

№ МПД-19

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 «**ОБЩАЯ ХИМИЯ, БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**»

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности
32.05.01 Медико-профилактическое дело

Часть 2

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

Владикавказ

Тема 6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА

Цель занятия: 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) Определение гидролиза. Типы гидролиза в зависимости от природы соли.
- б) Гидролиз АТФ.

Студент должен уметь:

- а) Писать уравнения гидролиза различных типов солей.
- б) Рассчитывать значения константы гидролиза и значения рН для различных типов солей.
- в) Экспериментально определять по значению рН тип соли, степень ее гидролиза.
- г) Объяснять образование кислых, основных солей, доказать их значения рН.
- д) Объяснять, почему не подвергаются гидролизу соли сильного основания и сильной кислоты.

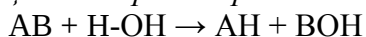
Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- 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

Под гидролизом понимают реакции разложения вещества водой.

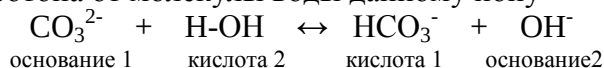
Гидролиз (греч. *hydor* вода + *lysis* разложение) – частный случай сольволиза – взаимодействия растворенного вещества и растворителя.



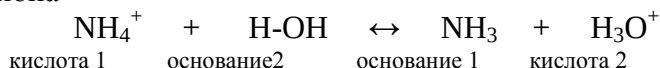
Гидролизу могут подвергаться: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т.д.

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



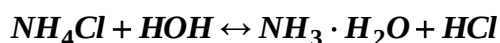
или от данного иона

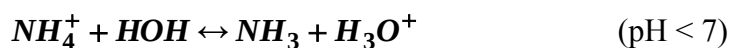


В зависимости от природы соли вода выступает либо как кислота, либо как основание, а соль является соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой.

Возможны четыре варианта гидролиза в зависимости от типа соли:

1. Соль сильной кислоты и слабого основания:

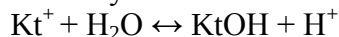




Гидролиз характеризуется степенью гидролиза α и константой гидролиза K .

Соль KtAn, образованная сильной кислотой HAn и слабым основанием KtOH.

Соли такого типа гидролизуются по катиону:



Согласно закону действующих масс константа равновесия равна:

$$K = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+] \cdot [H_2O]}$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды в разбавленных растворах величина постоянная. Тогда

$$K \cdot [H_2O] = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+]} = K_2$$

Умножая числитель и знаменатель уравнения на $[OH^-]$, с учетом, что $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$.

Т.к. $KtOH \leftrightarrow Kt^+ + OH^-$, то константа ионизации основания равна

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

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

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

где K_{H_2O} – ионное произведение воды; K_b – константа диссоциации основания KtOH.

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot c_o} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_o}{K_b}};$$

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

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

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

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.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_z \cdot c_0} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_0}{K_a}}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a}{c_0}}.$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg c_0, \text{ или } \text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \text{p}K_a + \lg c_0)$$

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

Степень гидролиза:
$$\alpha_z = \sqrt{\frac{K_z}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot c_0}}.$$

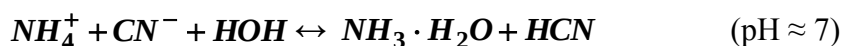
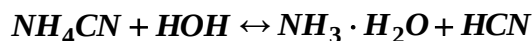
$$[\text{OH}^-] = c_0 \cdot \alpha_z; \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

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

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

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:
$$K_z = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b},$$

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH:

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

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

Степень гидролиза:
$$\alpha_z = \sqrt{K_z} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b}}.$$

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. $\text{pH} \approx 7$.

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 pH 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).

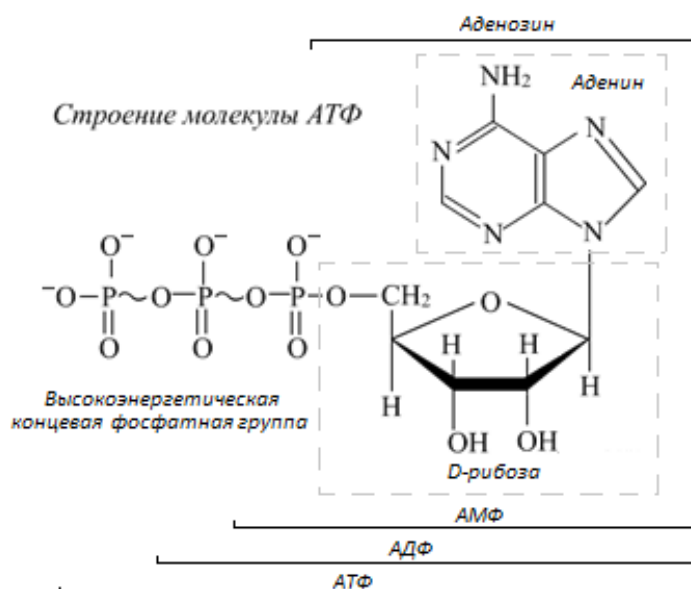
АТФ (Аденозинтрифосфорная кислота) принадлежит к бионеорганическим соединениям, так как состоит из органической части – аденозина и неорганической части – трёх связанных в цепь фосфатных групп. При $\text{pH} \geq 7,0$ АТФ существует в виде аниона АТФ^{4-} , т.к. все фосфатные группы при этом значении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

Гидролиз АТФ записывают в виде кислотно-основного равновесия:



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

где АДФ^{3-} - анион аденозидифосфата.

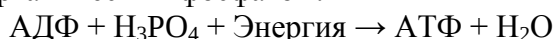


Как видно, гидролиз сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G^0 = -30,5$ кДж/моль). Гидролиз может идти и дальше до образования аденозинмонофосфата (АМФ) и, наконец, до аденозина.

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: Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaHSO_3 .
2. Метиловый оранжевый, фенолфталеин, универсальный индикатор.
3. Штатив с пробирками.
4. Колбы, бюретки, химические стаканы.
5. Спиртовки.

Опыт 1. Гидролитические равновесия в растворах солей. Реакция среды в растворах солей

а) С помощью универсальной индикаторной бумаги определите рН и рассчитайте концентрации ионов H^+ в 0,1 моль/л растворах солей: Na_2SO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, NH_4CH_3COO , $NaCl$. 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 рН 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 2. 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 3. 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. Сольволиз и гидролиз.
2. Дайте определение гидролизу. Гидролиз с точки зрения протолитической теории.
3. Какие типы солей подвергаются гидролизу? Типы гидролиза.
4. Роль гидролиза биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности?
5. Напишите уравнение гидролиза АТФ. Какова роль этого процесса в организме человека?
6. Как выражается константа гидролиза для различных случаев гидролиза?
7. Как определяется степень гидролиза, факторы, влияющие на степень гидролиза.
8. Что называется константой гидролиза? От чего зависит константа гидролиза соли?
9. Написать константу равновесия для слабой кислоты, используя закон действующих масс.
10. Каковы закономерности протекания гидролиза солей?

Выполнить упражнения и решить задачи:

1. Написать по стадиям уравнения реакций гидролиза следующих солей: CuSO_4 , FeCl_3 . На основании чего можно утверждать, что последняя стадия реакции гидролиза этих солей не проходит?
2. Объяснить причины, почему 1%-ные р-ры фосфатов Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 имеют различные значения pH: 12,1; 8,9; и 4,6?
3. Написать уравнения необратимого гидролиза солей – карбоната алюминия, сульфида железа (III), образованных слабой летучей кислотой и слабым малорастворимым основанием.
4. Определите pH среды растворов при гидролизе солей: сульфида натрия, хлорида цинка, ацетата марганца (+2). Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

5. Осадок какого соединения образуется при сливании водных растворов CrCl_3 и Na_2S ? Напишите уравнения реакции.

6. Рассчитайте степень гидролиза карбоната натрия по первой ступени в растворе с молярной концентрацией равной 0,5 моль/л.

7. Напишите по стадиям уравнения реакций гидролиза следующих солей: AlCl_3 , CaSO_4 , Na_2SO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

8. Какова реакция среды водных растворов следующих солей: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$? Почему?

9. Рассчитайте pH и степень гидролиза раствора, содержащего в 250 мл 0,42 г натрия формиата. Напишите уравнение гидролиза в ионном виде.

10. Написать гидролиз солей: K_2CO_3 , CrCl_3 , Al_2S_3 .

Тестовые задания:

1. Вывести закономерности для гидролиза:

- а) при повышении температуры
- б) при подкислении раствора
- в) возможность необратимости гидролиза
- г) гидролиз органических соединений
- д) роль гидролиза в процессах жизнедеятельности

2. Лакмус изменяет окраску, от красной в растворе первой соли к фиолетовой в растворе второй соли для набора ...

- а) ZnSO_4 , K_3PO_4
- б) AlCl_3 , KCl
- в) K_2S , K_2SO_4
- г) NaNO_3 , NaCl

1. Молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза соли FeCl_2

- а) $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_2$
 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{OH}^-$
- б) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{FeOHCl}$
 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{FeOH}^+$
- в) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{FeOH} + \text{HCl}$
 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe}^+ + 2\text{OH}^- + \text{HCl}$
- г) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeHCl} + \text{HCl}$
 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{HO}^-$

2. Водородный показатель водного раствора серной кислоты эквивалентной концентрации 0,05 н. равен

- а) 2,0
- б) 1,7
- в) 2,5
- г) 1,3

5. Лакмус изменяет окраску от синей в растворе первой соли к красной в растворе второй соли для набора ...

- а) ZnCl_2 , BaCl_2
- б) Na_2S , K_2SO_4
- в) K_2SiO_3 , KHSO_4
- г) Na_2CO_3 , Na_2SO_4

6. При гидролизе молекулы воды выступают согласно протолитической теории:

- а) как кислота
- б) как основание
- в) как амфолит

7. Степень гидролиза зависит от: 1) концентрации соли; 2) температуры; в) природы соли; г) рН среды.

- а) а, в, г
- б) а, б, в
- в) а, б, г
- г) а, б, в, г

8. Степень гидролиза с увеличением температуры:

- а) уменьшается, т.к. гидролиз – эндотермический процесс
- б) увеличивается, т.к. гидролиз – эндотермический процесс
- в) уменьшается, т.к. гидролиз – экзотермический процесс
- г) увеличивается, т.к. гидролиз – экзотермический процесс

9. Степень гидролиза при уменьшении концентрации соли:

- а) уменьшается
- б) увеличивается
- в) не изменяется

10. Степень гидролиза Na_2S меньше в растворе:

- а) 0,1М
- б) 0,01М
- в) 0,001М
- г) 0,002М

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 7. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель занятия: приобрести навыки в приготовлении буферных смесей с определенным значением pH; 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 pH.
- г) Практически определять буферную емкость смеси.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

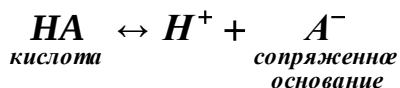
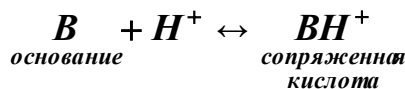
- 1. Что называют растворами? Значение растворов в жизнедеятельности организмов?
- 2. Классификация растворов: растворы электролитов, неэлектролитов, растворы амфолитов, растворы полиэлектролитов.
- 3. Типы химического равновесия.
- 4. Понятие кислот и оснований.
- 5. Протолитическая теория кислот и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

Теоретическая часть:

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

Буферные растворы – это растворы, pH 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:

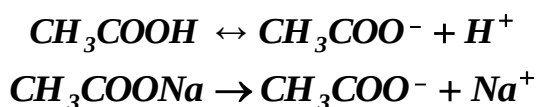
- 1. Слабая кислота (донор протонов) и ее соль (акцептор протонов, сопряженное основание), образованная сильным основанием. Например, ацетатный буфер $CH_3COOH + CH_3COONa$.

