белками. Если учесть, что при рН 7,4 только $\approx 30\%$ фосфатов находится в форме HPO_4^{2-} и 70% в форме H_2PO_4^- , то легко можно вычислить, что произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в плазме крови практически совпадает с величиной K (CaHPO_4). Иными словами, плазма крови представляет собой почти насыщенный раствор гидрофосфата кальция (CaHPO_4), который находится в динамическом равновесии с неорганическими составными частями костной ткани. Если произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в крови повышается, то происходит обызвествление, если оно понижается, то уменьшается содержание неорганических компонентов в костях.

Клетки костной ткани могут легко ускорять либо отложение, либо растворение минеральных компонентов при локальных изменениях рН, концентрации ионов Ca^{2+} или HPO_4^{2-} и комплексообразующих соединений. Так, при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови наблюдается сдвиг равновесия, приводящий к отложению кальция в костной ткани. Наоборот, снижение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови также вызывает сдвиг равновесия, но сопровождающийся уже растворением минеральных компонентов костной ткани. Например, при рахите из-за недостаточности всасывания ионов Ca^{2+} из желудочно-кишечного тракта концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови поддерживается постоянной за счет мобилизации (высвобождения) ионов Ca^{2+} из неорганических компонентов костей.

Благодаря такому явлению, как изоморфизм, вместе с кальциевыми солями могут осаждаться в костной ткани соли и других катионов, близких по своим свойствам иону кальция: бериллия, стронция, бария.

Присутствие даже небольшого количества бериллия в окружающей среде приводит к заболеванию – бериллозу (бериллиевый рахит). Дело в том, что ионы Be^{2+} вытесняют ионы Ca^{2+} из костной ткани, вызывая ее размягчение.

Ионы стронция образуют нерастворимые соединения с теми же анионами, что и Ca^{2+} , термодинамические характеристики их очень близки. В природе существует феномен «дискриминации» стронция в пользу кальция: соотношение Ca/Sr в растениях в 2 раза больше, чем в почве, на которой они произрастают, но еще больше увеличивается (в 5-10 раз) в организме животных, потребляющих в пищу эти растения. Тем не менее, часть ионов Sr^{2+} включается в состав костной ткани. Избыток стронция вызывает ломкость костей (стронциевый рахит). Особую опасность представляет собой радионуклид стронций-90 (период полураспада 27,7 года, чистый β – излучатель). Источниками стронция-90 являются радиоактивная пыль, питьевая вода, растительная и молочная пища. Оседая в костях, Sr^{90} облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

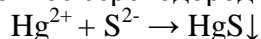
В организме человека, помимо фосфатов, ионы Ca^{2+} могут образовывать и другие малорастворимые соединения. При различных нарушениях обмена веществ могут локально повышаться концентрации некоторых ионов. Так, например, при повышении концентрации оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в организме могут образовываться отложения оксалата кальция, так называемые оксалатные камни. Они образуются в почках и мочевом пузыре и служат причиной мочекаменной болезни. Кроме оксалата кальция, в состав мочевых камней наиболее часто входят фосфат кальция и урат кальция (соль мочевой кислоты). Формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции. Их отложению способствует увеличение рН

мочи, т.е. щелочная среда. Кстати, одной из причин гибели при отравлении этиленгликолем является закупорка сосудов множественным отложением малорастворимого оксалата кальция, который выпадает в осадок из-за того, что в плазме крови возрастает концентрация щавелевой кислоты - продукта метаболического окисления этиленгликоля.

Карбонат кальция, отлагаясь на стенках кровеносных сосудов вызывает кальциноз.

Основным принципом лечения мочекаменной болезни является извлечение из конкрементов (камней) кальция с переводом его в растворимые соединения. Наиболее принятым приемом такого извлечения является воздействие на камень тех или иных комплексообразователей, взаимодействующих с ионами двухвалентных металлов, входящими в состав камней. Примерами таких комплексообразователей являются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли, а также лимонная кислота и ее соли.

Отдельно следует сказать о малой растворимости сульфидов ряда катионов d-металлов (ртуть, кадмий, таллий и др.), а также катионов свинца (II) и мышьяка (III). Органические вещества, содержащие остаток сероводорода – тиольную группу, в первую очередь, белки и ферменты, по этой же причине прочно и необратимо связываются с такими катионами. В результате имеет место денатурация белков и потеря ферментами их активности. Следовательно, эти ионы сильно токсичны. Простейшими противоядиями при попадании ионов тяжелых металлов в организм должны быть растворимые сульфиды, реагирующие с такими катионами с образованием малорастворимых сульфидов, что понижает концентрации токсичных катионов. Для этой цели применяют так называемое щелочное сероводородное питье, а именно сульфид натрия:



Следовательно, гетерогенное равновесие наряду с другими видами равновесных биопроцессов вносит существенный вклад в общий гомеостаз организма, тканей, органов.

Реакции осаждения широко применяют в клиническом, гигиеническом и фармацевтическом анализе. С их помощью определяют содержание хлорид-иона в плазме, моче и желудочном соке, анализируют токсичные ионы др.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. 0,01 моль/л водные растворы: CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 .
2. 0,5 М водные растворы: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KI , BaCl_2 , CuCl_2 , CrCl_3 , FeSO_4 , CuSO_4 ,
3. Насыщенный раствор CaSO_4 .
4. Концентрированный и 2 моль/л растворы KOH .
5. 2 моль/л растворы CH_3COOH и HCl .
6. Штатив с пробирками

Опыт 1. Образование и растворение осадков

В пробирке смешайте 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с 6 мл раствора NaCl . Выпавший тяжелый осадок свинца хлорида быстро оседает на дне пробирки. Проверьте полноту осаждения осадка, прибавив к жидкости над осадком 1-2 капли раствора HCl с концентрацией 2 моль/л. В случае полного осаждения свинца в виде PbCl_2 раствор над осадком не должен мутнеть. Добейтесь полноты осаждения PbCl_2 . Слейте раствор с осадка. Светлый раствор разделите на 2 части. К одной прибавьте 2-3 капли раствора Na_2SO_4 . Наблюдается ли образование осадка свинца сульфата? Сравнив $K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2)$ с $K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4)$, объясните наблюдаемое явление. К другой части насыщенного раствора PbCl_2 прибавьте раствор KI . Что наблюдается? Объясните наблюдения, используя данные по растворимости PbCl_2 и PbI_2 . Напишите молекулярно-ионное уравнение наблюдаемых превращений.

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Вывод:

Опыт 2. Изучить условие образования осадка малорастворимого сильного электролита

а) В 2 пробирки наливают по 2 мл раствора CaCl_2 . В одну из пробирок добавляют 2 мл раствора Na_2CO_3 , в другую 2 мл раствора Na_2SO_4 . Отмечают изменения, происходящие в пробирках. Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод об условиях образования осадков малорастворимых сильных электролитов.

Вывод:

б) Отлейте в пробирку 2 мл раствора CaCl_2 и прибавьте к нему 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ той же концентрации. Образуется осадок кальция оксалата. Разделите содержимое пробирки вместе с осадком на две части. К одной прибавьте 1 мл раствора HCl , а к другой 1 мл раствора уксусной кислоты той же концентрации. В обеих ли пробирках растворится осадок кальция оксалата? Объясните результат опыта, используя данные по растворимости кальция оксалата, а также константы кислотности уксусной и щавелевой кислот. Напишите ионно-молекулярные уравнения наблюдаемых превращений.

$$K_{\text{ПР}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{\text{а}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{а},1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,059; \quad K_{\text{а},2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6,4 \cdot 10^{-5}.$$

Вывод:

в) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора сульфата железа (II), а во вторую - такой же объем раствора сульфата меди (II) той же концентрации. Прилейте в обе пробирки по 1-2 мл растворов сульфида натрия. Что наблюдается? Напишите ионные уравнения наблюдаемых реакций. Слейте растворы с осадков и к осадкам FeS и CuS прилейте немного 2 моль/л раствора соляной кислоты. Оба ли осадка растворились? Составьте уравнение реакции. Объясните различие в растворимости осадков, используя значение произведений растворимости.

$$K_{\text{ПР}}(\text{FeS}) = 5,0 \cdot 10^{-18};$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}.$$

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Приведите примеры образования осадков, объясните закономерности их образования. Как достигается полнота осаждения осадков?
2. Покажите реакции, лежащие в основе образования неорганического вещества костной ткани гидрофосфата кальция.
3. Механизм функционирования кальциевого буфера.
4. Укажите реакции, лежащие в основе образования конкрементов: уратов, оксалатов, карбонатов.
5. Применение хлорида кальция и сульфата магния в качестве антидотов.
6. Как используется в биохимическом анализе метод осаждения ?
7. Будет ли выпадать осадок цинка сульфида при смешении 0,2 л раствора цинка сульфата с концентрацией 0,02 моль/л и 0,6 л раствора натрия сульфида с концентрацией 0,008 моль/л, $K_{\text{ПР}}(\text{ZnS}) = 1,1 \cdot 10^{-21}$?
8. Напишите выражение для константы растворимости следующих соединений: AgCl, BaSO₄, Ca₃(PO₄)₃.

Задачи и тесты:

1. Растворимость CdS при 25⁰С равна $2,55 \times 10^{-14}$ моль/л. Определите ПР этой соли.
2. Растворимость ZnCO₃ при 25⁰С равна $3,87 \times 10^{-5}$ моль/л. Определите ПР этой соли.
3. Растворимость BaCrO₄ при 25⁰С равна $1,26 \times 10^{-5}$ моль/л. Определите ПР этой соли?
4. Растворимость PbCrO₄ при 25⁰С равна $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л. Определите ПР этой соли?
5. Чтобы растворить осадок Mg(OH)₂, необходимо:

- а) увеличить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^-
- б) уменьшить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^-
- в) добавить HCl
- г) добавить $NaOH$

6. В процессах конкурирующих равновесий параллельно с гетерогенными могут протекать равновесия:

- а) кислотно-основные
- б) окислительно-восстановительные
- в) с образованием комплексных соединений
- г) нет правильного ответа

7. Основной минеральный компонент костной ткани:

- а) $Ca_3(PO_4)_2$
- б) $Ca(H_2PO_4)_2$
- в) $Ca_5(PO_4)_3OH$
- г) $CaHPO_4$

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., МеркуловаС.Д.,Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Тема 7. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ И СВОЙСТВА S-ЭЛЕМЕНТОВ

Цель занятия: рассмотреть качественные реакции и свойства элементов IA и IIA групп.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Общую характеристику IA и IIA групп элементов с точки зрения периодической системы, свойства этих элементов.
- б) Значение биогенных элементов IA и IIA групп в организме.

Студент должен уметь:

- а) Обнаруживать ионы аммония и калия и натрия в растворах с помощью соответствующих реагентов.
- б) Определять катионы магния, кальция и бария в растворах с помощью соответствующих реагентов.
- в) Сравнивать растворимость и прогнозировать растворение осадков в кислотах и щелочах.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Типы химических реакций.
2. Реакции осаждения, микрокристаллоскопические.
3. Характеристика элементов IA и IIA групп.

Теоретическая часть

К s-элементам относится 13 элементов, общим свойством которых является заполнение в их атомах s-подуровня внешнего энергетического уровня.

Общая электронная формула внешней оболочки элементов I A-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) – ns^1 , следовательно, на внешнем энергетическом уровне данных элементов содержится по одному электрону.

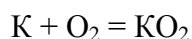
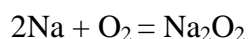
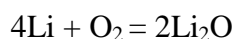
В IA-группу входят s-элементы – щелочные металлы, исключительно важные для нормальной жизнедеятельности животных и человека. Наибольшее значение для живых организмов имеют макроэлементы Na и K.