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 pK_a , получим следующее уравнение, которое характеризует зависимость кислотности буферного раствора от силы кислоты (K_a) и состава раствора соли ($C_{\text{соль}}$, $C_{\text{кислота}}$)

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

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:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= K_a \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}} \\ \text{и } p\text{OH} &= pK - \lg \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}}, \\ pH &= 14 - pK + \lg \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}} \quad (5) \end{aligned}$$

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

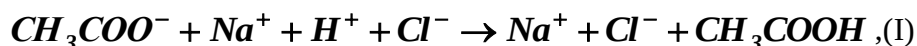
При разбавлении буферных растворов концентрации обоих компонентов смеси уменьшаются в одинаковое число раз. Следовательно, исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха, величина pH буферных растворов при этом не должна изменяться.

Ацетатная буферная система

Рассмотрим механизм буферного действия:

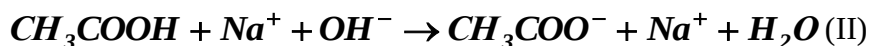


При добавлении соляной кислоты к ацетатному буферу происходит взаимодействие с одним из компонентов смеси (CH_3COOH):



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.

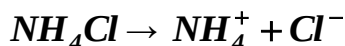
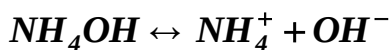
При добавлении к буферному раствору щелочи концентрация водородных ионов и pH изменяется также незначительно. Щелочь при этом будет реагировать с другим компонентом буфера (CH_3COOH) по реакции нейтрализации:



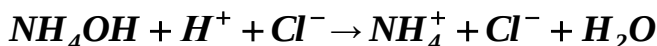
В результате этого добавленная щелочь заменяется эквивалентным количеством слабоосновной соли, в меньшей степени влияющей на реакцию среды, чем NaOH. Поскольку в результате этой реакции уксусная кислота расходуется, можно было бы ожидать значительного снижения содержания ионов H^+ . Однако вместо прореагировавших ионов кислоты H^+ и CH_3COO^- за счет потенциальной кислотности образуются новые ионы H^+ и CH_3COO^- , и активная кислотность смеси (pH) почти не меняется.

Аммонийная буферная система

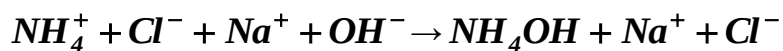
Этот буфер содержит слабое основание ($K = 1,87 \cdot 10^{-5}$) и его аммонийную соль, образованную сильной кислотой, которая диссоциирует полностью:



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 pH 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 pH этого раствора изменилось на единицу.

Математически буферная емкость определяется следующим образом.

Буферная емкость по кислоте:

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

Буферная емкость по щелочи:

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

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 .

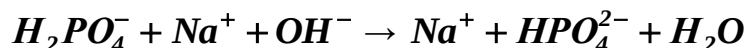
В зависимости от соотношения этих солей могут быть получены буферные смеси с различным значением pH, в основном от 5,90 до 7,80. Фосфатные буферные системы

часто применяются в лабораторной практике, так как их значения рН 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:

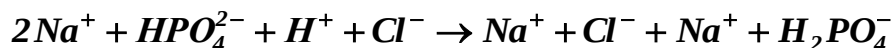


Механизм действия фосфатного буфера аналогичен действию ацетатного буфера. При добавлении щелочи к фосфатному буферу



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

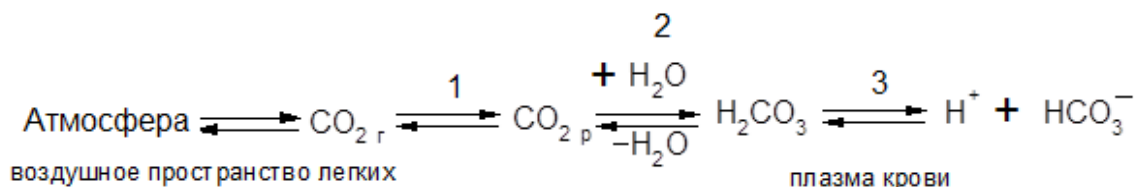
Гидрокарбонатная буферная система. Биологическое значение

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: $[CO_2]_p = K_p(CO_2)$. Выражение Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера принимает вид:

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

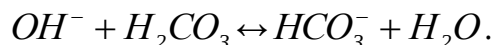
где 6,36 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации угольной кислоты $pK_a(H_2CO_3)$ с поправкой на константу Генри; $p(CO_2)$ – парциальное давление CO_2 в альвеолах легких.

Гидрокарбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буфер вблизи рН 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:



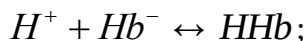
Таким образом, эффективно поддерживается нормальное значение pH крови при слабо выраженном сдвиге pH, обусловленным ацидозом.

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

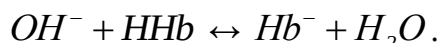
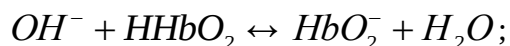
Гидрокарбонатный буфер является основной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей около 55% от всей буферной емкости крови. Гидрокарбонатный буфер содержится также в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

Гемоглобиновая буферная система

Гемоглобиновая буферная система является сложной буферной системой эритроцитов, которая включает в качестве донора протона две слабые кислоты: гемоглобин HHb 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:



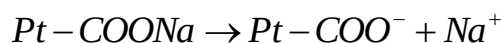
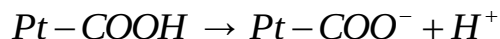
При добавлении кислот поглощать ионы H^+ в первую очередь будут анионы гемоглобина, которые имеют большое сродство к протону. При действии основания оксигемоглобин будет проявлять большую активность, чем гемоглобин:



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

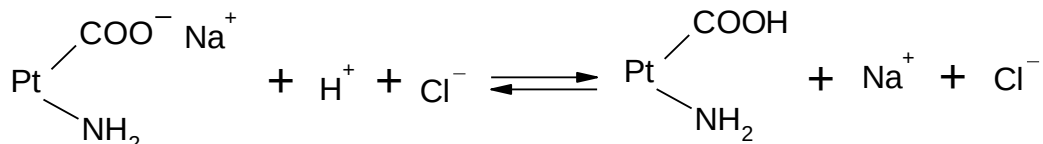
Белковая буферная система. Биологическое значение

Большое значение в поддержании постоянного pH 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:

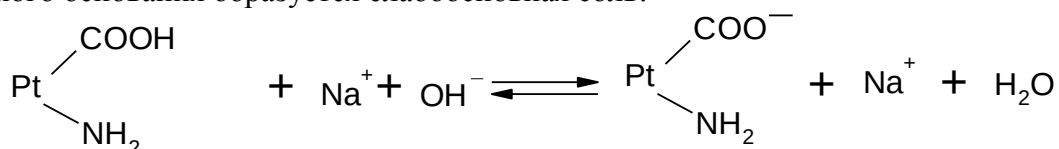


Эта буферная система будет действовать аналогично буферным смесям, рассмотренным ранее.

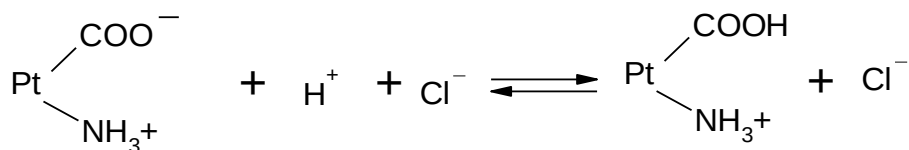
При увеличении концентрации ионов водорода соль белка будет реагировать с кислотами, образуя весьма слабо диссоциированную белок-кислоту и нейтральную соль по уравнению



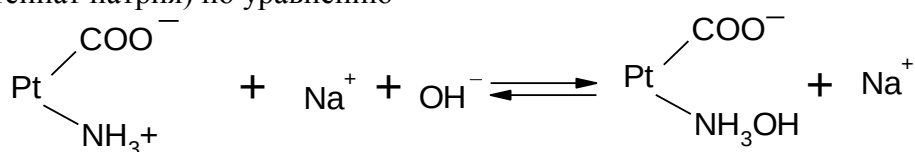
При взаимодействии же со щелочами в реакцию вступает белок-кислота и вместо сильного основания образуется слабоосновная соль:



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 pH — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном алкалозе pH 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 pH буферной смеси

Возьмите две чистые пробирки и отберите 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 pH 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 pH		
		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 pH 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 pH растворов. Затем прибавьте в эти же пробирки по 1,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl. Что наблюдаете? Запишите также полученные значения pH растворов.

Прodelайте 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.

Про бирка	Содержимое	Значение pH		
		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.

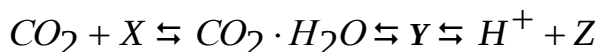
4. Какая реакция будет происходить при добавлении кислоты и щелочи к ацетатному буферу? Написать уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.

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 pH 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 рКа или рКв
- 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 8. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ

Цель занятия: рассмотреть физический и химический аспекты поверхностных явлений и основные понятия растворов ВМС. Классификации и свойства растворов ВМС.

Цель деятельности студентов на занятии.

Студент должен знать:

- а) Определение адсорбции, поверхностного натяжения.
- б) Теорию Ленгмюра.
- в) Правило Шилова.
- г) Особенности растворения ВМС.
- д) Сущность процесса набухания.
- е) Факторы, влияющие на набухание ВМС.

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.
- г) Определять молярную массу ВМС вискозиметрическим методом.
- д) Определять изоэлектрическую точку белка по набуханию.
- е) Давать схематическую формулу макромолекулы белка, находящегося в изоэлектрическом состоянии.

Вопросы для проверки базового (исходного) уровня:

- 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?

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.

Влияние поверхностного слоя фазы на её общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т.е. величиной удельной поверхности фазы S/V (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы G можно представить как сумму поверхностной G_s и объемной G_v энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы:

$$G = G_s + G_v = \sigma S + KV \quad (3)$$

Разделив это выражение на объем фазы, получаем:

$$\frac{G}{V} = \sigma \frac{S}{V} + K \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что при одном и том же количестве фазы (т.е. неизменном объеме) вклад поверхностной энергии в общую энергию фазы возрастает с увеличением удельной поверхности или, иначе говоря, *степени дисперсности* (раздробленности) фазы. В случае, когда степень дисперсности фазы невелика (удельная поверхность незначительна), вкладом поверхностной энергии в полную энергию фазы обычно пренебрегают. Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают

при изучении *дисперсных систем* – гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной (*дисперсионная среда*), а другая – раздробленной (*дисперсная фаза*).

На границе конденсированной (т.е. твердой или жидкой) фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, поскольку частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа. Согласно принципу минимума свободной энергии, конденсированная фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию. Это может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества. 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).

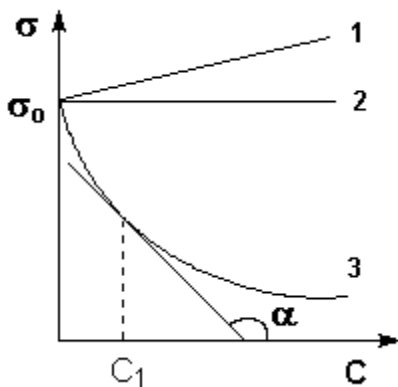


Рис.1. Изотермы поверхностного натяжения
растворов ПИАВ (1,2) и ПАВ (3)

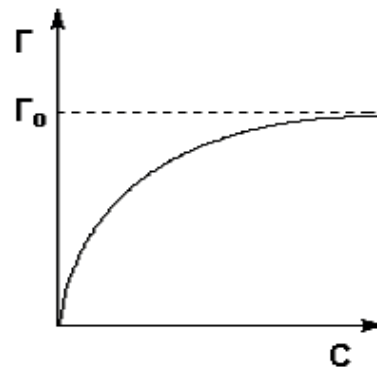


Рис. 2. Изотерма адсорбции на
раствор – пар

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*:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (5)$$

График изотермы адсорбции ПАВ представлен на рис. 2. Из уравнения (5) 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:

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha \quad (6)$$

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:

$$\Delta\sigma = b \ln \left(\frac{C}{K} + 1 \right) \quad (6a)$$

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.

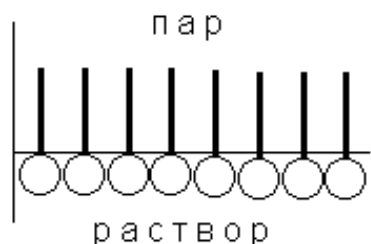


Рис. 3. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

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.

Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции чётко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно.

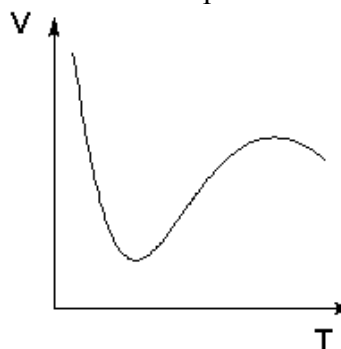


Рис. 4. Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

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.

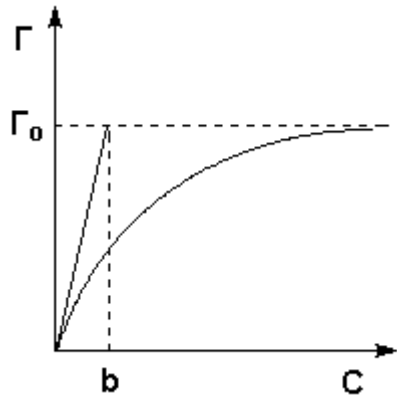


Рис. 5. Изотерма мономолекулярной адсорбции

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 ($1 - x$):

$$V_D = k_D x \quad (7)$$

$$V_A = k_A C(1 - x) \quad (8)$$

$$k_A C(1 - x) = k_D x \quad (9)$$

Отсюда находим x :

$$x = \frac{k_A C}{k_D + k_A C} \quad (10)$$

Разделив числитель и знаменатель правой части уравнения (IV.10) на k_A , получим:

$$x = \frac{C}{\frac{k_D}{k_A} + C} = \frac{C}{b + C} \quad (11)$$

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 (11), получаем:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C + b} \quad (12)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C + b} \quad (13)$$

Уравнение (13) 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 (13) концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа:

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{P}{P + b} \quad (14)$$

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 равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенным в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = aC^n \quad (15)$$

$$\frac{x}{m} = aP^n \quad (16)$$

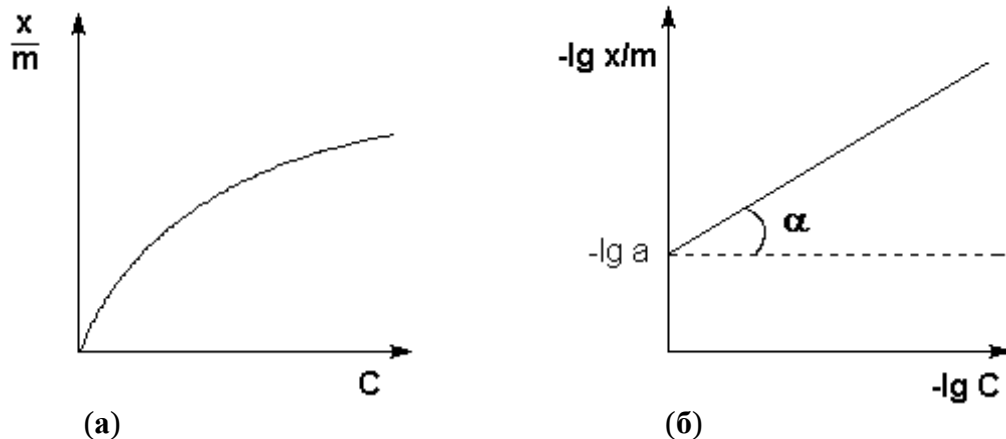


Рис. 7. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в обычных (а) и логарифмических (б) координатах

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности a в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Логарифмируя уравнения (15 - 16), получаем:

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg C + \lg a \quad (17)$$

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg P + \lg a \quad (18)$$

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. 7):

$$tg \alpha = n \quad (19)$$

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.

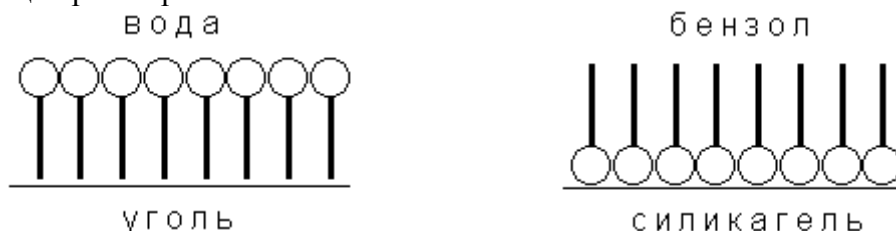


Рис. 8. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

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. 8).

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 адсорбенте 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 достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) состоят из очень больших молекул, называемых макромолекулами; их размеры соизмеримы с размерами коллоидных частиц. Поэтому растворы ВМС проявляют ряд свойств, характерных для коллоидных растворов. Это малая скорость диффузии растворенных частиц, неспособность их проникать через диализационные мембраны, эффект Фарадея-Тиндаля и др. Однако растворы ВМС являются истинными. Они удовлетворяют основным критериям истинных растворов, которыми являются: самопроизвольность образования, гомогенность, термодинамическая устойчивость, равновесность и обратимость.

Среди многочисленных веществ, встречающихся в природе, резко выделяется группа соединений, отличающихся от других особыми физическими свойствами, высокой вязкостью растворов, способностью образовывать волокна, пленки и т.д. К этим веществам относятся целлюлоза, лигнин, пентозаны, крахмал, белки и нуклеиновые кислоты, широко распространенные в растительном и животном мире, где они образуются в результате жизнедеятельности организмов.

Высокомолекулярные соединения получили свое название вследствие большой величины их молекулярного веса, отличающие их от низкомолекулярных веществ, молекулярный вес которых лишь сравнительно редко достигает нескольких сотен. В настоящее время принято относить к ВМС вещества с молекулярным весом более 5000.

Молекулы ВМС называют макромолекулами, а химию ВМС – химией макромолекул и макромолекулярной химией.

В результате многочисленных соединений, осуществленных огромной армией химиков, физиков и технологов, было установлено не только строение некоторых природных ВМС, но и найдены пути синтеза их заменителей из доступных видов сырья. Возникли новые виды промышленности, началось производство синтетического каучука, искусственных синтетических волокон, пластических масс, лаков и красок, заменителей кожи и т.д. На первых парах синтетические материалы носили характер заменителей природных материалов. В настоящее время в результате успехов в химии и физике ВМС и усовершенствования технологий их производства, благодаря принципиальной возможности сочетать в одном веществе любые желаемые свойства, синтетические ВМС постепенно проникают во все области промышленности, где они становятся совершенно незаменимыми конструкционными и антикоррозийными материалами.

Органические и неорганические ВМС

Органические ВМС являются основой живой природы входящие в состав растений, - полисахариды, лигнин, белки, пектиновые вещества –

высокомолекулярны. Ценные механические свойства древесины, хлопка, льны обусловлены значительным содержанием в них высокомолекулярного полисахарида – целлюлозы. Главной составной частью картофеля, пшеницы, ржи, овса, риса, кукурузы, ячменя являются другой высокомолекулярный полисахарид – крахмал.

Торф, бурый уголь, каменные угли представляют собой продукты геологического превращения растительных тканей, главным образом целлюлозы и лигнина, а также должны быть отнесены к высокомолекулярным соединениям.

В основе живого мира также лежат ВМС – белки, являющиеся главной составной частью почти всех веществ животного происхождения. Мышцы, соединительные ткани, мозг, кровь, кожа, волосы, шерсть, рог состоят в основном из высокомолекулярных белковых веществ.

Неорганические высокомолекулярные соединения играют такую же большую роль и так же распространены в минеральном мире, как органические ВМП в живой природе.

Основная часть земной коры состоит из окислов кремния, алюминия и других многовалентных элементов, соединенных, по-видимому, в макромолекулы.

Наиболее распространен среди этих окислов кремниевый ангидрид $[\text{SiO}_2]_n$, являющийся, бесспорно, высокомолекулярным соединением. Более 50% всей массы земного шара состоит из кремниевого ангидрида, а в наружной части земной коры содержание его достигает 60%. Наиболее распространенной модификацией кремниевого ангидрида является кварц – важнейшая составная часть большинства горных пород и песка.

Общие свойства ВМС

Для высокомолекулярных соединений характерны некоторые общие свойства, которые позволяют выделить химию высокомолекулярных соединений в самостоятельную науку.

Биополимеры высокомолекулярные природные соединения, являющиеся структурной, основой всех живых организмов и играющие определяющую роль в процессах жизнедеятельности. К биополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды; известны также смешанные биополимеры — гликопротеиды, липопротеиды, гликолипиды и др.

Биологические (генетические) функции в клетке выполняют такие биополимеры, как нуклеиновые кислоты.