Все элементы I A-группы очень сходны по свойствам, что объясняется однотипным строением не только валентной электронной оболочки, но и предвнешней (за исключением лития).

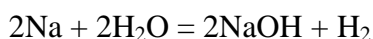
Сходство электронного строения ионов щелочных металлов определяет и близость их действия на биологические процессы. Так, Na и Li накапливаются во внеклеточной жидкости, а K, Rb, Cs – во внутриклеточной.

Щелочные металлы относятся к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Хим. активность щелочных металлов закономерно увеличивается с ростом радиуса атомов, т.к. ослабевает связь внешних валентных электронов с ядром.

При взаимодействии с кислородом литий образует оксид, а остальные щелочные металлы – пероксиды и надпероксиды:



Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов (щелочей):



Интенсивность взаимодействия растет в ряду литий-цезий. Гидроксиды образуются и при взаимодействии с водой оксидов щелочных металлов.

К s-элементам IIА-группы относятся Be, Mg и щелочно-земельные металлы – Ca, Sr, Ba, Ra. Наиболее важными для живых организмов являются макроэлементы магний и кальций и микроэлементы стронций и барий.

Атомы этих элементов имеют по 2 валентных электрона на s-подуровне внешнего энергетического уровня. В нормальном состоянии у атомов этих элементов нет неспаренных электронов, но при переходе в возбужденное состояние один из s-электронов переходит на p-подуровень. Это обуславливает проявление степени окисления +2.

Свойства магния и бериллия существенно отличаются от свойств щелочно-земельных металлов. Это связано со значительным различием радиусов их атомов и ионов. Отличие Be связано еще и с тем, что его валентным электронам предшествует двухэлектронная оболочка. Кроме того, отличие химических свойств обусловлено тем, что кальций, стронций и барий имеют свободные d-орбитали, близкие по энергии к s-орбиталям внешнего энергетического уровня.

Радиус Be намного меньше других s-элементов, следовательно, энергия ионизации его существенно выше, чем у остальных элементов. Be является амфотерным элементом, для него характерна ковалентная связь с атомами других элементов. В обычных условиях Be образует наиболее прочные комплексные ионы в ряду элементов этой группы. Этим обусловлено токсическое действие этого катиона.

Магний и бериллий являются антагонистами, т.е. добавление одного приводит к вытеснению другого. Поэтому при отравлении солями Be вводят избыток солей магния.

Элементы IIА-группы – сильные восстановители, восстановительная активность в ряду Be-Ra растет, энергия ионизации падает. Они легко окисляются на воздухе, но при этом образуются оксиды, а не пероксиды. Они вытесняют водород из воды даже при комнатной температуре, образуя гидроксиды. Be с водой не реагирует, т.к. его поверхность покрыта плотной оксидной пленкой.

Основные свойства гидроксидов в ряду Ba-Ra усиливаются с ростом радиуса атомов. Оксиды и гидроксиды s-элементов, за исключением Be проявляют основные свойства. BeO и Be(OH)₂ амфотерны.

Все s-элементы при нагревании реагируют с простыми веществами – водородом, азотом, фосфором, углеродом, галогенами и др.

Многие соли этих элементов малорастворимы в воде: галогениды – фториды кальция и магния, фосфаты магния и щелочно-земельных металлов. Из сульфатов растворимы только сульфат магния и бериллия.

Биологическая роль и применение в медицине s-элементов IIА-группы

Вследствие близких значений радиусов ионов, энергии ионизации, в живых организмах натрия и литий ведут себя сходным образом. Близость их свойств обуславливает также их взаимозамещаемость в организме. Так, при избыточном введении ионов натрия или лития в организм они способны эквивалентно замещать друг друга. На этом основано введение натрия при

отравлении солями лития: по принципу Ле-Шателье равновесие между ионами лития и натрия в организме сдвигается в направлении выведения Li^+ , что приводит к снижению его концентрации.

По содержанию в организме человека натрий и калий относятся к макроэлементам, а остальные щелочные металлы – к микроэлементам. Натрий и калий относятся к жизненно необходимым элементам, постоянно содержатся в организме, участвуют в обмене веществ.

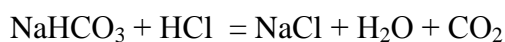
Натрий является основным внеклеточным элементом. Концентрация ионов Na^+ внутри клетки примерно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. Наоборот, концентрация ионов K^+ примерно в 35 раз выше внутри клетки, чем вне ее.

Чтобы поддержать такое равновесие, ионы калия должны постоянно перемещаться из внешней среды, где их концентрация меньше, внутрь клетки, в среду с более высокой концентрацией ионов K^+ . И наоборот, ионы натрия из клетки, где их концентрация ниже, переходят во внеклеточную жидкость с более высокой концентрацией Na^+ .

Самопроизвольно такой процесс протекать не может. Такое распределение обеспечивается работой натрий-калиевых насосов. Такие насосы, поддерживающие данный градиент концентраций, требуют большой затраты энергии.

Данный процесс может иметь место за счет энергии, выделяющейся в результате гидролиза молекул АТФ. В ходе гидролиза одной молекулы АТФ три иона Na^+ выводятся из клетки, а два иона K^+ поступают внутрь клетки. За счет такого дисбаланса электрических зарядов на клеточной мембране возникает разность потенциалов.

Ионы натрия играют важную роль в обеспечении постоянства внутренней среды организма, обеспечивают кислотно-основное равновесие организма. В виде гидрокарбоната (питьевая сода) натрий используют при различных заболеваниях, сопровождающихся повышенной кислотностью желудочного сока, так как она нейтрализует избыточную соляную кислоту:



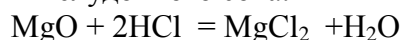
Ион калия является основным внутриклеточным катионом. Он распространен по всему организму (печень, почки, сердце, костная ткань и т.д.). Ионы K^+ играют важную роль в нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях, являются важными активаторами ферментов, находящихся внутри клетки.

Литий, рубидий, цезий относятся к микроэлементам. Они постоянно содержатся в организме, но биологическая роль их еще не выяснена. Известно, что рубидий является полным аналогом калия, он также накапливается во внутриклеточной жидкости и может в различных процессах замещать эквивалентное количество калия. Рубидий активирует многие те же ферменты, что и калий (альдегиддегидрогеназу и др.)

Радиоактивные изотопы ^{137}Cs и ^{87}Rb используют в радиотерапии злокачественных опухолей, а также при изучении метаболизма калия.

Биологическая роль и применение в медицине s-элементов IIА-группы

Оксид магния применяется в медицине в качестве лекарственного препарата. Основные свойства и нерастворимость в воде обуславливают применение его в качестве антацидного средства при повышенной кислотности желудочного сока:

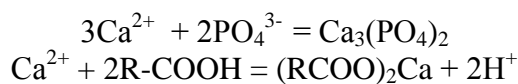


Оксид магния имеет преимущество перед пищевой содой, т.к. при взаимодействии его с кислотой не образуется углекислый газ.

В качестве адсорбирующего и обволакивающего средства в медицине широко применяют силикатное производное магния – тальк $2\text{MgSiO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{HSiO}_3)_2$. Это соединение используют также в качестве компонента для приготовления лекарственных форм – паст и таблеток.

Ион магния, как и калия, является внутриклеточным катионом. Концентрация ионов магния внутри клеток примерно в 2,5-3 раза выше, чем во внеклеточной жидкости. Ион магния играет важную роль в организме человека. Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации ион Mg^{2+} образует более прочные связи, чем ион Ca^{2+} и поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов.

Кальций относится к макроэлементам. Он содержится в каждой клетке человеческого организма. Основная масса кальция находится в костной и зубной тканях. Кальций, вводимый с пищей, только на 50% всасывается в кишечнике, что является следствием образования в желудочно-кишечном тракте труднорастворимых фосфата кальция и кальциевых солей жирных кислот:



Кальций является внеклеточным элементом и т.к. он практически не используется внутри клетки, то выступает в качестве строительного материала в организме, костях, зубах.

Стронций относится к примесным микроэлементам. Он концентрируется главным образом в костях, частично замещая кальций. Важную роль он играет в процессах костеобразования. Определение содержания стронция в плазме и эритроцитах используют для диагностики и прогнозирования заболеваний лейкозом. Этот тест связан с тем, что при лейкозах содержание стронция в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах растет.

Барий является примесным микроэлементом. Биологическая роль его пока не выяснена. Ионы бария являются токсичными для организма. Механизм действия солей бария заключается в том, что ионы Ba^{2+} , имея одинаковый радиус с ионом K^+ , конкурируют с ним в биохимических процессах. В результате такой взаимозамещаемости возникает гипокалиемия. Ионы бария могут проникать и в костные ткани, вызывая эндемические заболевания.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Водные растворы: KCl , $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, MgSO_4 , Na_2HPO_4
2. 2 моль/л раствор NaOH , NH_4OH
3. 1 моль/л растворы H_2SO_4 и HCl .
4. Аммиачная буферная смесь (смесь NH_4Cl и NH_4OH).
5. Индикаторная бумага.
6. Штатив с пробирками

Опыт 1. Образование малорастворимого гидротартрата калия.

К 2-3 каплям конц. раствора соли калия прибавить столько же капель раствора гидротартрата натрия. Потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки и дать немного постоять. Образуется белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Для проверки условия протекания реакции

полученную смесь взболтать и разделить на 3 пробирки. В первую пробирку добавить 3-4 капли одномолярного раствора серной кислоты, во вторую – 4-5 капель раствора NaOH ($c = 2 \text{ моль/л}$), а в третью – 4-5 капель дистиллированной воды и подогреть на водяной бане. Что наблюдается? Записать наблюдения, уравнения образования осадка и его растворение.

Опыт 2. *Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия.*

3 капли раствора хлорида калия поместить в пробирку и добавить 3 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия. Зафиксировать цвет выпавшего осадка и записать уравнение реакции. Проверить растворимость осадка в кислотах и щелочах.

Опыт 3. *Получение и свойства гидроксида магния.*

а) К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 2-3 капли раствора аммиака (гидроксида аммония). Изучить отношение образовавшегося осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к действию кислот, щелочей, солей аммония. Объяснить наблюдаемые явления.

б) К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 2-3 капли аммиачной буферной смеси (смесь NH_4Cl и NH_4OH) и 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия. Если осадок не выпал, потереть стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Испытать действие на осадок соляной, серной и уксусной кислот. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Опыт 4. *Сравнительное образование сульфатов кальция, бария и магния.*

В три пробирки поместить по 1 мл водных растворов солей кальция, бария и магния. Добавить одинаковое количество водного раствора 1 моль/л H_2SO_4 . Сравнить результаты.

Для сравнения провести образование аналогичных осадков в спиртовом растворе кислоты и сделать выводы.

Опыт 5. *Образование осадка гидрофосфата кальция и карбоната кальция.*

а) К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавить 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия.

б) Прodelать то же самое, взяв в качестве реактива карбонат натрия.

Испытать растворимость полученных осадков в соляной кислоте. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Опыт 6. Действие на растворы солей кальция и бария хроматами и дихроматами.

В две пробирки отобрать по 1 мл раствора BaCl_2 . в первую пробирку прибавить 1 мл раствора хромата калия (K_2CrO_4), во вторую – столько же дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Сравнить результаты в обеих пробирках и с результатами аналогичного опыта с солью кальция. Испытать растворимость осадка хромата бария в соляной и уксусной кислотах.

Проверить, образуют ли осадок хроматы и дихроматы с катионом кальция.