Белки выполняют в клетке ряд важнейших функций. Белки-ферменты осуществляют все химические реакции обмена веществ в клетке, проводя их в необходимой последовательности и с нужной скоростью. Белки мышц, жгутиков микробов, клеточных ворсинок и др. выполняют сократительную функцию, превращая химическую энергию в механическую работу и обеспечивая подвижность организма в целом или его частей. Белки — основной материал большинства клеточных структур (в т. ч. в специальных видах тканей) всех живых организмов, оболочек вирусов и фагов.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это вещества, состоящие из больших молекул (макромолекул) с молярной массой не менее 10-15 тысяч.

Размер молекул ВМС приближается к размеру коллоидных частиц, поэтому истинные растворы ВМС по своим свойствам близки коллоидным растворам. Поэтому свойства растворов ВМС изучают в курсе коллоидной химии. Но нужно помнить, что растворы полимеров могут быть как истинными (частицы дисперсной фазы раздроблены до молекул), так и коллоидными (гетерогенными системами).

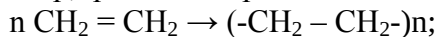
Макромолекулы ВМС состоят из многократно повторяющихся звеньев. Повторяющийся фрагмент макромолекулы называется элементарным звеном. Число

элементарных звеньев в макромолекуле называется степенью полимеризации. Вещества, из которых получают ВМС, называют мономерами, а само ВМС – полимером.

ВМС получают с помощью:

1) реакций полимеризации

например, реакция образования полиэтилена из этилена



2) реакций поликонденсации

например, реакция образования фенол-формальдегидной смолы из фенола и формальдегида



В реакциях полимеризации рост полимерной цепи осуществляется за счет разрыва двойных или тройных связей в молекуле мономера. В реакциях поликонденсации образование макромолекулы происходит за счет взаимодействия функциональных групп, при этом всегда образуются побочные продукты.

В связи с большими размерами молекул ВМС обладают особыми свойствами:

- Для ВМС характерна полимолекулярность, т.е. молекулы имеют разную длину.

- Молекулы ВМС могут иметь линейное и разветвленное строение. ВМС с пространственной структурой неспособны растворяться (вулканизированный каучук – резина). Линейные ВМС обладают эластичностью, способностью образовывать пленки и нити, набухать, давать при растворении вязкие растворы.

- Молекулы линейных полимеров обладают гибкостью. Они могут принять вытянутую форму с определенной ориентацией в пространстве и могут свертываться в клубки. Форма молекул, так же как и их величина, оказывает существенное влияние на свойства ВМ.

- ВМС нелетучи и неспособны перегоняться. При повышении температуры ВМС постепенно размягчаются (у них нет определенной температуры плавления), а температура кипения больше температуры разложения, т.е. они могут находиться только в конденсированном состоянии.

- Молекулы ВМС распадаются под действием самых незначительных количеств кислорода и других деструктирующих агентов.

Классификация высокомолекулярных соединений может проводиться по различным признакам, знание которых позволяет получить ценные сведения о структуре и основных свойств таких соединений и композиций, полученных на их основе (например, пластмасс).

Ниже приводится несколько видов классификации высокомолекулярных соединений по важнейшим характерным признакам.

I. По происхождению высокомолекулярные соединения подразделяют на:

1. Природные (натуральные или естественные). Характерными представителями таких соединений являются природные белки, натуральный каучук, шелк, шерсть и др.

- белки $[-\text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}-]n$;

- высшие полисахариды (углеводы): целлюлоза и крахмал, состоящие из остатков β - и α -глюкозы соответственно;
- каучук ($-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2$)_n.

2. Искусственные, получаемые путем химической обработки натуральных высокомолекулярных соединений. К числу таких материалов относятся: нитроцеллюлоза (используемая для получения целлулоида и этрола), ксантогенат целлюлозы (вискоза), ацетат целлюлозы.

3. Синтетические, представляющие собой продукты процессов полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных соединений. К этому наиболее важному классу высокомолекулярных соединений относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полистиролы, феноло-формальдегидные смолы, полиуретаны и многие другие соединения.

- дивиниловый, изопреновый, бутадиен-стирольный и др. каучуки;
- полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др. полимеры.
- полисилоксаны – ВМС, макромолекулы которых содержат кремний и кислород $[-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}-]$ _n.

II. По природе высокомолекулярные соединения подразделяются на:

1. Органические, в состав которых входят атомы углерода, водорода, азота, кислорода и других органоенов. Типичными представителями таких соединений являются белки, полиолефины, поливинилхлорид, феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы и т.д.

2. Неорганические, к которым можно отнести соединения на основе серы, кремния, фосфора и других неметаллов, таких как самородная сера, кварц, тальк, корунд и др.

- графит и алмаз;
- алюмосиликаты;
- одна из аллотропных модификаций серы.

3. Элементоорганические, к числу которых относятся высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты, в первую очередь атомы поливалентных металлов (цинка, магния, меди), а также кремния, фосфора и др. К таким соединениям относятся: кремнийорганические (полиорганосилоксаны), бор- и фосфорсодержащие полимеры.

III. По типу реакций получения высокомолекулярные соединения делятся на:

1. Полимеризационные, получаемые из низкомолекулярных соединений (мономеров) с помощью реакции полимеризации. Химический (элементарный) состав таких соединений одинаков с составом низкомолекулярных соединений (мономеров), из которых получено высокомолекулярное соединение, т.к. реакции полимеризации протекают без выделения побочных продуктов. Типичными представителями их являются: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.

2. Поликонденсационные, получаемые из низкомолекулярных соединений с помощью реакций поликонденсации, протекающих с выделением побочных продуктов (воды, спирта и др.). В связи с этим химический состав таких высокомолекулярных соединений отличается от состава исходных продуктов (мономеров). К поликонденсационным соединениям относятся полиамиды, полиэфиры, эпоксидные смолы, феноло-формальдегидные смолы и др.

IV. По отношению к действию повышенных температур высокомолекулярные соединения подразделяют на:

1. Термопластичные — высокомолекулярные соединения, изменения свойств которых при нагревании (выше температур плавления или размягчения) носят обратимый характер. К материалам такого типа относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамиды, поликарбонаты и др.

2. Термореактивные — высокомолекулярные соединения, переходящие при нагревании до определенных температур в неплавкое и нерастворимое состояние. К таким соединениям относятся феноло-формальдегидные, меламино-альдегидные и эпоксидные смолы.

V. В зависимости от состава основной (главной) цепи высокомолекулярные соединения делят на два больших класса:

1. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, основная цепь которых построена только из углеродных атомов. К соединениям этого класса относятся: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

2. Гетероцепные — высокомолекулярные соединения, в основной цепи которых помимо углеродных атомов содержатся атомы других элементов, чаще всего азота, кремния, кислорода, фосфора. Типичными представителями этого класса соединений являются природные белки, целлюлоза, полиамиды, полиэфиры (например, полиэтилентерефталат), мочевино-формальдегидные смолы и др.

VI. По структуре макромолекул высокомолекулярные соединения могут подразделяться на:

1. Линейные, характеризующиеся молекулами вытянутой или зигзагообразной формы без боковых ответвлений или с ответвлениями малой длины. Представителями этого класса являются: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полистирол и др.

2. Разветвленные высокомолекулярные соединения, у которых длина основной цепи соизмерима с длиной боковых ответвлений. К таким соединениям относятся ряд полиакрилатов, различные сополимеры и блок-сополимеры, крахмалы и др.

3. Пространственные (сетчатые, трехмерносшитые) высокомолекулярные соединения, представляющие собой связанные химическими связями во всех трех направлениях пространства отрезки макромолекул. Представителями этого класса соединений являются отвержденные феноло-формальдегидные, эпоксидные карбамидные смолы, сшитые (вулканизированные) каучуки (резины, эбонит) и др.

Классифицировать высокомолекулярные соединения можно и по ряду других признаков, например, по отношению к воде (гидрофильные и гидрофобные), по форме макромолекул, по пространственному расположению боковых макромолекул и т.д.

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Коллоидный раствор образуется в том случае, если полимер смешивается с нерастворителем (натуральный и синтетические латексы - полимер в воде). Если в качестве среды используется вещество, растворяющее ВМС, образуются истинные растворы.

В отличие от растворов коллоидов растворы ВМС:

1. не имеют поверхности раздела фаз, то есть являются однородными;
2. термодинамически более стойкие, благодаря наличию сольватных оболочек, тогда как стойкость коллоидных растворов обусловлена наличием двойного электрического слоя на частицах;
3. образуются спонтанно;

4. частицы ВМС предрасположены к набуханию;
5. имеют высокую вязкость, вследствие взаимодействия между собственными молекулами и молекулами растворителя;

Растворение ВМС с линейными молекулами сопровождается *набуханием*. *Набухание – это первая стадия растворения полимера, заключающаяся в поглощении растворителя без потери однородности системы. При набухании ВМС значительно увеличивается его масса и объем (в 10-15 раз), изменяются механические свойства.* Причиной набухания является то, что при растворении происходит не только диффузия молекул растворяемого вещества в растворитель, но и проникновение молекул растворителя в пространство между макромолекулами. Размеры молекул растворителя значительно меньше, подвижность их больше, скорость диффузии в пространство между макромолекулами больше. Поэтому в начальный момент растворения происходит набухание полимера. Затем, в результате ослабления связи между макромолекулами начинается интенсивный переход их в объем растворителя. Таким образом, набухание можно рассматривать как специфическое проявление замедленной кинетики смешения двух жидких фаз. Набухание характеризуется *степенью набухания*:

$$\alpha = \frac{\omega - \omega_0}{\omega},$$

где ω – масса полимера.

Чем меньше молекулярная масса полимера, тем меньше степень набухания. Полимеры со сферическими молекулами практически не набухают. Легче всего набухают и растворяются полимеры в вязкотекучем и высокоэластичном состоянии, значительно труднее полимеры в стеклообразном состоянии. Наиболее трудно растворимы кристаллические полимеры. Набухание не всегда заканчивается растворением. Причиной является ограниченная растворимость данного полимера в данном растворителе. Вследствие этого в конце процесса в системе образуется две фазы – насыщенный раствор ВМС в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень).

Различают два типа набухания:

- *неограниченное набухание*, которое заканчивается полным растворением полимера и образованием молекулярного раствора. Так набухают большинство белков и полисахаридов, как, например, желатин, гиалуроновая кислота, пектины и т.д.

- *ограниченное набухание* идет до определенного момента и прекращается образованием студней и гелей, которые содержат пространственную сетку из цепей полимера, заполненную молекулами растворителя. Ограниченно набухают в воде большинство ионообменных смол, каучук в бензоле и т.д.

В результате проникновения молекул растворителя в пространство между макромолекулами полимера компактность системы увеличивается, а ее объем уменьшается. Явление уменьшения общего объема системы при набухании называется *контракцией*.

Набухание ВМС в закрытом сосуде приводит к значительному увеличению давления (например, при набухании древесины в воде может развиваться давление в десятки атмосфер) и сопровождается значительным выделением тепла.

Вязкость растворов ВМС. Уравнение Штаудингера

Истинные растворы ВМС по своим свойствам резко отличаются от растворов низкомолекулярных соединений:

- 1) Осмотическое давление растворов ВМС не подчиняется закону Вант-Гоффа.

Обычно экспериментально определенное значение осмотического давления растворов ВМС значительно выше значения, рассчитанного по уравнению Вант-Гоффа. Объясняется это тем, что макромолекула благодаря своей гибкости ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул. При повышении концентрации возрастает число сегментов макромолекулы, которые ведут себя независимо друг от друга. Для вычисления осмотического давления растворов ВМС предложено следующее уравнение:

$$p = \frac{c}{M} RT + bc^2,$$

где b – константа, зависящая от природы растворителя.

2) Скорость диффузии макромолекул полимера невелика, она сопоставима со скоростью диффузии типичных коллоидных частиц. Для расчета коэффициента диффузии ВМС применимо уравнение Эйнштейна.

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{B},$$

где B – коэффициент трения диффундирующих частиц данной формы.

Для сферических частиц $B = 6\pi\eta r$.

Однако макромолекулы ВМС редко имеют форму, близкую к сферической.

3) Растворы ВМС способны рассеивать свет, хотя и в меньшей степени, чем типичные коллоидные системы. Однако цепные молекулы полимеров обычно не могут быть обнаружены в ультрамикроскоп. Это связано с тем, что макромолекулы соизмеримы с коллоидными частицами только по длине, а в других направлениях соответствуют размерам обычных молекул.

4) Растворы ВМС обладают высокой вязкостью. Только очень разбавленные растворы подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Штаудингер установил эмпирическую зависимость между удельной вязкостью раствора ($\eta_{уд}$), молярной массой растворенного полимера (M) и концентрацией полимера в растворе (c):

$$\eta_{уд} = K M c,$$

где K – постоянная. (уравнение Штаудингера)

Удельная вязкость – приращение вязкости при добавлении полимера в растворитель, отнесенное к вязкости чистого растворителя.

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{р-ра} - \eta_{р-ля}}{\eta_{р-ля}}$$

Кроме понятия «удельная вязкость» часто пользуются понятием «приведенная вязкость» - $\eta_{уд}/c$. Удельная вязкость прямо пропорциональна молярной массе полимера.

Уравнение Штаудингера оказалось неточным. Позднее были предложены другие зависимости. Широкое распространение получило эмпирическое уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^a,$$

где K , a – постоянные, характеризующий систему полимер – растворитель, а $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора.

Значение характеристической вязкости получают экстраполяцией зависимости $\eta_{уд}/c$ от концентрации к нулевой концентрации.

5) Растворы ВМС являются истинными растворами, агрегативно устойчивыми системами. Однако при добавлении электролитов наблюдается выделение высокомолекулярных соединений из раствора. Это явление не следует отождествлять с коагуляцией, т.к.

1) оно наблюдается при добавлении больших количеств электролита,

2) не подчиняется правилу Шульце-Гарди.

3) является полностью обратимым процессом (после удаления электролита полимер вновь растворяется). Описанный процесс называется высаливанием.

Механизм процессов коагуляции и высаливания разный. Коагуляция происходит за счет сжатия двойного электрического слоя на поверхности коллоидной частицы и исчезновения ее заряда; высаливание – результат уменьшения растворимости ВМС в концентрированном растворе электролита.

6) Для растворов ВМС характерно явление коарцевации. Коарцевация – это разделение системы на две фазы, из которых одна представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в ВМС, при изменении температуры или рН или при введении низкомолекулярных веществ.

7) Для растворов ВМС характерно явление спонтанного, самопроизвольного изменения вязкости при длительном хранении растворов. Это явление носит название старение раствора. Старение происходит либо в результате деструкции макромолекул полимера, либо в результате связывания макромолекул. Старение происходит под влиянием кислорода и некоторых других примесей.

8) При увеличении концентрации растворов ВМС, изменения температуры или при добавлении электролита возможно образование пространственной сетки, приводящей к образования студня.

Наиболее интересными особенностями студней являются их механические свойства, в частности, эластичность. Студень способен противостоять течению вплоть до какого-то определенного значения напряжения сдвига, т.е. ведет себя при сдвиговых усилиях ниже этого критического значения, как эластичное твердое тело. Величина критического напряжения сдвига зависит от химической природы полимера и его концентрации. Застудневший раствор может претерпевать синерезис и проявлять тиксотропные свойства. К своеобразным свойствам студней можно отнести их «память» к тому, как они были получены.

Сравнение свойств растворов ВМС со свойствами растворов низкомолекулярных соединений и свойствами коллоидных систем показывает, что растворы ВМС ближе к коллоидным растворам. Однако ВМС образуют гомогенные истинные растворы, обладающие агрегативной устойчивостью. Образование растворов ВМС не требует затрат энергии, оно протекает самопроизвольно и часто с выделением тепла. Образование растворов ВМС не требует наличия стабилизатора. При определенных условиях растворы ВМС могут существовать сколь угодно долго, они находятся в термодинамическом равновесии и являются обратимыми системами.

Лабораторная работа № 8

Реактивы и оборудование:

1. Штатив с пробирками.
2. Технохимические весы.
3. Воронки 3 шт.
4. Колбы 6 шт.

5. Колбы с пробирками, стеклянная трубка длиной около 10 см и внутренним диаметром 5-6 см, пипетка на 50 см, пипетка на 10 см.
6. Мерная пробирка.
7. Бюретки.
8. 0,05%-ный раствор азотнокислого свинца.
9. Фильтрованная бумага.
10. Раствор йодистого калия, водный и спиртовой растворы фуксина одинаковой концентрации.
11. Тонко измельченный древесный уголь.
12. Желатин.
13. Миллиметровая бумага или линейка.
14. Дистиллированная вода.
15. Водные растворы: 1,0 моль/л Na_2SO_4 ; 1,0 моль/л KI ; 0,005 моль/л и 0,5 моль/л FeCl_3 .

Опыт 1. *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 2. *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:

Опыт 3. *Изучение влияния электролитов на величину набухания ВМС*

В три сухие пронумерованные пробирки поместить примерно одинаковое количество желатина (0,5 мл по высоте пробирки). С помощью полоски миллиметровой бумаги измерить высоту слоя сухого желатина до набухания (h_0); результаты записать в таблицу. Пробирки примерно до середины заполнить из бюреток: 1 – дистиллированной водой, 2 – раствором сульфата натрия концентрацией 1,0 моль/л, 3 – раствором иодида натрия концентрацией 1,0 моль/л. Через 1-2 мин. После заполнения пробирок содержимое их осторожно перемешать стеклянной палочкой. Примерно через 20 мин. Измерить высоту слоя набухшего желатина (h). Рассчитать степень набухания желатина в воде и растворах электролитов. Результаты измерений записать в таблицу:

Пробирка	Среда, в которой проводилось набухание	Высота слоя сухого желатина h_0 , мм	Высота слоя набухшего желатина h , мм	Степень набухания
1	Дистиллированная вода			
2	Раствор Na_2SO_4			
3	Раствор NaI			

Вывод:

Опыт 4. Определение изоэлектрической точки желатина.

В шесть сухих пробирок поместить примерно одинаковое количество желатина (0,5 мл по высоте пробирки); с помощью полоски миллиметровой бумаги измерить высоту сухого желатина в каждой пробирке (h_0) и результаты измерений записать в таблицу. В каждую из пробирок осторожно налить из бюреток по 7 мл растворов с различными значениями pH. Содержимое перемешать, а через 20 мин. осадить всплывшие частицы желатина и измерить высоту слоя набухшего желатина (h); результаты измерений записать в таблицу:

пробирка	pH раствора	h , мм	h_0 , мм	Δh , мм
1	1-2			
2	6-7			
3	12-13			

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. Как поверхностная активность вещества зависит от его молярной массы в пределах гомологического ряда?
7. Дайте формулировку правила Дюкло - Траубе.
8. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
9. Уравнение Фрейндлиха.
10. Правило Шилова.
11. Классификации высокомолекулярных соединений.
12. Органические и неорганические ВМС.
13. Способы получения ВМС.
14. Чем объясняется влияние электролитов на величину набухания?
15. Вязкость растворов ВМС. Чем объясняется аномальная вязкость растворов ВМС?
16. Уравнение Штаудингера.
17. Определение молекулярной массы полимеров.

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. Выберите правильную формулу для расчёта объёмной степени набухания:

а) $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$

б) $\alpha = \frac{V_0 - V}{V}$

в) $\alpha = \frac{V}{V_0}$

г) $\alpha = \frac{V_0}{V - V_0}$

д) $\alpha = \frac{V_0}{V}$

7. Как называется явление уменьшения общего объёма системы при набухании ВМВ?

- а) застудневание
- б) тиксотропия
- в) контракция
- г) солюбилизация
- д) коацервация

8. Укажите свойство, отличающее растворы ВМВ от коллоидных растворов:

- а) способность к коацервации
- б) способность к диализу
- в) малая скорость диффузии
- г) малое осмотическое давление
- д) опалесценция

9. Выберите уравнение Штаудингера для вязкости растворов полимеров:

- а) $\eta_{\text{уд}} = KMC$
- б) $\eta_{\text{уд}} = KM$

- в) $\eta_{уд} = KM^\alpha$
- г) $\eta_{уд} = MC$
- д) $\eta_{уд} = KC$

10. Как называются структурированные гомогенные системы, состоящие из полимера и растворителя?

- а) коагуляты
- б) желатинированные эмульсии
- в) студни
- г) солюбилизаты
- д) гели

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.

Занятие № 9-10

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Цель занятия: Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализа для данного больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке, других жидкостях и тканях организма. Поэтому медицинским работникам надо знать основные принципы и методы аналитической химии. Изучить теоретические основы метода. Научиться находить эквиваленты окислителя и восстановителя. Закрепить навыки приготовления растворов точно известной концентрации. Научиться титровать растворы, не применяя индикаторы для определения точки эквивалентности.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки титриметрического метода анализа.
- г) Физико-химические методы анализа.

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа.
- б) Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- в) Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- г) Взвешивать на технохимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.
- д) Устанавливать нормальность и титр раствора KMnO_4 по раствору оксалата натрия.

Теоретическая часть

Количественный анализ предназначен для определения количественных соотношений составных частей исследуемого вещества. Количественный анализ дает возможность установить количественный элементный или молекулярный состав анализируемого вещества или содержание отдельных его компонентов.

Количественный анализ – совокупность химических, физических и физико-химических методов исследования, позволяющих с требуемой точностью определить в образце анализируемого вещества количественное содержание отдельных составных частей или концентрацию их в растворе, а также устанавливать содержание примесей в исследуемом техническом объекте.

Основоположником современного количественного анализа является М.В. Ломоносов, положивший начало систематическому применению весов при химических исследованиях. В 1756 г. М.В. Ломоносов экспериментальным путем доказал сформулированный им еще ранее (1748 г.) закон сохранения массы вещества, являющийся основой количественного анализа.