Контрольные вопросы:

1. Написать качественные реакции на катион калия. Указать условия проведения реакций.
2. Написать уравнения реакций растворения осадка гидротартрата калия в кислоте и в щелочи.
3. Написать уравнение реакции растворения осадка гексанитрокобальтата (III) калия-натрия в кислоте.
4. Написать качественные реакции на катион магния.
5. Написать уравнения реакций растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в кислотах и солях аммония. Почему $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не взаимодействует со щелочами?
6. Написать уравнения реакций растворения осадка фосфата аммония-магния в минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Объяснить, почему в уксусной кислоте реакция идет в другом направлении.
7. Написать качественные реакции на катион кальция.
8. Почему спиртовой раствор серной кислоты осаждает сульфат кальция в большем количестве, чем водный?
9. Почему щавелевая кислота осаждает оксалат кальция в меньшем количестве, чем оксалат аммония?
10. Почему оксалат, гидрофосфат и карбонат кальция растворяются в соляной и не растворяются в уксусной кислоте? Написать уравнения реакций.
11. Как изменяется химическая активность щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента?
12. Привести примеры антагонизма ионов Na^+ и K^+ .
13. Какова биологическая роль ионов Li^+ , Na^+ , K^+ в организме?
14. На чем основано применение в медицине гипертонических растворов хлорида натрия?
15. При повышенной кислотности желудочного сока применение какого из препаратов – NaHCO_3 или MgO сопровождается меньшим побочным эффектом?
16. Почему при отравлении солями бериллия добавляют избыток солей магния?
17. Привести примеры антагонизма ионов кальция и магния.
18. Объяснить, почему ион Ba^{2+} токсичен для организма?
19. Как меняется восстановительная активность в ряду Be-Ra ?
20. Каков механизм действия препарата «магний перекись»?

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007-223-250с.

2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-906с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-620с.
4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-348с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-420 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-250с.

Тема 8. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ И СВОЙСТВА P-ЭЛЕМЕНТОВ

Цель занятия: рассмотреть качественные реакции и свойства p-элементов.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

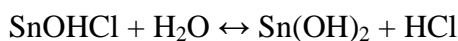
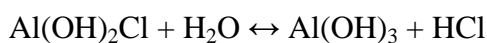
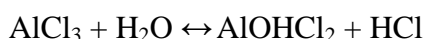
- Общую характеристику катионов p-элементов, свойства соединений биогенных p-элементов
- Характеристику гидроксидов алюминия, олова, свинца.
- Знать окислительно-восстановительные свойства нитритов, нитратов, сульфитов.

Студент должен уметь:

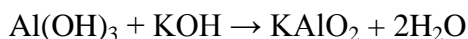
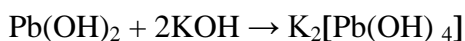
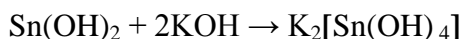
- выполнять качественные реакции на катионы Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ; получать гидроксиды Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}
- Писать уравнения реакций гидролиза солей, содержащих катионы p-элементов
- Иллюстрировать окислительно-восстановительные свойства нитритов, нитратов, сульфитов уравнениями реакций

Теоретическая часть

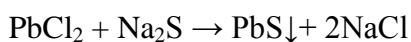
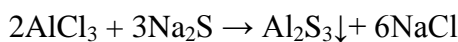
1) Гидролиз катионов Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}



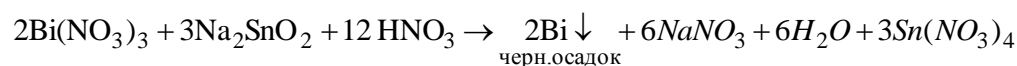
Реакция со щелочами:



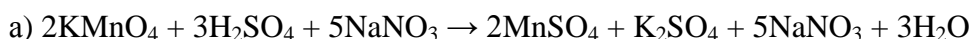
2) Реакции катионов Al^{3+} и Pb^{2+} с сульфидами

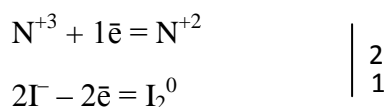
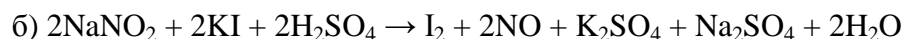
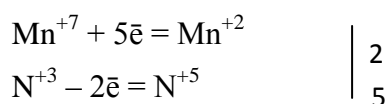


3) Восстановительные свойства олова (II)



4) Окислительно-восстановительные свойства нитритов





в) Частные реакции нитрат-аниона:



Лабораторная работа

Опыт 1. *Гидролиз катионов Al^{3+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} . Реакция с щелочами.*

Отберите в три пробирки по 2-3 капли растворов солей анализируемых катионов. С помощью индикаторной бумаги определить реакцию среды в растворах. Запишите наблюдения и сделайте вывод о кислотно-основных свойствах катионов.

Прибавьте к растворам по 1-2 капли раствора KOH. Что наблюдается? К выпавшим осадкам гидроксидов прибавьте по 2-3 капли раствора KOH (избыток) до щелочной реакции. Запишите наблюдения.

Опыт 2. *Образование свинца иодида.*

К 2—3 каплям раствора соли свинца прибавьте 2-3 капли раствора KI. Что при этом наблюдается? Запишите уравнение реакции в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Возьмите часть выпавшего осадка, прибавьте 5-7 капель дистиллированной воды и 2 моль/л раствора уксусной кислоты и нагрейте. Что происходит с осадком? Охладите содержимое пробирки и обратите внимание на происходящие явления. Сделайте выводы. Это специфическая реакция на катион свинца.

Открываемый минимум – 15 мкмоль ионов свинца.

Теоретическая часть

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ И АНИОНОВ P-ЭЛЕМЕНТОВ-НЕМЕТАЛЛОВ

Свойства многих анионов были по существу изучены при исследовании свойств катионов. Для специфических реакций катионов требовалось участие в них частиц противоположного заряда - анионов. Например, подробно была изучена реакция образования нерастворимых в воде сульфатов и фосфатов кальция, стронция и бария, фосфата магния, нерастворимых в воде иодидов ртути и свинца (мягкий лиганд – мягкий катион), нерастворимых в воде оксалатов кальция, образование оксалатных комплексов марганца и др.

Поэтому в данной работе предлагается проделать отдельные частные реакции на анионы p-элементов. Порядок расположения опытов соответствует положению элементов в периодической системе.

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства нитритов.

а) Окисление нитритов калия перманганатом. К 2-3 каплям раствора KMnO_4 прибавьте 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 5-6 капель раствора NaNO_2 . Запишите и объясните наблюдаемое явление.

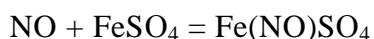
б) Реакция восстановления калия иодидом. К 2-3 каплям раствора натрия нитрита добавьте 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 2-3 капли раствора KI . Что наблюдается? Прибавьте к этой смеси 1 каплю раствора крахмала. Объясните изменение цвета раствора.

Опыт 4. Частные реакции нитрат-анионов,

а) Реакция восстановления алюминием (магнием, цинком) в щелочной среде. К 2-3 каплям раствора NaNO_3 прибавьте 1-2 капли концентрированного раствора NaOH и кусочек металлического алюминия (цинковой пыли, порошка Mg). Смесь в пробирке нагрейте. Определите по запаху, какой газ выделяется.

б) Реакция с железа (II) сульфатом. На часовое стекло поместите 2-3 капли раствора натрия нитрата, маленький кристалл FeSO_4 и прибавьте 1 каплю концентрированной HNO_3 . Вокруг кристалла появляется бурое кольцо - образуется комплексное соединение $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$:





Опыт 5. *Свойства сульфит-аниона.* В пробирку поместите 5-6 капель раствора натрия сульфита и подкислите таким же объемом разбавленного раствора H_2SO_4 .

а) Определите по запаху, какой газ выделяется. Затем прибавьте в раствор 1-2 капли йодной воды. Наблюдайте ее обесцвечивание. Запишите уравнение реакции.

б) Восстановление калия перманганата. К 1-2 каплям раствора KMnO_4 прибавьте 3-4 капли раствора серной кислоты и затем по каплям – раствор натрия сульфита до обесцвечивания перманганата. Запишите наблюдения, уравнение реакции, выводы.

Контрольные вопросы:

1. Почему соединения бора (III), углерода (IV), фосфора (V) не проявляют в обычных условиях окислительных свойств?
2. В чем сходства и различия в свойствах катионов алюминия, олова и свинца?
3. Почему растворы карбонатов и силикатов имеют щелочную реакцию?
4. В чем сходство и различие между соединениями азота и фосфора, фосфора и мышьяка?
5. Соединения с какой степенью окисления серы наименее устойчивы и редко встречаются в природе?
6. Почему иодиды серебра, свинца, ртути значительно менее растворимы, чем хлориды?

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-305-383 с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-596с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-220с.
4. Калагова Р.В., МеркуловаС.Д.,Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-479с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-204 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-340с.

Тема 9. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ И СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ

Цель занятия: рассмотреть качественные реакции и свойства p-элементов.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Положение d-элементов в ПС. Строение электронных оболочек атомов d-элементов.
- б) Характеристику общих свойств d-элементов и зависимость химических свойств соединений d-элементов от свойств атомов.
- в) Роль d-элементов в живых организмах. d-элементы – металлы жизни.
- г) Роль биоккомплексов металлов в живых организмах.
- д) Примеры важнейших биоккомплексов, в которых d-элементы выполняют роль комплексообразователей.
- е) Катионы железа, меди, цинка, кобальта как важнейшие комплексообразователи.

Студент должен уметь:

- а) Писать уравнения реакций постадийного гидролиза для солей d-элементов.
- б) Определять кислотно-основные свойства образующихся гидроксидов.
- в) Писать уравнения реакций образования комплексных соединений с гексацианоферратом калия и реакции образования аммиачных комплексов.
- г) проводить характерные реакции для d-элементов в состоянии окисления +2 и +3 в комплексах, растворимых в воде, или в кристаллах с координационными числами 6 и 4.

Теоретическая часть

К безусловно биогенным d-элементам относят d-элементы четвертого периода и молибден.

Наличие большого числа неспаренных электронов и свободных орбиталей приводит к тому, что все d-элементы проявляют переменную степень окисления, образуют большое число комплексных соединений и их соединения и ионы, как правило, окрашены.

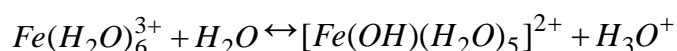
Атомы и катионы d-элементов легко поляризуются, т.е. они являются значительно более мягкими, чем катионы s-элементов. Связи их с лигандами в комплексах обладают большей ковалентностью.

У d-элементов четвертого периода более устойчивыми являются соединения, где элементы находятся в низших состояниях окисления (особенно в кислой среде). У d-элементов-аналогов пятого и шестого периодов значительно более устойчивы высшие состояния окисления.

Устойчивость высшего состояния окисления уменьшается с увеличением номера группы. Особенно этот факт заметен на примере первого ряда d-элементов. После Mn, т.е. у Fe, Co, Ni, состояния с наибольшей степенью окисления реализовать очень трудно.

Для d-элементов в состоянии окисления +2 и +3 в комплексах, растворимых в воде, или в кристаллах характерны координационные числа 6 и 4, между ними можно отметить большое сходство химических свойств.

Аквакомплексы катионов d-элементов обладают заметными кислотными свойствами:



Молекулы воды, входящие в состав смешанных комплексов этих катионов, также являются хорошими донорами протонов.

Оксиды и гидроксиды d-элементов, в которых элемент находится в низких степенях окисления (+2 и +3), амфотерны. По мере возрастания степени окисления оксиды и гидроксиды данного элемента приобретают все более кислый характер.

Водные растворы солей d-элементов подвергаются гидролизу.

Одним из важнейших свойств d-элементов является их способность образовывать комплексные ионы.

Комплексный ион образуется в том случае, когда одна или несколько молекул либо отрицательно заряженных ионов присоединяются к *центральному атому*. Молекула или отрицательно заряженный ион, присоединенные к центральному атому, называются *лигандами*. Обычно они присоединяются к центральному атому в результате образования координационной связи. Поэтому образующиеся соединения называются координационными соединениями, а число лигандов, присоединенных к центральному атому, называется *координационным числом* (КЧ).

Заряды, имеющиеся на комплексном ионе, делокализованы по всему иону. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда центрального атома и зарядов лигандов. Заряды этих комплексных ионов вычисляются следующим образом:



Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Микропробирки, часовые и (или) предметные стекла,
2. стеклянная палочка, тигель, газовая горелка, микроскоп,
3. железные канцелярские скрепки, 10 шт. микропробирок в штативе.
4. Растворы солей катионов Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , КОН или NaOH (с = 0,2 моль/л и 6 моль/л), H_2SO_4 (с = 3 моль/л).

Опыт 1. Гидролиз катионов d-элементов

Приготовьте для выполнения опытов 10 чистых микропробирок в штативе. Запишите в лабораторном журнале таблицу по следующей форме:

Пробирка	Исследуемый катион	Окраска растворов	Окраска индикаторной бумаги	pH раствора
1	Cr^{3+}			
2	Mn^{2+}			
3	Fe^{2+}			
4	Fe^{3+}			
5	Co^{2+}			
6	Ni^{2+}			

Отберите в пробирки 1, 2, 4-6 по 3-4 капли растворов солей указанных катионов. В пробирке 3 приготовьте раствор соли Мора. Запишите в таблицу окраску растворов. Обмакните стеклянную палочку в раствор в пробирке 1 и смочите мокрой палочкой универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску бумаги с цветной шкалой, связывающей окраску с pH раствора. Запишите цвет бумаги и значение pH в таблицу. Ополосните стеклянную палочку водой и повторите опыт с раствором соли в пробирке 2 и т.д.

По окончании опыта палочку ополосните водой. Растворы используйте для проведения опыта «Образование гидроксидов катионов d-элементов и изучение их свойств».

Опыт 2. Образование гидроксидов катионов d-элементов и изучение их свойств

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив		
		КОН, недостаток	КОН, избыток	H ₂ SO ₄
1	Cr ³⁺			
2	Mn ²⁺			
3	Fe ²⁺			
4	Fe ³⁺			
5	Co ²⁺			
6	Ni ²⁺			
7	Cu ²⁺			
8	Zn ²⁺			
9	Hg ²⁺			
10	Hg ₂ ²⁺			

Отберите в пробирки по 3–4 капли растворов солей, указанных в таблице катионов. Расположите пробирки в штативе в соответствии с номерами. Затем прибавьте в каждую пробирку по 1–2 капли раствора КОН (или NaOH) с = 2 моль/л (КОН, недостаток). Отметьте в таблице цвет образовавшихся осадков гидроксидов (в пробирках с катионами ртути (9 и 10) выпадают оксиды HgO и Hg₂O соответственно). Обратите внимание, что окраска оксидов Mn(II) и Fe(II) изменяется с течением времени.

Затем в те же пробирки прибавьте, по 2–3 капли раствора КОН с = 6 моль/л (концентрированный раствор щелочи, избыток). Отметьте, какие осадки растворились в избытке щелочи. Затем в те же пробирки прибавьте по 8–10 капель раствора H₂SO₄ с = 3 моль/л. Запишите наблюдения.

Опыт 3. Образование нерастворимых в воде гексацианоферратов.

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив	
		$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$
1	Cr^{3+}		
2	Mn^{2+}		
3	Fe^{2+}		
4	Fe^{3+}		
5	Co^{2+}		
6	Ni^{2+}		
7	Cu^{2+}		
8	Zn^{2+}		

Данный опыт можно провести капельным методом или на стекле. На часовое или предметное стекло поместите 1 каплю реактива и 1 каплю раствора соответствующего катиона. Соедините капли с помощью стеклянной палочки. Запишите наблюдения (цвет осадков). Ниже приведены формулы выпадающих осадков:

Катион	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$
Mn^{2+}	$Mn_2[Fe(CN)_6]$	$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$
Fe^{2+}	$K_2Fe[Fe(CN)_6]$	$KFe[Fe(CN)_6]$
Fe^{3+}	$KFe[Fe(CN)_6]$	-
Co^{2+}	$Co_2[Fe(CN)_6]$	$Co_3[Fe(CN)_6]_2$
Ni^{2+}	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$
Cu^{2+}	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$
Zn^{2+}	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Контрольные вопросы:

1. При анализе наблюдений опыта отметьте, у каких катионов степень гидролиза больше, у каких – меньше.
2. Какой катион – Fe^{2+} или Fe^{3+} - гидролизуется в большей степени? Почему?
3. Сформулируйте выводы о зависимости степени гидролиза катионов d-элементов от природы катиона и заряда.
4. Напишите в общем виде ионное уравнение реакции гидролиза катионов (лучше с точки зрения протолитической теории кислот и оснований).
5. При анализе наблюдений объясните, почему изменялся цвет гидроксидов железа (II) и марганца (II).
6. Какие из гидроксидов обладали заметными кислотными свойствами?
7. Напишите в общем виде реакции образования нерастворимых в воде гидроксидов.
8. Напишите уравнение реакции растворения гидроксидов цинка и хрома в избытке щелочи.
9. В какой среде у d-элементов более устойчивы низкие степени окисления. Подтвердите ответ примерами из проделанных опытов.
10. Какие из изученных катионов более мягкие? Какие более жесткие? Подтвердите ответ анализом результатов опыта «Образование комплексных аммиаков».

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ I, II, VI, VII, VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Опыт 4. Окисление хрома (III) в хромат-ионы

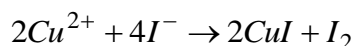
Отберите в пробирку 2-3 капли раствора хрома (III) сульфата, прибавьте 3-4 капли раствора КОН 6 моль/л и 3-4 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Запишите наблюдаемые изменения: выпадение и растворение осадка при добавлении щелочи, изменения окраски раствора. Если при добавлении к раствору H_2O_2 цвет не изменяется, нагрейте смесь на водяной бане. Отметьте изменение цвета раствора. Составьте окислительно-восстановительную схему уравнения реакции.

Опыт 5. Равновесие хромат-дихромат

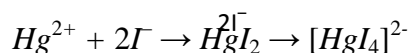
Отберите в пробирку 2-3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Запишите, какой цвет имеет раствор. Прибавьте к нему 1 каплю раствора КОН ($c = 2$ моль/л). Как изменяется цвет раствора? Затем прибавьте в эту же пробирку 2-3 капли раствора H_2SO_4 . Что наблюдаете? Проведите тот же опыт, взяв первоначально в качестве исходного раствора раствор калия хромата. Запишите наблюдения и уравнения наблюдаемых превращений.

Опыт 6. Взаимодействие катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} и Hg_2^{2+} с иодид-ионами

Медь (II) легко окисляет иодид-ионы. Образовавшиеся ионы меди (I) с ионами I^- дают нерастворимый в воде осадок меди(I) иодида:

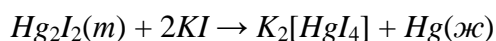


Ионы Zn^{2+} с ионами I^- не реагируют, а ионы Hg^{2+} образуют с избытком иодид-ионов комплексный тетраиодомеркурат(II)-ион:



оранжевый осадок

При взаимодействии KI с соединениями ртути (I) образуется осадок – ртуть (I) иодида Hg_2I_2 грязно-зеленого цвета. Осадок растворим в избытке реактива с образованием калия тетраиодомеркурата (II) и черного осадка металлической ртути:



Легкое образование тетраиодомеркурата(II)-иона доказывает мягкость катиона ртути (II).

В четыре пробирки отберите по 1-2 капли растворов солей указанных катионов и прилейте к ним по 1-2 капли раствора KI . Запишите, что наблюдаете в каждой из пробирок. Затем прибавьте в те же пробирки еще по 3-4 капли раствора KI (избыток). Запишите новые наблюдения. Желтый цвет смеси в пробирке с медью объясняется выделившимся диодом. Прибавьте в эту пробирку 1 каплю раствора натрия тиосульфата. Что наблюдаете (запишите)? Затем прибавьте еще 3-4 капли раствора $Na_2S_2O_3$. Пронаблюдайте, какие явления при этом происходят. Результаты запишите.

По окончании работы приведите в порядок рабочее место так же, как в предыдущих работах по химии биогенных элементов, и приступите к анализу наблюдений.

Анализируя данные опытов, сформулируйте вывод о способности катионов d-элементов к комплексообразованию. Отметьте реакции, которые, по вашему мнению, можно рекомендовать как специфические качественные реакции на соответствующие катионы. Напишите уравнения этих реакций, используя формулы образующихся осадков, приведенные в описании опытов.

Контрольные вопросы:

1. Приведите известные примеры использования калия перманганата для различных целей. На чем основано его применение.
2. Какой максимальной степени окисления железа удалось достигнуть в его соединениях? Какими свойствами обладают соединения железа, где оно находится в максимальной степени окисления?
3. В каких степенях окисления соединения железа, кобальта и никеля наиболее устойчивы?

Литература

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 1993.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 1993.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 1. М.: Химия.

Тема 10. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ

Цель занятия: рассмотреть физический и химический аспекты поверхностных явлений.

Цель деятельности студентов на занятии.

Студент должен знать:

- а) Определение адсорбции, поверхностного натяжения.
- б) Теорию Ленгмюра.
- в) Правило Шилова.

Студент должен уметь:

- а) Определять поверхностное натяжение и адсорбцию на подвижной поверхности раздела.
- б) Количественно измерять адсорбцию из растворов на твердых адсорбентах.
- в) Определять влияние удельной поверхности адсорбента, природы адсорбента, адсорбтива и растворителя на адсорбцию красителей из растворов.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

1. Гомогенные и гетерогенные системы.
2. Поверхностные процессы.
3. Типы химической связи.

Теоретическая часть

К поверхностным явлениям относят процессы, протекающие на границах раздела фаз и обусловленные особенностями состава и структуры поверхностей. Клетки, являющиеся основой строения любого организма, отличаются сильно развитой поверхностью раздела (биологические мембраны), на которой и осуществляются многие жизненно важные процессы. Особое значение для понимания механизма функционирования различных биологических структур имеет такое явление, как адсорбция

Адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации компонента системы в поверхностном слое. С процесса адсорбции начинается взаимодействие любых веществ с клетками и тканями организма (питательных и токсических веществ, лекарств и т.д.)

Поверхностная энергия. Адсорбция

До сих пор свойства гетерогенных систем описывались с помощью параметров и функций состояния, характеризующих каждую из фаз в целом. Однако свойства участка фазы, примыкающего к её поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т.е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является *поверхностная энергия* G_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N :

$$G_s = N_s (g_s - g_v) \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{G_s}{S} \quad (2)$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной её поверхности S . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие *поверхностное натяжение* σ – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз; величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз. Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно, $g_s > g_v$). Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ($\sigma > 0$) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае если $\sigma < 0$, поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Дисперсная система – гетерогенная система, одна из фаз которой является сплошной (*дисперсионная среда*), а другая – раздробленной (*дисперсная фаза*).

Процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется *адсорбцией*. *Адсорбентом* называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – *адсорбата*.

Адсорбция на границе раствор – пар

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 1 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (т.н. изотермы поверхностного натяжения). Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют *поверхностно-активными* (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – *поверхностно-инактивными* (ПИАВ).