Все методы количественного анализа в зависимости от характера экспериментальной техники, применяемой для конечного определения составных частей анализируемого вещества или смеси веществ, делятся на три группы: *химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа.*

К **химическим методам анализа** относятся:

1. Гравиметрический (весовой) анализ – основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде осадка точно известного постоянного состава, в котором содержится определяемое соединение или ион. Например, определение HCl по количеству выделившегося осадка AgCl относится к гравиметрическому методу анализа. Массу получаемого осадка определяют при помощи аналитических весов.

Гравиметрический метод включает операции – взвешивание, осаждение, фильтрование, промывание осадка, высушивание, повторное взвешивание.

Длительность операций от 2 до 24 часов. Точность – 0,01-0,005%

2. Титриметрический (объемный) анализ – основан на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным количеством определяемого вещества. Например, определение содержания HCl в хлористоводородной кислоте по объему раствора AgNO_3 точно известной концентрации, пошедшему на реакцию образования AgCl , относится к объемному методу анализа.

Длительность – от нескольких минут до 1 часа. Точность – 0,1-0,05%.

Недостатки химических методов анализа:

1. Недостаточно чувствительны для определения некоторых примесей в исследуемых материалах.

2. Гравиметрические определения слишком длительны, а титриметрические имеют ограниченную область применения.

3. Сравнительно малая их чувствительность, несмотря на относительно большую точность определений.

Методы количественного анализа, позволяющие определить состав анализируемого вещества, не прибегая к использованию химических реакций, называют **физическими методами анализа**. При использовании физических методов для определения состава анализируемого вещества оказывается достаточным измерить показатели каких-либо физических свойств, например коэффициент лучепреломления, электро- или теплопроводность, разность потенциалов электродов и т.п. Так, определив плотность раствора кислоты или щелочи, можно найти по соответствующим справочным таблицам процентное содержание их в данном растворе.

Методы анализа, основанные на наблюдении изменений физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций, называют **физико-химическими методами**. Для количественного анализа вещества можно использовать также химические реакции, протекание которых сопровождается изменением физических свойств анализируемого раствора, например изменением его цвета, интенсивности окраски, электропроводности и т.п. Измеряя электропроводность какого-либо электролита, изменяющуюся в результате взаимодействия его с другим веществом, можно определить количество этого вещества в растворе. Например, электропроводность баритовой воды изменяется в процессе поглощения ею двуокиси углерода. На этом основан метод определения CO_2 .

Физические и физико-химические методы анализа отличаются большой чувствительностью и быстротой выполнения аналитических определений.

Титриметрический (объемный) анализ

Титриметрическим методом анализа называют метод количественного анализа, основанный на измерении количества реагента, требующегося для завершения реакции с данным количеством определяемого вещества.

Основоположителем титриметрического анализа является французский ученый Ж.Л. Гей-Люссак.

В титриметрическом анализе используют так называемые **титрованные** (или стандартные) **растворы**, концентрация, или, иначе говоря, титр которых точно известен. Эти растворы именуют **титрантами**.

Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора. Единица измерения титра г/см^3 (или г/мл).

Процесс постепенного приливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества называют **титрованием**.

При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. точно отвечающее уравнению реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции, или, как говорят, определить **точку эквивалентности**. Обычно ее устанавливают по изменению окраски индикатора (индикаторный способ), но иногда прибегают к измерению электрической проводимости или других свойств раствора (физико-химические способы).

Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа. Предположим, что определяют содержание гидроксида натрия в растворе. Для этого отмеривают в коническую колбу точный объем анализируемого раствора и приливают к нему из бюретки титрант – титрованный раствор хлороводородной кислоты. По бюретке определяем объем раствора, умножаем его на титр, получаем израсходованное на реакцию количество реагента в граммах. А по уравнению между веществами определяем количество вещества в исследуемом растворе.

Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

1. Вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрических отношениях);
2. Реакции между определяемым веществом и стандартным (титрованным) раствором реактива должны протекать быстро и практически до конца;
3. Посторонние вещества, присутствующие в исследуемом продукте и переходящие вместе с основным определяемым компонентом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества;
4. Точка эквивалентности должна фиксироваться тем или иным способом резко и точно;
5. Реакции должны по возможности протекать при комнатной температуре;
6. Титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, искажающими результаты анализа.

Под *стандартизацией раствора* титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$. Высокая точность, с которой определятся концентрация титранта, является обязательным условием, обеспечивающим необходимую точность титриметрического определения.

Первичные стандарты. Химические соединения высокой степени чистоты, которые используются в качестве эталона, называются первичными стандартами. Правильность результатов титриметрического анализа существенно зависит от первичного стандарта, применяемого для установления (прямого или косвенного) концентрации стандартного раствора. Вещества, которые могут рассматриваться как хорошие первичные стандарты, должны удовлетворять ряду требований:

1. Они должны иметь самую высокую степень чистоты, и, более того, должны существовать доступные и надежные методы подтверждающие их чистоту.
2. Быть устойчивыми, т.е. не подвергаться воздействию компонентов атмосферы.
3. Не содержать гидратную воду. Гигроскопическое или склонное к выветриванию вещество трудно высушить и взвесить.

4. Иметь достаточно высокую эквивалентную массу, поскольку при увеличении массы относительная ошибка взвешивания уменьшается, высокая эквивалентная масса способствует уменьшению ошибок взвешивания.

Лишь немногие вещества удовлетворяют данным требованиям, поэтому число веществ, пригодных в качестве первичных стандартов, ограничено.

В некоторых случаях вместо первичных стандартов приходится использовать менее чистые вещества. Степень чистоты такого *вторичного стандарта* должна быть установлена путем тщательного анализа.

Раствор титранта (раствор реагента, который используют для титрования раствора определяемого вещества) готовят используя следующие методы:

- метод стандартных веществ;
- метод фиксаналов;
- метод отдельных навесок;
- метод пипетирования.

Метод стандартных веществ. Для приготовления титранта на аналитических весах берут навеску стандартного вещества, переносят в мерную колбу, растворяют в воде или в другом растворителе и затем раствор разбавляют до метки. Концентрация полученного раствора вычисляется:

$$c = n/V, \text{ где } n = m/M_r, \text{ отсюда } c = m/M_r V,$$

c – концентрация титранта, n – количество молей, V – объем раствора, m – масса вещества, M_r – молекулярная масса вещества.

Метод фиксаналов. Для приготовления раствора титранта используют фиксаналы.

Метод отдельных навесок. На аналитических весах берут 2-3 навески подходящего стандартного вещества, каждую навеску растворяют в небольшом количестве воды и полученные растворы титруют стандартизируемым раствором. По массам навесок и израсходованным объемам титранта вычисляют его концентрацию, потом арифметическое среднее всех найденных значений концентрации.

Метод пипетирования. Пипеткой отбирают определенный объем раствора стандартного вещества, концентрация которого известна, переносят в колбу и титруют стандартизируемым раствором. Вместо стандартного раствора можно применять также раствор, который до этого был стандартизирован. Затем находят среднее арифметическое израсходованного объема стандартизируемого раствора. По значению объема вычисляют концентрацию стандартизируемого раствора.

Важной характеристикой титриметрических методов являются кривые титрования. Они показывают графическую зависимость логарифма концентрации участника реакции, протекающей при титровании, или какого-то свойства раствора от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакции кислотно-основного взаимодействия кривые титрования строят в координатах pH-объем титрования.

По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяют на три группы:

1. Метод кислотно-основного титрования (или нейтрализации)
2. Методы осадительного и комплексометрического титрования
3. Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-методы).

В зависимости от применяемого титрованного раствора различают редоксометрические методы:

перманганатометрия (титрантом этого метода является перманганат калия, играющий в реакциях роль окислителя);

иодометрия (метод основан на том, что свободный йод ведет себя в реакциях как окислитель, а ион I^- – как восстановитель);

дихроматометрия (в основе лежат процессы окисления веществ титрованным раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$);

броматометрия (использует в качестве окислителя бромат калия $KBrO_3$).

Способы выражения концентраций растворов

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

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

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

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л.}$$

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

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}, \text{ моль/кг.}$$

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

$$C_n = \frac{n_{\text{Э}}}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Эквивалент элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

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

Масса вещества в граммах, численно равная его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом и обозначается г-экв.

Грамм-эквивалент кислот определяется количеством ионов водорода H^+ , которые принимают участие в данной реакции

$$\text{Э}_{\text{к-ты}} = \frac{M}{\text{основность}}; \quad \text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49; 1 \text{ г-экв} = 49 \text{ г.}$$

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

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

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

$$\text{Э}_{\text{соли}} = \frac{M}{\text{вал-ть Me} \times \text{число атомов Me}}; \quad \text{Э}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57.$$

Г-экв не постоянное число, зависит от реакции, в которой участвует вещество.

Переход от нормальности к титру:

$$T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000}; \quad T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – навеска растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл;

Э – эквивалентная масса растворенного вещества.

N – концентрация раствора, выраженная в единицах нормальности, г-экв/л;
 T – титр раствора, г/мл.

Нормальность раствора N показывает, сколько грамм-эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора.

При определении концентрации раствора вычисления производят, исходя из положения, что в точке эквивалентности произведения объемов (в мл) реагирующих растворов на их нормальности равны:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2.$$

Другими словами, в точке эквивалентности объемы прореагировавших растворов реактива и определяемого вещества обратно пропорциональны их нормальностям:

$$\frac{N_1}{V_2} = \frac{N_2}{V_1}.$$

Это правило называют правилом пропорциональности.

Измерительная посуда

Мерные цилиндры – используют, когда точность не имеет большого значения.

Мерные колбы – для приготовления растворов определенной концентрации.

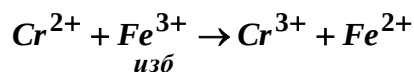
Пипетки – используют для отбирания точного объема жидкости.

Бюретка – для титрования и точного отмеривания объема израсходованного реактива.

По способу титрования различают:

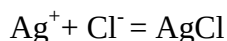
1. Метод *прямого титрования* – определяемый ион титруют раствором реагента или наоборот. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой.

2. Метод *замещения* – когда трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивым веществом. В этом методе к определенному веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором. Например, если хотим определить Cr^{2+} :

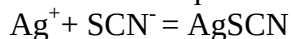


Fe^{2+} оттитровываем окислителями, его содержание эквивалентно Cr^{2+} , определяем исходное содержание Cr^{2+} .

3. Метод *обратного титрования* (титрование *по остатку*) – применяют, когда мала скорость прямой реакции, отсутствует подходящий индикатор или при прямом титровании возможны потери определяемого вещества, например, вследствие его летучести. В методах *обратного титрования* используется два титрованных рабочих раствора – основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором. Например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:



Не вступившее в реакцию избыточное количество нитрата серебра оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора):



Содержание хлорида легко рассчитать, т.к. известно общее количество вещества (моль) серебра, введенное в раствор, и количество нитрата серебра, не вступившее в реакцию с хлоридом.

МЕТОД КИСЛОТНО - ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)

Цель занятия: Изучить теоретические основы метода. Научиться титровать растворы, не применяя индикаторы для определения точки эквивалентности.