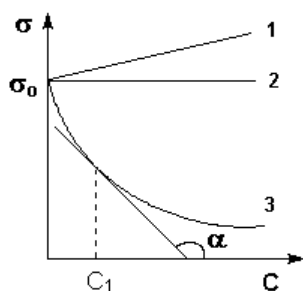


Рис.1. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПИАВ (1,2) и ПАВ (3)

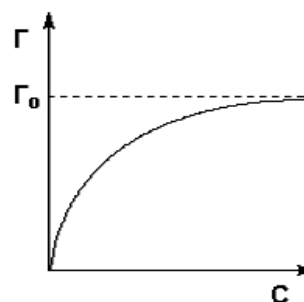


Рис. 2. Изотерма адсорбции на границе раствор – пар

Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т.е. того, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора.

Количественной мерой адсорбции на границе раствор-пар является *поверхностный избыток* Γ (гамма), равный числу молей растворенного вещества в поверхностном слое. Количественное соотношение между адсорбцией (поверхностным избытком) растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации раствора определяет *изотерма адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (3)$$

График изотермы адсорбции ПАВ представлен на рис. 2. Из уравнения (3) следует, что направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, нахождение его в объеме жидкой фазы – определяется знаком производной $d\sigma/dC$. Отрицательная величина данной производной соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ($\Gamma > 0$), положительная – меньшей концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора.

Величину $g = -d\sigma/dC$ называют также поверхностной активностью растворенного вещества. Поверхностную активность ПАВ при некоторой концентрации C_1 определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке $C = C_1$; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha \quad (4)$$

Нетрудно заметить, что с ростом концентрации поверхностная активность ПАВ уменьшается. Поэтому поверхностную активность вещества обычно определяют при бесконечно малой концентрации раствора; в этом случае её величина, обозначаемая g_0 , зависит только от природы ПАВ и растворителя. Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе и Дюкло установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ следующее эмпирическое правило:

В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3 – 3.5 раза.

Для водных растворов жирных кислот зависимость поверхностного натяжения от концентрации описывается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{C}{K} + 1\right) \quad (5)$$

Здесь b и K – эмпирические постоянные, причём значение b одинаково для всего гомологического ряда, а величина K увеличивается для каждого последующего члена ряда в 3 – 3,5 раза.

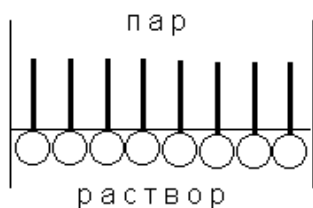


Рис. 3. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

Молекулы большинства ПАВ обладают дифильным строением, т.е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеводородный радикал. Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис. 3). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному

значению адсорбции Γ (рис. 1-2); при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

Адсорбция на границе твердое тело – газ

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом; вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называется адсорбтивом или адсорбатом.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 – 120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

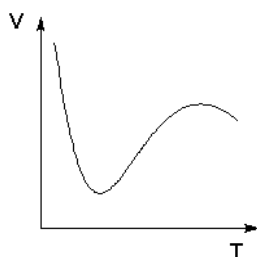


Рис. 4. Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум (рис. 4).

При постоянной температуре количество адсорбированного вещества зависит только от равновесных давления либо концентрации адсорбата; уравнение, связывающее эти величины, называется изотермой адсорбции.

Теории адсорбции

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется; рассмотрим поэтому некоторые наиболее распространенные теории адсорбции, описывающие отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое тело – газ или твердое тело – раствор.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Теория мономолекулярной адсорбции, которую разработал американский химик И. Ленгмюр, основывается на следующих положениях.

1) Адсорбция является *локализованной* и вызывается силами, близкими к химическим.

2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на *активных центрах*, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.

3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только *с одной молекулой адсорбата*; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4) Процесс адсорбции является *обратимым и равновесным* – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

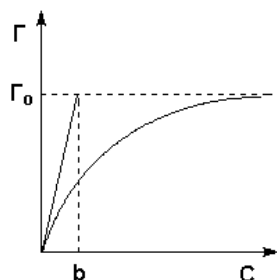


Рис. 5. Изотерма мономолекулярной адсорбции

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров (x), а скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбата на долю свободных активных центров ($1 - x$):

$$V_D = k_D x \quad (6)$$

$$V_A = k_A C(1 - x) \quad (7)$$

$$k_A C(1 - x) = k_D x \quad (8)$$

Отсюда находим x :

$$x = \frac{k_A C}{k_D + k_A C} \quad (9)$$

Разделив числитель и знаменатель правой части уравнения (9) на k_A , получим:

$$x = \frac{C}{\frac{k_D}{k_A} + C} = \frac{C}{b + C} \quad (10)$$

Максимально возможная величина адсорбции Γ_0 достигается при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата, т.е. $x = 1$. Отсюда следует, что $x = \Gamma / \Gamma_0$. Подставив это в уравнение (10), получаем:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C + b} \quad (11)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C+b} \quad (12)$$

Уравнение (12) есть *изотерма мономолекулярной адсорбции*, связывающая величину адсорбции Γ с концентрацией адсорбата C . Здесь b – некоторая постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров. График *изотермы адсорбции Ленгмюра* приведен на рис. 5. Константу b можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке $C = 0$.

При описании процесса адсорбции газов в уравнении (12) концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа:

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{P}{P+b} \quad (13)$$

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

Уравнение Фрейндлиха и правило Шилова

Теоретические представления, развитые Ленгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы. Г. Фрейндлих показал, что при постоянной температуре число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (т.н. удельная адсорбция x/m), пропорционально равносному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенным в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = aC^n \quad (14)$$

$$\frac{x}{m} = aP^n \quad (15)$$

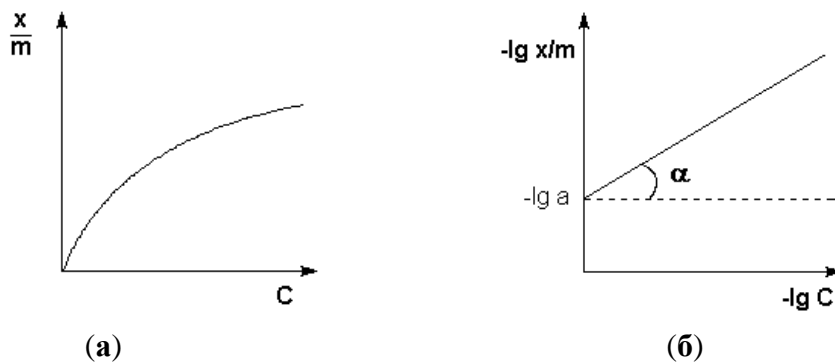


Рис. 6. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в обычных (а) и логарифмических (б) координатах

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности a в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Логарифмируя уравнения (14 - 15), получаем:

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg C + \lg a \quad (16)$$

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg P + \lg a \quad (17)$$

Таким образом, зависимость логарифма удельной адсорбции от логарифма концентрации (давления) графически выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $\lg a$, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен по величине показателю степени при давлении или концентрации (рис. 6):

$$\operatorname{tg} \alpha = n \quad (18)$$

Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Молекулярная адсорбция из растворов

Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Ленгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

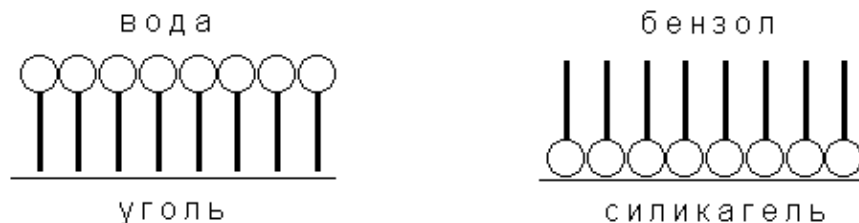


Рис. 7. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Молекулы многих органических веществ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок, т.е. являются поверхностно-активными веществами. Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной (рис.7).

Если адсорбция на твердом теле (адсорбенте) происходит из раствора, необходимо учитывать, что кроме молекул растворенного вещества могут адсорбироваться и молекулы растворителя. Конкуренция за активные центры адсорбента уменьшает адсорбцию.

По эмпирическому правилу Шилова, чем лучше вещество растворяется в данном растворителе, тем хуже оно из этого растворителя адсорбируется. В более общем виде эту закономерность можно сформулировать: полярные адсорбенты лучше адсорбируют полярные адсорбтивы из неполярных растворителей, а неполярные адсорбенты – неполярные адсорбтивы из полярных растворителей.

Адсорбция из растворов электролитов

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбента из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора или аниона, или катиона определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным; выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

При *специфической адсорбции* адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее эмпирическое правило (*правило Пескова – Фаянса*):

На поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен дотраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. Штатив с пробирками, воронки.
2. Сероводородная вода.
3. Раствор индиго, раствор йода, 0,05%-ный раствор азотнокислого свинца, раствор йодистого калия, водный и спиртовой растворы фуксина одинаковой концентрации.
4. Фильтрованная бумага.
5. Тонко измельченный древесный уголь.

Опыт 1. Адсорбция углем различных веществ из растворов

В одну пробирку налейте сероводородную воду, в другую - раствор индиго, в третью – раствор йода. В каждую пробирку всыпьте около 0,2 г. древесного угля, хорошо взболтайте и отфильтруйте. Исследуйте фильтрат в пробирках на запах и цвет. Объясните наблюдаемые явления.

Вывод:

Опыт 2. Адсорбция ионов свинца углем

В две пробирки налейте по 5 мл. 0,05%-ного раствора азотнокислого свинца. В одну пробирку добавьте небольшое количество раствора йодистого калия для доказательства наличия ионов Pb^{2+} в растворе. В другую пробирку добавьте около 0,2 г древесного угля и взбалтывайте в течение 5 мин. Отфильтруйте раствор и проверьте присутствие ионов Pb^{2+} реакцией с йодистым

калием. Напишите ионное уравнение качественной реакции на Pb^{2+} и объясните наблюдаемое явление.

Вывод:

Опыт 3. Влияние природы на адсорбцию

В одну пробирку налейте 5 мл слабоокрашенного водного раствора фуксина, в другую такое же количество, спиртового раствора. В обе пробирки внесите по 0,2 г угольного порошка и взбалтывайте 5 мин. Отфильтруйте растворы. Почему в одном случае адсорбция идет хорошо, а в другом плохо?

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Что такое адсорбция? Какие причины обуславливают адсорбционную способность вещества?
2. Что такое адсорбент, адсорбат? В чем суть процесса адсорбции? Чем понятие «абсорбция» отличается от понятия «адсорбция»?
3. Что такое адсорбция и десорбция? Как количественно выражают адсорбцию?
4. Что такое адсорбционное равновесие и чем оно характеризуется? Как можно сместить адсорбционное равновесие?
5. Зависимость количества адсорбированного вещества Γ от температуры при постоянном давлении для физической и химической адсорбции.
6. Дайте формулировку правила Дюкло - Траубе.
7. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
8. Уравнение Фрейндлиха. Правило Шилова.

Тестовые задания:

1. Выберите верное утверждение:
 - а) атомы или молекулы на границе раздела фаз обладают большей энергией по сравнению с атомами или молекулами в глубине фазы
 - б) атомы или молекулы на границе раздела фаз обладают меньшей энергией по сравнению с атомами или молекулами в глубине фазы
 - в) атомы или молекулы на границе раздела фаз и в глубине фазы обладают одинаковой энергией
 - г) верное утверждение отсутствует.

2. Укажите, какие вещества, формулы которых указаны ниже, обладают отрицательной адсорбцией на поверхности водного раствора?