Студент должен знать:

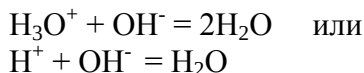
- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки протолитометрического метода анализа.
- г) Индикаторы метода протолитометрии и на чем основано их действие.
- д) Определение кривых титрования и скачка титрования.

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа и разделения веществ.
- б) Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- в) Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- г) Взвешивать на технохимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.
- д) Устанавливать нормальность и титр раствора HCl по стандартному раствору гидроксида натрия.
- е) Применять практически данный метод анализа.

Теоретическая часть

Метод основан на применении реакции нейтрализации. Основное уравнение в водных растворах:



Методы нейтрализации позволяют количественно определять кислоты (с помощью стандартных растворов щелочей), основания (с помощью стандартных растворов кислот) и другие вещества, реагирующие с кислотами и щелочами в водных растворах, например, соли аммония NH_4^+ , реагирующие со щелочами, карбонаты, реагирующие с кислотами и т. д. По этому методу можно, пользуясь титрованным (стандартным) раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (алкалиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты (ацидиметрия).

В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот и щелочей (HCl, H_2SO_4 , KOH, NaOH). Метод нейтрализации используется для анализа кислотности биологических жидкостей — кислотности мочи, желудочного сока, а также для определения кислотности молока, хлеба, мяса, муки и др. пищевых продуктов.

Индикаторы в методе нейтрализации

Как известно, реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например переменной окраски раствора. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится прибавлять к титруемому раствору какой-либо подходящий индикатор.

Индикаторы – это вещества, изменяющие цвет, люминисценцию (свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии) или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Индикаторами в методе кислотно-основного титрования служат вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины рН. Поэтому эти вещества называют кислотно-основными индикаторами. Окраска каждого из них изменяется внутри определенного узкого интервала значений рН, причем этот интервал не зависит от природы реагирующих между собой кислоты и основания.

К индикаторам предъявляются следующие требования:

1. Окраска индикатора при близких значениях рН должна явно отличаться.
2. Изменение цвета индикатора должно происходить резко в небольшом интервале значений рН.
3. Окраска индикатора должна быть возможно более интенсивной.
4. Количество щелочи или кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть настолько мало, чтобы не искажались результаты титрования.
5. Изменение окраски индикатора должно быть вполне обратимым процессом.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для получения правильных результатов все операции в титриметрическом анализе необходимо выполнять очень тщательно. Приступая к работе, следует убедиться в чистоте рабочего места, наличии всей необходимой посуды и ее пригодности к работе, внимательно ознакомиться с методикой анализа, произвести расчеты и приготовить лабораторный журнал для записи результатов.

Наполнение бюретки рабочим раствором. Бюретку ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем раствором, которым предполагается ее заполнять. Для ополаскивания раствор наливают в бюретку на 1/3 высоты и сливают через носик. После этого рабочий раствор наливают немного выше нулевого деления. Пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик вверх и нажимая при этом на шарик в шланге. Вынимают воронку и уровень раствора устанавливают на нулевом делении. Нажимая на шарик, медленно выпускают раствор из бюретки до тех пор, пока нижний край мениска раствора не окажется на уровне нулевого деления. Отсчет делений производят так, чтобы глаз наблюдателя и мениск находились на одной горизонтальной линии. Установив нулевой уровень, нужно снять каплю жидкости с носика бюретки, поднеся к нему горлышко стеклянной колбы.

Для выполнения каждого титрования бюретку наполняют до нулевого деления. Начиная титрование каждый раз с «0», уменьшают ошибку, связанную с возможным непостоянством диаметра бюретки. Отсчет показаний бюретки следует производить с точностью 0,5 от наименьшего деления.

Отмеривание растворов пипетками. Один из растворов при титровании (чаще анализируемый раствор) отмеривают пипеткой. Ее опускают в склянку с раствором почти до дна и в первый раз набирают раствор для ополаскивания пипетки. Перенеся эту порцию раствора в сливную склянку, набирают раствор снова немного выше метки. Верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем. Ослабляя нажим пальца, дают избытку раствора вытекать по каплям, чтобы мениск

установился точно на уровне метки. Снимают каплю раствора с носика пипетки, коснувшись им горлышка склянки. Осторожно, следя за тем, чтобы раствор не капал, подносят пипетку к колбе, в которую нужно перенести заданный объем раствора. Открывают верхний конец пипетки, чтобы раствор свободно переливался в колбу. Следят за уменьшением уровня раствора в пипетке и в нужный момент, когда из пипетки в колбу перелился требуемый объем раствора, вновь зажимают пипетку сверху указательным пальцем.

Проведение титрования. Коническую колбу с раствором, приготовленным для титрования, помещают на листе белой бумаги под носиком бюретки. Кончик носика должен находиться на уровне горлышка колбы. Оттягивая большим и указательным пальцем левой руки резиновый шланг от шарика бюретки, добавляют титрант в колбу небольшими порциями. Проводя титрование, нельзя сжимать шланг ниже шарика бюретки, так как после этого в носик попадает воздух. Одновременно с добавлением титранта правой рукой осторожно встряхивают колбу для быстрого перемешивания растворов. Вблизи точки эквивалентности раствор в месте попадания капли титранта на короткое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося конца титрования. Титрант начинают добавлять по одной капле, каждый раз полностью перемешивая растворы. Как только произошло стойкое изменение окраски титруемого раствора, титрование прекращают и записывают показание бюретки. Первое титрование служит для ориентировочного установления объема и его результат при расчетах не используют. Затем проводят титрование еще не менее четырех раз. При этом каждый раз отмеривают из бюретки объем раствора, лишь немного меньший результата первого титрования. После этого точно дотитровывают раствор по каплям.

Лабораторная работа № 9

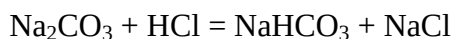
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТА НАТРИЯ И ВРЕМЕННОЙ (КАРБОНАТНОЙ) ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы: освоить технику титрования с визуальной индикацией точки эквивалентности при помощи различных индикаторов. Закрепить навыки титриметрического определения веществ на примере анализа раствора карбоната натрия.

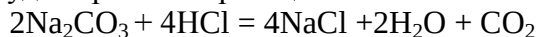
Сущность работы

Определение основано на титровании карбоната натрия соляной кислотой с двумя индикаторами - фенолфталеином и метиловым-оранжевым.

При титровании раствора, содержащего карбонат натрия, хлороводородной кислотой в присутствии фенолфталеина происходит реакция:

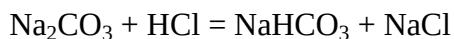


Обесцвечивание фенолфталеина указывает на то, что реакция полностью завершилась и вместо исходных веществ в растворе имеются NaCl и NaHCO₃ и если титрование продолжать, то будет протекать реакция



При титровании раствора, содержащего карбонат натрия, хлороводородной кислотой при добавлении метилового оранжевого он окрашивается в желтый цвет,

поскольку бесцветный раствор, образующийся при титровании NaHCO_3 имеет слабощелочную реакцию.



Изменение желтой окраски на оранжевую свидетельствует том, что реакция полностью свершилась.

Материалы и оборудование:

1. Бюретка емкостью 25 мл
2. Набор пипеток вместимостью 10 – 20 мл
3. Мерная колба вместимостью 100 мл
4. Мерные цилиндры вместимостью 10 и 200 мл
5. Конические колбы для титрования вместимостью 250 мл
6. Воронка
7. Стандартный раствор щелочи NaOH 0,1н (фиксанал)
8. Водный раствор карбоната натрия с определённым титром
9. Вода дистиллированная
10. Метиловый оранжевый 0,1 %-ный водный раствор
11. Фенолфталеин 0,1 %-ный раствор.

Опыт 1. Стандартизация рабочего раствора соляной кислоты.

Ход работы

Из концентрированного раствора HCl готовят приблизительно 0,1н. раствор объемом 100 мл, измеряя плотность раствора HCl ареометром в цилиндре вместимостью 200 мл и по справочнику находят массовую долю HCl . Бюретку наполняют раствором соляной кислоты, заполняют носик и устанавливают уровень жидкости на нуле. В колбу для титрования с помощью пипетки отмеривают 10,00 мл 0,1н. раствора NaOH , приливают 1-2 капли индикатора метиловый оранжевый и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Записывают объем израсходованной кислоты. Первое результатов (титрование можно считать удовлетворительным, если последующее титрование отличается от предыдущего не более, чем на 0,1 мл).

Примечание: Перед каждым титрованием выливают оттитрованный раствор, ополаскивают колбочку дистиллированной водой и вновь заполняют бюретку раствором HCl .

Из полученных данных отсчётов объёмов HCl в точке эквивалентности находят среднее арифметическое

$$\begin{aligned} V_1 &= \\ V_2 &= \\ V_3 &= \\ \hline V_{\text{ср}} &= \end{aligned}$$

Затем рассчитываем нормальность и титр раствора HCl по формулам:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}},$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Определение содержания карбоната натрия.

Ход работы

Титрование с индикатором *метиловый оранжевый*. Исследуемый раствор Na_2CO_3 переносят в колбу для титрования, приливают 1-2 капли индикатора и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую, отмечают объем HCl , затраченный на титрование.

Титрование с индикатором *фенолфталеин*. Исследуемый раствор Na_2CO_3 переносят в колбу для титрования, приливают 4-5 капель индикатора и титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания, отмечают объем HCl , затраченный на титрование. Для каждого титрования вычисляют массу Na_2CO_3 (г) в анализируемом объеме, учитывая молярную массу эквивалента Na_2CO_3 по формуле

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = N_{\text{HCl}} \cdot V_{(\text{HCl})} \cdot M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 3. Определение временной (карбонатной) жесткости воды

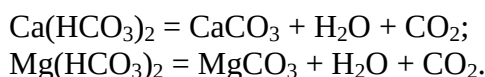
Цель работы: определить карбонатную жесткость воды методом кислотно-основного титрования.

Материалы и оборудование:

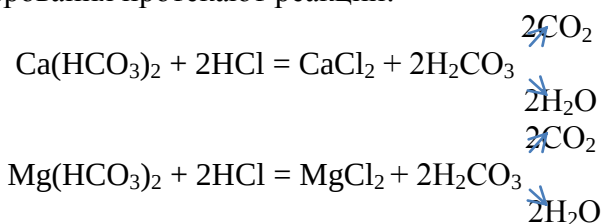
1. Бюретка емкостью 25,00 мл
2. Пипетка емкостью 50,00 мл
3. Колба для титрования
4. Воронка
5. Стандартный раствор соляной кислоты 0,1 М
6. Анализируемый раствор
7. Метиловый оранжевый.

Сущность работы

Жесткость воды обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния. Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов. При кипячении они разлагаются:



При этом жесткость воды устраняется или уменьшается, поэтому карбонатную жесткость называют устранимой. Жесткость воды выражают молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{экв}} = 1/2$) в ммоль/дм³. Карбонатную жесткость определяют титрованием воды стандартным раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым. В результате титрования протекают реакции:



В точке эквивалентности образуется слабая угольная кислота, pH раствора равен 3,85. Титрование проводят с индикатором метиловым оранжевым.