- а) NH_4OH
- б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$
- в) $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{SO}_3$
- г) Na_2SO_3

3. При увеличении температуры значение поверхностного натяжения:

- а) уменьшается
- б) увеличивается
- в) не изменяется.

4. Поглощение вещества всей массой адсорбента называется:

- а) адсорбцией
- б) абсорбцией
- в) сорбцией
- г) десорбцией.

5. Укажите, в каком ряду возрастает адсорбция веществ из водных растворов на активированном угле?

- а) CH_3COOH , CH_3COONa ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
- б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_3COONa
- в) CH_3COONa , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
- г) CH_3COONa , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

6. Чем лучше адсорбат растворяется в данном растворителе, тем он адсорбируется из этого растворителя:

- а) хуже
- б) лучше
- в) растворимость адсорбата не влияет на адсорбцию

7. Адсорбция газов на твёрдом адсорбенте зависит от:

- а) от давления
- б) температуры
- в) природы адсорбента и адсорбата
- г) от удельной поверхности адсорбента.

8. Молекулярная адсорбция зависит от:

- а) природы адсорбента
- б) природы растворителя
- в) природы адсорбата
- г) концентрации раствора
- д) температуры?

1) а, б, в; 2) а, в, г, д; 3) а, б, в, г, д; 4) а, б, г, д.

9. Укажите единицы измерения поверхностного натяжения в системе СИ:

- а) $\text{Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
- б) $\text{Дж} \cdot \text{м} / \text{моль}^{-1}$
- в) $\text{Дж}/\text{м}^2$
- г) $\text{Н} \cdot \text{м}$.

10. Величина поверхностной энергии уменьшается при:

- а) увеличении поверхности
- б) уменьшения поверхности
- в) увеличения поверхностного натяжения
- г) уменьшения поверхностного натяжения

1) б, г; 2) б, в; 3) а,в; 4) а,г.

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007.-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.
4. Калагова Р.В., МеркуловаС.Д.,Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*. Основные типы дисперсных систем приведены в таблице.

Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию фаз:

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, жидкие аэрозоли
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, твердые аэрозоли
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, латекс)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, сплавы

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – *лиофобные коллоидные растворы (золи)* и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов *единицей структуры* является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – *мицелла*, для растворов ВМС – *макромолекула*.

По характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой дисперсные системы подразделяются:

Леофобные: коллоидные растворы со стабилизаторами (золи), суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	Леофильные: коллоидные растворы ПАВ (поверхностноактивных веществ) и ВМС (высокомолекулярных соединений)
слабое взаимодействие между ДФ и ДС	сильное взаимодействие между ДФ и ДС
образуются за счет затраты энергии извне	образуются самопроизвольно
эндергонический процесс	экзергонический процесс
термодинамически неустойчивы	термодинамически устойчивы
необходим стабилизатор	стабилизатор не требуется

Лиофобные коллоидные растворы

Любое вещество может быть получено в коллоидном состоянии при соблюдении следующих условий:

- малая растворимость ДФ, т.е. плохое сродство к дисперсионной среде,
- размеры частиц ДФ ($10^{-9} \div 10^{-6}$ м),
- присутствие в системе стабилизатора.

В биологических системах, например в крови человека, содержится малорастворимые соли кальция, магния, холестерин и др. малорастворимые вещества. Эти системы представляют собой лиофобные коллоидные растворы. Их называют лиозолями или золями.

Получение лиозолей.

По размерам частиц дисперсной фазы коллоидные растворы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами (гетерогенными) и истинными растворами (гомогенными системами). Поэтому методы получения коллоидных растворов подразделяются на следующие принципиальные направления:

- *диспергационные методы*. Они связаны с измельчением ДФ гетерогенных систем в присутствии стабилизатора до коллоидного состояния.

Диспергация гетерогенных систем осуществляется механическим путем в коллоидных мельницах, электрическим распылением в вольтовой дуге или с помощью ультразвука.

- *конденсационные методы*. Они связаны с объединением молекул или ионов в истинных растворах в более крупные коллоидные частицы.

Конденсационные методы основаны на проведении химических реакций в растворах с образованием нерастворимых или труднорастворимых веществ.

Виды конденсационных методов:

1) физические процессы, протекающие при охлаждении системы: кристаллизация (образование твердой фазы в жидком растворе); конденсация (превращение паров в жидкость); десублимация (переход из газовой фазы в твердую).

2) химические процессы (реакции обмена, окисления, гидролиза и др.).

- отдельную группу составляют *методы пептизации*, в которых степень дисперсности системы не меняется.

Методы химической конденсации, основаны на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д.

$\text{AgNO}_3(\text{p}) + \text{KI}(\text{p}) = \text{AgI}(\text{т}) + \text{KNO}_3$ образуется гидрозоль

$\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$ образуется дым

$\text{SO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ образуется туман

Метод пептизации впервые был предложен биохимиками. В отличие от других методов образования коллоидных растворов при пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц. Ионы или молекулы пептизатора, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц свежеполученного осадка, обуславливают их переход в золь.

Пептизация – процесс, обратный коагуляции. По механизму действия различают адсорбционную (непосредственную) и диссолюционную (посредственную или химическую) пептизацию:

– при непосредственной пептизации на поверхности частиц перед их разделением адсорбируется добавленный пептизатор.

– при посредственной пептизации на поверхности частиц адсорбируется продукт взаимодействия пептизатора с веществом дисперсной фазы (вновь полученный пептизатор).

Пептизация играет существенную роль в моющем действии мыл и детергентов (ПАВ), в повышенной растворяющей способности сыворотки крови по отношению к ряду плохорастворимых в воде веществ, в диспергировании свежобразованных тромбов под действием пептизаторов – антикоагулянтов, в эмульгировании жиров в кишечнике с помощью желчных кислот перед их всасыванием, в рассасывании атеросклеротических бляшек, почечных и печеночных камней и др.

Метод пептизации – переход в коллоидный раствор осадков, образующихся при коагуляции. Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под действием специальных веществ – пептизаторов. Пептизация происходит за счет удаления из осадка коагулирующих ионов или в результате адсорбции пептизатора коллоидными частицами осадка.

Строение коллоидной мицеллы

Лиофобные коллоидные растворы образуются в присутствии стабилизатора – электролита, ионы которого, адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, образуют на них двойной электрический слой (ДЭС), обеспечивающий устойчивость дисперсной системы.

Мицелла лиозоля – это микросистема, состоящая из микрокристалла дисперсной фазы, окруженного сольватированными ионами стабилизатора.

Строение мицеллы золя зависит от условий его получения.

Мицелла состоит из электронейтрального *агрегата* и ионогенной части. Масса коллоидной частицы сосредоточена главным образом в агрегате, представляющем собой сотни атомов и молекул, т.е. частичку кристаллической решетки данного труднорастворимого вещества.

Ионогенная часть подразделяется на *адсорбционный* и *диффузный* слои. При образовании ионогенной части происходит избирательная адсорбция ионов стабилизатора. Согласно правилу Панета-Фаянса, первоочередным средством обладают ионы, входящие в состав кристаллической решетки агрегата или изоморфные к ней. Она называются *потенциалопределяющими ионами*, т.к. определяют знак заряда ядра мицеллы, т.е. частички твердой дисперсной фазы.

Ядром мицеллы лиозоля называется микрокристалл малорастворимого вещества, на поверхности которого адсорбированы потенциалопределяющие ионы, сообщаящие ему заряд.

Вблизи заряженной поверхности ядра за счет электростатического притяжения группируются противоионы стабилизатора, которые находятся в жидкой фазе мицеллы. Таким образом мицелла, как и любая гетерогенная система, содержащая подвижные ионы, имеет на границе раздела фаз двойной электрический слой (ДЭС).

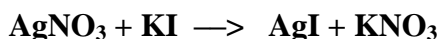
Часть противоионов плотно прилегает к ядру мицеллы, частично компенсируя его заряд. Эти противоионы называются *адсорбционным слоем* или *"неподвижной" частью ДЭС*. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов называется *гранулой*. Гранула имеет такой же знак заряда, какой у потенциалопределяющих ионов, т.е. у ядра.

Остальные противоионы, необходимые для компенсации заряда гранулы, располагаются вокруг гранулы более рыхло, т.е. подвижно или свободно. Эту часть противоионов называют *диффузным слоем ДЭС*.

Гранула вместе с окружающим её диффузным слоем противоионов составляет *мицеллу*. В отличие от гранулы мицелла электронейтральна и не имеет строго определённых размеров.

Лиофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – *коагуляцию золей*. Тем не менее золям присуща способность сохранять степень дисперсности – *агрегативная устойчивость*, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – *мицеллы* – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере *гидрозоля иодида серебра*, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис.1) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл – *ядром мицеллы*. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы I^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом: $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x \text{K}^+$

При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд: $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x \text{NO}_3^-$

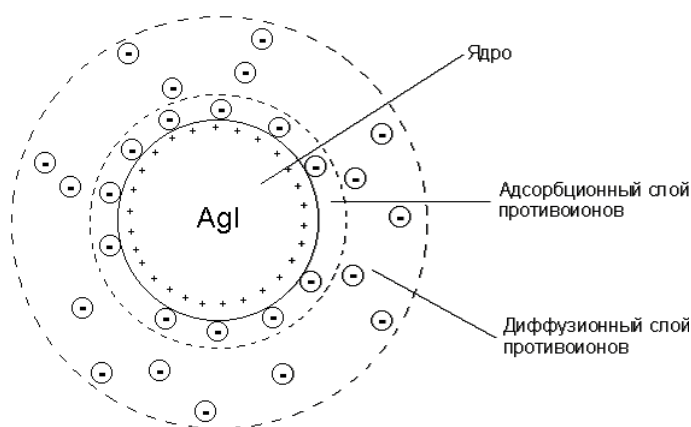
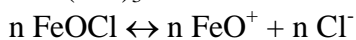
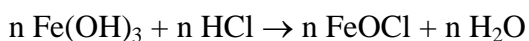


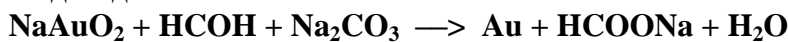
Рис. 1. Строение коллоидной мицеллы

Агрегативная устойчивость золей обусловлена, таким образом, рядом факторов: во-первых, снижением поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. уменьшения движущей силы коагуляции) в результате образования двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием

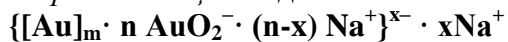


Согласно правилу Панета-Фаянса потенциалопределяющими ионами будут ионы FeO^+ , поэтому золь будет положительный.

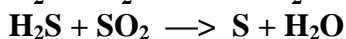
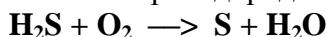
4. Так, *красный золь золота* получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой:



5. *Золь серы* может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:



Строение золя серы можно представить схемой: $\{[\text{S}]_m \cdot n \text{HS}^- \cdot (n-x) \text{H}^+\}^{x-} \cdot x \text{H}^+$

Коагуляция лиофобных коллоидов

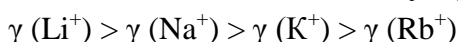
Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т.е. *коагуляции золя*. Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции* γ .

2. *Коагулирующим действием* обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце – Гарди или правило значности). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами *коагулирующее действие* возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:



Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют *лиотропными рядами*.

4. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции золь смесью электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (*аддитивное*) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (*синергизм* либо *антагонизм* ионов).

Механизм и кинетика коагуляции золь электролитами

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золь раствора электролита имеющееся *равновесие адсорбции – десорбции* между противоионами адсорбционного и диффузного слоев *смещается в сторону адсорбции* вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золь. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золь.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (величина порога коагуляции γ обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени Z^6).

Процесс коагуляции золь характеризуется определенной величиной *скорости коагуляции*, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золь электролитами зависит как от концентрации самого золь, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц n к их начальной концентрации n_0 от времени t) и кривой зависимости скорости коагуляции V от концентрации электролита C показан на рисунках 2 и 3. На кривой ОАБВ (рис. 3) отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита C_1 начинается *явная коагуляция*; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке БВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита C_2 величина ζ - потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

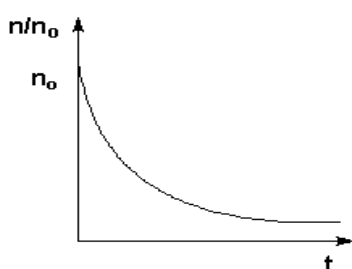


Рис. 2. Коагуляционная кривая.

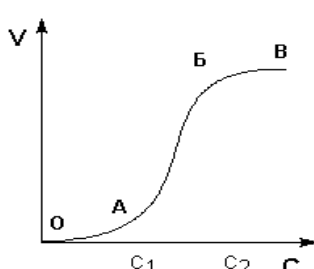


Рис. 3. Зависимость скорости коагуляции от концентрации.

Взаимная коагуляция золь

Коагуляция золь может быть вызвана его взаимодействием с другим золь, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золь гидроксида железа, частицы

которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золев сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы золей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из золей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

Двойной электрический слой и электрокинетические явления

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая *теория строения ДЭС* была разработана Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС ϕ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r (рис. 4.а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную *ионную атмосферу*. Уменьшение электрического потенциала ДЭС ϕ с увеличением расстояния r в этом случае происходит нелинейно (рис. 4.б).

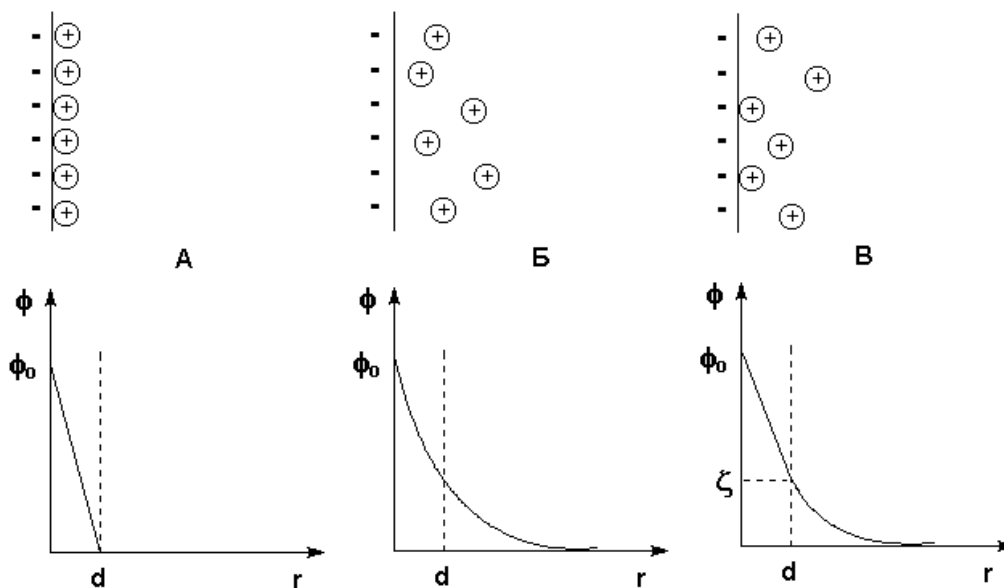


Рис. 4. Строение ДЭС:

а) – по Гельмгольцу и Перрену,

б) – по Гуи и Чепмену,

в) – по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния.

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как *адсорбцию* противоионов, так и их *тепловое движение*. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра

иона от поверхности ядра, образуя т.н. слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют *электрокинетическим потенциалом* (см. рис.4.в).

Кинетическая устойчивость золей. Седиментация

Частицы дисперсной фазы одновременно испытывают действие силы земного притяжения и архимедовой силы; в зависимости от соотношения плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы равнодействующая этих сил будет вынуждать частицы к оседанию либо всплытию. Процесс оседания либо всплытия коллоидных частиц в золе называется *седиментацией*. Однако седиментации всегда противодействует другой процесс, стремящийся к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора – *диффузия*, осуществляемая под действием *броуновского движения частиц*. Соотношение между этими двумя процессами определяет *кинетическую устойчивость золей* – способность коллоидных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не подвергаясь седиментации.

Оптические свойства коллоидных систем

Особые оптические свойства коллоидных растворов обусловлены их главными особенностями: *дисперсностью* и *гетерогенностью*. На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. Прохождение света через коллоидный раствор сопровождается такими явлениями, как поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Преобладание какого-либо из этих явлений определяется соотношением между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света. В *грубодисперсных системах* в основном наблюдается *отражение* света от поверхности частиц. В *коллоидных растворах* размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет *рассеяние* света за счёт дифракции световых волн.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя. Причиной опалесценции является рассеяние света на коллоидных частицах за счёт дифракции. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – *эффект Тиндаля*: *при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлением, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса*.

Процесс дифракционного светорассеяния на частицах, размер которых значительно меньше длины волны описывается *уравнением Рэлея*, связывающим интенсивность рассеянного единицей объёма света I с числом частиц в единице объёма v , объёмом частицы V , длиной волны λ и амплитудой A падающего излучения и показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды n_1 и n_2 соответственно:

$$I = \frac{24 v \pi^2 V^2 A^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2$$

Из уравнения видно, что, чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Следовательно, если на частицу падает белый свет, наибольшее рассеивание рассеяние будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. Поэтому в проходящем свете коллоидный раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом, отраженном – в голубой.

На сравнении интенсивности светорассеяния золей, один из которых имеет известную концентрацию (степень дисперсности), основан метод определения концентрации либо степени дисперсности золя, называемый нефелометрией. На использовании эффекта Тиндаля основывается *ультрамикроскоп* – прибор, позволяющий наблюдать коллоидные частицы

размером более 3 нанометров в рассеянном свете (в обычном микроскопе можно наблюдать частицы с радиусом не менее 200 нм из-за ограничений, связанных с разрешающей способностью оптики).

Очистка коллоидных систем

Удаление из коллоидных растворов низкомолекулярных примесей, которые часто обладают астабилизирующим действием, может быть осуществлено с помощью диализа, электродиализа и ультрафильтрации.

Диализ – самый простой метод очистки коллоидных систем. Простейший диализатор представляет собой мешочек из полупроницаемого материала, в который заливается диализуемая жидкость. Мешочек опускается в сосуд с водой. При диализе растворенное кристаллическое вещество проходит через мембрану, а коллоидные частицы, неспособные проникать через полупроницаемую перегородку, остаются в виде очищенного коллоидного раствора. Природа перегородки может быть различной (бычий пузырь, пергамент, коллодий, целлофан и др.)

Электродиализ – усложненный вариант диализа. Если примеси являются электролитами, их переход через перегородку может быть ускорен путем наложения на диализуемую жидкость электрического поля. Электродиализ целесообразен при небольших концентрациях примесей в коллоидном растворе (при больших концентрациях происходит сильный разогрев золь).

Ультрафильтрация – диализ, проводимый под давлением. Ультрафильтрация чаще используется не для очистки коллоидных растворов, а для их концентрирования. При ультрафильтрации происходит лишь повышение концентрации дисперсной фазы, а состав дисперсионной среды остается практически постоянным. Однако если после частичной ультрафильтрации полученный золь разбавить чистым растворителем до прежнего содержания дисперсной фазы, он будет содержать меньше низкомолекулярных продуктов.

Лабораторная работа

Реактивы и оборудование:

1. 2%-ый раствор канифоли в этаноле.
2. Дистиллированная вода.
3. Водные растворы: 0,006 моль/л раствор CuSO_4 ; 0,001 моль/л раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,005 моль/л и 0,5 моль/л раствор FeCl_3 , 10 % раствор NH_4OH , 0,1 моль/л раствор HCl , насыщенный раствор FeCl_3 .
4. Штатив с пробирками, стеклянные палочки, трубочки для отбора реактивов по каплям, воронки.
5. Фильтрованная бумага.
6. Спиртовки.

Опыт 1. Получение гидрозоль канифоли методом замены растворителя

В пробирку налейте ~10 мл (половина пробирки) дистиллированной воды и добавьте 5 капель раствора канифоли в этаноле. Смесь энергично перемешайте и, зажав пробирку в держателе, нагрейте до кипения для удаления избытка этанола.

(Осторожно! Открытый конец пробирки должен быть обращен в сторону от работающего и от соседей по столу).

Для очистки полученного раствора от примесей грубодисперсных частиц, раствор фильтруйте через бумажный фильтр. Наблюдаем образование опалесцирующего коллоидного раствора канифоли, прошедшего через бумажный фильтр.

Вывод:

Опыт 2. *Получение гидрозоля меди (II) гексацианоферрата (II) методом обмена*

В пробирку отберите равные объемы растворов сульфата меди (II) с концентрацией 0,006 моль/л и гексацианоферрата (II) калия с концентрацией 0,001 моль/л.

Наблюдается образование коричнево-красного золя гексацианоферрата (II) меди (II). Напишите уравнение реакции.

Вывод:

Опыт 3. *Получение гидрозоля берлинской лазури методом ионного обмена*

а) В пробирку отберите равные объемы разбавленных растворов FeCl_3 с концентрацией 0,005 моль/л и гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрацией 0,001 моль/л. Наблюдается образование зеленого золя берлинской лазури. Образовавшийся коллоидный раствор пропустите через бумажный фильтр и убедитесь, что коллоидные частицы проходят через фильтр не задерживаясь.

б) В пробирку отберите 5 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрацией 0,001 моль/л и добавьте 5-6 капель раствора FeCl_3 с концентрацией 0,005 моль/л. Наблюдается образование синего золя берлинской лазури.

Чем отличается мицелла полученного золя от мицеллы, полученной в предыдущем случае (опыт а)? Написать уравнение реакции и формулу мицеллы.

Вывод:

Опыт 4. *Получение гидрозоля гидроксида железа (III) методом пептизации. Адсорбционный и диссолюционный виды пептизации*

В пробирку налейте ~5 мл (¼ пробирки) раствора FeCl_3 с концентрацией 0,5 моль/л и прибавьте по каплям раствор аммиака до полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ залейте дистиллированной водой, перемешайте стеклянной палочкой и дайте ему отстояться. Жидкость над осадком осторожно слейте так, чтобы осадок остался в пробирке. Такую же процедуру повторите еще раз, чтобы избыточный аммиак полностью удалить.

К промытому осадку $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прибавьте ~10 мл (½ пробирки) дистиллированной воды и перемешайте до получения равномерной взвеси, которую распределите на три пробирки. В первую пробирку добавьте 5-10 капель насыщенного раствора FeCl_3 , во вторую пробирку – 10-15 капель 0,1 моль/л раствора HCl , третью пробирку оставьте для сравнения.

Содержимое пробирок тщательно перемешайте и через 10 минут проведите наблюдение содержимого пробирок. Результаты внесите в таблицу:

№ пробирки	Внешний вид содержимого пробирки	Добавленный электролит	Изменения, происшедшие в пробирке	Вид пептизации	Формула мицеллы

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Что изучает коллоидная химия? Дать понятие о дисперсной системе, степени дисперсности.
 2. Классификация дисперсных систем по размеру частиц ДФ и степени дисперсности.
 3. Дать характеристику коллоидных систем.
 4. Сходство и отличие свойств коллоидных растворов от грубодисперсных систем и от истинных растворов.
 5. Классификация дисперсных систем по характеру взаимодействия ДФ и ДС. Основные отличия лиофобных коллоидов от лиофильных.
 6. Необходимые условия получения лиофобных коллоидных растворов.
 7. Диспергационные методы получения лиозолей.
 8. Конденсационные методы получения лиозолей. Метод замены растворителя.
 9. Метод пептизации и его принципиальное отличие от других методов получения золей.
- Адсорбционная и диссолюционная пептизации, в чем их отличие?
10. Строение мицеллы лиозоля.
 11. Стабилизатор и потенциалопределяющие ионы. Какие ионы способны быть потенциалопределяющими? Правило Панета-Фаянса.
 12. Структура ДЭС. Принципы его формирования.

Упражнения и задачи:

1. Рассмотрите получение золя CaSO_4 методом адсорбционной пептизации, используя в качестве исходных веществ CaCl_2 и H_2SO_4 и CaCl_2 в качестве пептизатора. Напишите формулу мицеллы и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Поясните строение мицеллы и механизм ее образования.

2. Напишите формулу мицеллы золя йодида серебра, полученного добавлением 40 мл раствора AgNO_3 с концентрацией 0,02 моль/л к 50 мл раствора KI с концентрацией 0,001 моль/л. Каким методом получен золь?

3. Какова структура мицеллы золя, если для его приготовления взяты H_2SO_4 и избыток BaCl_2 ? Какой из электролитов: KCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , AlCl_3 – будет иметь наименьший порог коагуляции для полученного золя?

Тестовые задания:

1. Какие слои не характерны для строения мицелл гидрозолей?

- а) Диффузный
- б) Дипольный
- в) Адсорбционный
- г) Ван-дер-ваальсовый
- д) Изоэлектрический.
- е) Электронный

2. Какие составные части коллоидной частицы движутся в электрическом поле?

- а) Гранула
- б) Ядро
- в) Агрегат
- г) Мицелла
- д) Диффузный слой
- е) Адсорбционный слой.

3. Как называется электролит, ионы которого образуют ДЭС у поверхности частиц дисперсной фазы и который придаёт агрегативную устойчивость коллоидным растворам?

- а) Коагулятор
- б) Адсорбент
- в) Осадитель
- г) Стабилизатор
- д) Флотореагент
- е) Катализатор

4. Как называется твёрдая основа мицеллы лиофобного золя?

- а) Агрегат
- б) Частица
- в) Ядро
- г) Мицелла
- д) Гранула.

5. Закончите определение: «Слипание частиц дисперсной фазы в коллоидных системах, происходящее при их столкновениях в результате броуновского движения или перемешивания, называется »

- а) Адсорбцией
- б) Когезией
- в) Адгезией
- г) Коагуляцией
- д) Пептизацией.

6. Укажите название минимальной концентрации электролита-коагулятора, вызывающей явную коагуляцию коллоидного раствора:

- а) Предел коагуляции
- б) Коагулирующая способность
- в) Коагулирующее действие

- г) Порог коагуляции
- д) Критическая концентрация.

7. Укажите правильное уравнение для вычисления порога коагуляции γ ($C_{\text{ЭК}}$ – концентрация электролита-коагулятора, $V_{\text{ЭК}}$ – объём электролита-коагулятора, $V_{\text{золь}}$ – объём коллоидного раствора):

а)
$$\gamma = \frac{V_{\text{золь}} + V_{\text{ЭК}}}{C_{\text{ЭК}} V_{\text{ЭК}}}$$

б)
$$\gamma = \frac{C_{\text{ЭК}} V_{\text{ЭК}}}{C_{\text{ЭК}} + V_{\text{золь}}}$$

в)
$$\gamma = \frac{C_{\text{ЭК}}}{V_{\text{золь}} + V_{\text{ЭК}}}$$

г)
$$\gamma = \frac{V_{\text{ЭК}}}{V_{\text{золь}} + V_{\text{ЭК}}}$$

д)
$$\gamma = \frac{C_{\text{ЭК}} V_{\text{ЭК}}}{V_{\text{золь}} + V_{\text{ЭК}}}$$

8. Закончите формулировку правила Шульце – Гарди: «Коагуляцию коллоидного раствора вызывают те ионы электролита, знак заряда которых противоположен знаку заряда . . . ; коагулирующее действие иона тем больше, чем больше его заряд»

- а) Агрегата
- б) Протоионов
- в) Ядра
- г) Гранулы
- д) Мицеллы.

9. Укажите катион, обладающий наибольшим коагулирующим действием:

- а) Ca^{2+}
- б) Mg^{2+}
- в) K^{+}
- г) Na^{+}
- д) Al^{3+} .

10. Как называются ионы электролита, адсорбирующиеся непосредственно на кристаллической твёрдой поверхности и придающие ей электрический заряд?

- а) Катионы
- б) Протоионы адсорбционного слоя
- в) Протоионы диффузного слоя
- г) Анионы
- д) потенциалобразующие ионы.

Литература:

1. Ю.А.Ершов В.А., Попков, А.С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник/ под ред.Ю.А.Ершова.-М.: Высш.шк., 2007-559с.
2. Попков В.А. Общая химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
3. Пузаков С.А. Химия: учебник для фак. ВСО.-Изд. 2-ое, испр. И доп.-М. ГЭОТАР-Медиа, 2006.-640с.

4. Калагова Р.В., Меркулова С.Д., Кибизова А.Ю. и др. Методические разработки по «Общей химии». Владикавказ 2006.
5. Ю.А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. пособие для студентов мед. спец. вузов/ под ред. Ю.А.Ершова -М.: Высш.шк., 2007
6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник.-Изд.30-ое, испр.-М: Интеграл-Пресс, 2006.-728с.
7. А.П.Беляева. Физическая и коллоидная химия: учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. Пособие для вузов.-М.: нтеграл-Пресс, 2007.-240с.

МОДУЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

«Ионные равновесия в растворах электролитов»

1. Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Основные положения теории Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты. Диссоциацию электролита $K_t A_n B_m$ можно представить в виде.....
3. Процесс электролитической диссоциации в воде веществ с ионным и ковалентным типом связи.
4. Степень и константа диссоциации. Факторы, влияющие на эти характеристики.
5. Закон разведения Оствальда (взаимосвязь между степенью и константой диссоциации слабых электролитов).
6. Активность и концентрация растворов. Что называют ионной силой раствора?
7. Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Почему константа диссоциации теряет смысл в растворах сильных электролитов?
8. Объясните понятия «кислота» и «основание» с точки зрения теории Аррениуса. Приведите примеры.
9. Объясните понятия «кислота» и «основание» с точки зрения теории Бренстеда–Лоури. Приведите примеры.
10. Ионное произведение воды, его значение, от чего оно зависит? Что такое водородный показатель? Какие значения принимает рН в различных средах?

Гидролиз солей

1. Процессы сольватации и гидратации.
2. Гидролиз солей. Гидролиз с точки зрения протолитической теории.
3. Роль H_2O и растворов в жизнедеятельности. Физико-химические свойства воды, обуславливающие ее уникальную роль как единственного биорастворителя.
4. Какие типы солей подвергаются гидролизу? Типы гидролиза.
5. Роль гидролиза биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности? Напишите уравнение гидролиза АТФ. Какова роль этого процесса в организме человека?
6. Как выражается константа гидролиза для различных случаев гидролиза? Как определяется степень гидролиза, факторы, влияющие на степень гидролиза.

«Коллигативные свойства растворов»

1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
3. Концентрация растворов и способы ее выражения.
4. Диффузия в растворах. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского. Факторы, влияющие на

скорость диффузии. Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах.

5. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов.

6. Закон Рауля и следствия из него: понижение температуры замерзания растворителя, повышение температуры кипения, осмос.

7. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Зависит ли осмотическое давление от природы растворенного вещества?

8. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Изотонический коэффициент.

9. Роль осмоса в биологических системах. Плазмолиз и лизис.

«Буферные системы»

1. Что называют буферными растворами?

2. Чем обусловлено буферное действие с точки зрения протонной теории?

3. Классификация кислотно-основных буферных систем. Какие типы буферных систем известны?

4. Расчет pH буферных систем. От чего зависит pH буферной системы? Уравнение Гендерсона-Гассельбаха.

5. Что называется буферной емкостью системы? От чего зависит буферная емкость системы?

6. Патологические явления: ацидоз и алкалоз.

7. Какое химическое равновесие поддерживают в организме буферные системы? Буферные системы живого организма.

«Химическое равновесие»

1. Предмет химической кинетики.

2. Что понимают под скоростью химической реакции?

3. В чем различие гомогенных и гетерогенных химических процессов?

4. Как выражается средняя и истинная скорость химических реакций?

5. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?

6. Закон действия масс. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит? Обратимые и необратимые реакции.

7. Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.

8. Какое явление называется катализом? Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного? В чем особенности ферментативного катализа?

9. Что понимается под состоянием химического равновесия? Выражение константы равновесия через равновесные концентрации реагирующих веществ. Каков физический смысл константы равновесия? Сформулируйте принцип Ле Шателье.

«Комплексные соединения»

1. Какие соединения называются координационными? Приведите примеры.

2. Классификация координационных соединений.

3. Природа химической связи в комплексных соединениях.

4. Как рассчитывается общая и ступенчатая константы нестойкости (устойчивости)?

5. Диссоциация комплексных соединений.

6. Дайте определение понятий- комплексообразователь и лиганд.

7. Что означает понятие дентатности лигандов?

8. Какие комплексные соединения являются хелатными?

9. Какие биологически важные комплексы вы знаете?

10. Конформационные состояния комплексных ионов.

«Поверхностные явления»

1. Что такое адсорбция? Какие причины обуславливают адсорбционную способность вещества?
2. Что такое адсорбент, адсорбат? В чем суть процесса адсорбции? Чем понятие «адсорбция» отличается от понятия «абсорбция»?
3. Что такое адсорбция и десорбция? Как количественно выражают адсорбцию?
4. Зависимость количества адсорбированного вещества Γ от температуры при постоянном давлении для физической и химической адсорбции.
5. Дайте формулировку правила Дюкло - Траубе.
6. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
7. Уравнение Фрейндлиха.
8. Правило Шилова.
9. Поверхностные процессы. Поверхностное натяжение.

«Коллоидные растворы»

1. Какими методами получают коллоидные системы?
2. Классификация методов получения коллоидных систем. К какому виду диспергирования относится пептизация?
3. Какие виды пептизации Вам известны?
4. Охарактеризуйте способы получения зольей путем конденсации. Какие условия необходимы для осуществления химической конденсации?
5. Методы очистки коллоидных систем, их значение.
6. Что такое диализ? Как можно ускорить диализ?
7. Коагуляция и ее влияние на коллоидные системы.
8. Что такое седиментационная устойчивость дисперсных систем? Что такое константа седиментации? Какова ее размерность?
9. Строение и состав мицеллы.

Ответы на тесты по теме:

1. Коллигативные свойства растворов:

1 – в; 2 – б; 3 - б; 4 – б; 5 - в; 6 - б; 7 - а; 8 - а; 9 -б; 10 – а.

4. Свойства буферных растворов:

1 – в, г; 2 – б; 3 - в; 4 – б; 5 - ...; 6 – в, г, д; 7 – а, в, д; 8 – б; 9 – а, в, д, е; 10 – а, в, г, е.

5. Реакции комплексообразования:

1 – в; 2 – г; 3 - б; 4 – в; 5 - а; 6 – г; 7 – в; 8 – г; 9 – а; 10 – в.