Ход работы

В колбу для титрования отбирают пипеткой 50,00 мл анализируемой воды. Прибавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора от желтой в розовую. Титрование проводят со «свидетелем». Повторяют анализ несколько раз, полученные результаты записывают в

таблицу и рассчитывают среднее значение объема соляной кислоты, пошедшего на титрование. Расчет карбонатной жесткости воды проводят по формуле:

$$H, \text{ ммоль/дм}^3 = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000,$$

где $V(\text{H}_2\text{O})$ - объем воды, взятый на титрование.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Какой метод анализа называют методом нейтрализации? Какие вещества можно определять данным методом?
2. Что такое индикаторы? Какие индикаторы используют в методе нейтрализации.
3. Перечислить требования, предъявляемые к индикаторам.
4. Что называется одноцветными и двуцветными индикаторами? Привести их примеры.
5. Что называется зоной перемены окраски индикатора и показателем титрования?
6. Дать определения кривых титрования и скачка титрования.
7. Как зависит скачок титрования от концентрации и температуры титруемого и стандартного растворов?
8. Почему титрованные растворы кислот и щелочей нельзя приготовить по точно взятой навеске? (Подтвердить уравнениями реакций).
9. На чем основано применение буры для установки титра раствора кислоты?
10. Описать ионную теорию индикаторов Оствальда.
11. Особенности кривой титрования слабого основания сильной кислотой.
12. Написать суммарное уравнение титрования кислоты при помощи буры.
13. Что такое жесткость воды? В каких единицах она измеряется?

14. Дайте определение общей, временной и постоянной жесткости. Приведите основные формулы для вычислений результатов определений жесткости методами кислотно-основного титрования.

15. Какими способами проводят умягчение воды? Для чего это делается?

Задачи:

1. Вычислите массу уксусной кислоты, находившейся в растворе, если известно, что на титрование было затрачено 20,50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией, равной 0,1145 моль/л. (0,140 г)

2. Сколько граммов соляной кислоты содержится в 500 мл раствора ее, если на титрование 10 мл такого раствора расходуется 1,2 мл раствора 0,11М раствора гидроксида калия? (0,2409 г)

3. На титрование 10 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равной 0,02 моль/л израсходовано 12,6 мл раствора перманганата калия в сильноокислой среде. Вычислите молярную концентрацию эквивалента в растворе. (0,15 моль/л).

4. Для смазывания десен приготовлен раствор из 5 мл пергидроля (30% H_2O_2) и 15 мл дистиллированной воды. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в полученном растворе ($\rho_{\text{раствора}} = 1 \text{ г/мл}$). (7,5 %)

5. Из 100,0 мл исходного анализируемого раствора, содержащего соль цинка, отобрали аликвоту 25,00 мл, подкислили ее серной кислотой, прибавили небольшое количество индикатора дифениламина, калия феррицианида $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и медленно, при перемешивании оттитровали катионы цинка стандартным раствором калия ферроцианида $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с молярной концентрацией 0,0518 моль/л до перехода окраски из фиолетовой в салатовую. На титрование израсходовано 15,45 мл раствора титранта. Вычислите молярную концентрацию, титр исходного анализируемого раствора. (0,03 М)

6. Вычислить навеску буры для приготовления 0,5л титрованного раствора с $C_{\text{H}} = 0,1 \text{ моль/л}$. (4,55г)

7. Вычислить C_{H} раствора фосфатной кислоты, если в 1,5л его содержится 7,5 г кислоты. (0,15моль/л)

8. Вычислить молярную концентрацию соляной кислоты, если в 700 мл раствора содержится 3,5г ее. (0,13моль/л)

9. Вычислить молярную концентрацию эквивалента серной кислоты, если в 600мл раствора содержится 5,5г ее.. (0,18моль/л)

10. Вычислить C_{H} раствора соляной кислоты, если в 200 мл раствора содержится 15г кислоты. (0,2моль/л)

Ацидиметрия - это метод определения оснований и солей, дающих при гидролизе щелочную реакцию, с помощью титрованного раствора кислоты.

Титрованные растворы кислот HCl и H_2SO_4 готовят по приблизительной навеске, а затем устанавливают их титр, т.е. точную концентрацию, по исходным веществам m натрий карбонату Na_2CO_3 , натрий тетраборату (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и натрий оксалату $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Растворы кислот готовят приблизительно такой же концентрации как и исходное вещество, т.е. навеску кислоты рассчитывают зная концентрацию исходного вещества.

Примеры решения задач

1) Вычислить массу соляной кислоты, необходимой для приготовления 3л раствора, если титр его будут устанавливать по 0,1Н раствору натрий карбоната.

Дано:

$V = 3\text{л};$

$$C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$m(\text{HCl}) - ?$$

Решение:

1) Так как титр соляной кислоты будут устанавливать по 0,1Н раствору Na_2CO_3 то раствор кислоты должен быть тоже 0,1Н-ным.

2) Для расчета массы кислоты используем формулу C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X}$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 1 \cdot 3 = 10,5 \text{ г.}$$

Ответ: масса кислоты 10,5 г.

2) Вычислить молярную концентрацию H_2SO_4 , если в 400 мл раствора содержится 49 г кислоты.

Дано:

$$V = 400 \text{ мл}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г}$$

$$C_X - ?$$

Решение:

Записываем формулу молярной концентрации:

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X} = 49 / 98 \cdot 0,4 = 1,25 \text{ моль/л}$$

Ответ: $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,25 \text{ моль/л}$

3) Вычислить навеску Na_2CO_3 для приготовления 1л титрованного раствора с $C_H = 0,1 \text{ моль/л}$.

Дано:

$$V = 1 \text{ л}$$

$$C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

Решение:

Для расчета массы Na_2CO_3 используем формулу C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 106 \cdot 1/2 \cdot 1 = 5,3 \text{ г.}$$

Ответ: масса карбоната 5,3 г.

4) Вычислить массу фосфатной кислоты, необходимой для приготовления 2л раствора, если титр его будут устанавливать по 0,1Н раствору буры.

Дано: $V = 2 \text{ л};$

$$C_H(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$$

Решение:

1) Так как титр фосфатной кислоты будут устанавливать по 0,1Н раствору буры, то раствор кислоты должен быть тоже 0,1Н-ным.

2) Для расчета массы кислоты используем формулу C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 202 \cdot 1/2 \cdot 2 = 20,2 \text{ г.}$$

Ответ: масса кислоты 20,2г.

Тестовые задания:

1. В основе кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия:
 - а) катионов и комплексонов
 - б) H_3O^+ и OH^-
 - в) окислителя и восстановителя
 - г) восстановителя и окислителя
2. В зависимости от используемого титранта различают следующие типы кислотно-основного титрования:
 - а)
 - б)
3. В качестве рабочих растворов в методе нейтрализации используют растворы сильных кислот и оснований:
 - а) насыщенные
 - б) стандартные
 - в) пересыщенные
 - г) концентрированные
4. В методе нейтрализации в качестве рабочих растворов используют растворы оснований:
 - а) KOH , NaOH
 - б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH
 - в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH
5. В методе нейтрализации в качестве рабочих растворов используют растворы кислот:
 - а) H_3PO_4 , HCl
 - б) HCl , H_2SO_4
 - в) H_2SO_4 , HNO_3
6. Окраска индикаторов в методе нейтрализации изменяется в зависимости от :
 - а) температуры
 - б) давления
 - в) концентрации H_3O^+ и OH^-
7. По теории Оствальда индикаторы:
 - а) вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины pH
 - б) вещества изменяющие свет, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе
 - в) такие слабые органические кислоты или основания, у которых неионизированные молекулы и ионы имеют различную окраску
8. В методе кислотно-основного титрования скачок титрования зависит от:
 - а) концентрации титруемого раствора;
 - б) изменения ионной силы раствора в процессе титрования;
 - в) концентрации титранта и присутствия посторонних веществ в растворе;
 - г) концентрации титранта и титруемого вещества, константы диссоциации и температуры.
9. Щелочную реакцию среды водного раствора имеют:

- а) натрия хлорид
 - б) магния сульфат
 - в) натрия тетраборат
 - г) натрия гидрокарбонат
- (привести уравнение реакции)

10. Соли каких катионов обуславливают жёсткость воды:

- а) Na^+
- б) Ca^{2+}
- в) Mg^{2+}
- г) K^+

11. Интервал перехода окраски индикатора – это:

- а) область концентрации гидроксид- ионов, в пределах которой индикатор разрушается
- б) область концентрации ионов водорода, в пределах которой окраска индикатора не изменяется
- в) область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм
- г) область концентрации ионов водорода, в пределах которой индикатор устойчив

12. Отличие окраски различных форм индикатора зависит от:

- а) способности молекулярной и ионной форм индикатора поглощать лучи различной длины волн
- б) Кд индикатора и рН раствора
- в) константы кислотности индикатора, которая напрямую связана с рН раствора, в котором он находится
- г) диэлектрической проницаемости среды, в которую был добавлен данный индикатор

13. Какой индикатор можно применить, если скачок титрования находится в пределах рН 3,5-7:

- а) феноловый красный
- б) лакмус
- в) метиловый красный
- г) фенолфталеин

14. Для стандартизации раствора HCl используют буру. Это – ...

- а) стандартный образец
- б) первичный стандарт
- в) вторичный стандарт
- г) химический реагент

15. Стандартный раствор NaOH используют при определении

- а) щелочности воды
- б) кислотности хлеба
- в) жесткости воды
- г) карбоната натрия

16. В методе кислотно-основного титрования скачок титрования зависит от:

- а) концентрации титруемого раствора

- б) изменения ионной силы раствора в процессе титрования
- в) концентрации титранта и присутствия посторонних веществ в растворе
- г) концентрации титранта и титруемого вещества, константы диссоциации и температуры

17. В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует $pH = 7$?

- а) $HNO_3 + NaOH$
- б) $HCOOH + NaOH$
- в) $NH_3 + HCl$
- г) $Na_2CO_3 + HCl$

18. Чему равна концентрация моль/л ионов H^+ , если $pH = 7$:

- а) 10^{-7}
- б) 10^{-2}
- в) 10^{-11}
- г) 1

19. Чему равна концентрация ионов H^+ в водном растворе, если концентрация OH^- равна 10^{-5} моль/л:

- а) 10^{-5} моль/л
- б) 5 моль/л
- в) 10^{-9} моль/л
- г) 9 моль/л

20. Можно ли определить содержание HCl и H_3BO_3 в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? С какими индикаторами и в какой последовательности?

- а) да, лакмус и фенолфталеин
- б) да, метиловый оранжевый и фенолфталеин
- в) да, лакмус и метиловый красный
- г) нет

Литература:

Основная:

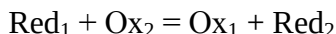
1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание., испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб. : в 2 кн.. Кн. 2 : Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО И СТАНДАРТНОГО РАСТВОРОВ ДЛЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Сущность метода

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов - окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Окислительно-восстановительное титрование, или *редоксметрия*, это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 к акцептору (окислителю) Ox_2 :

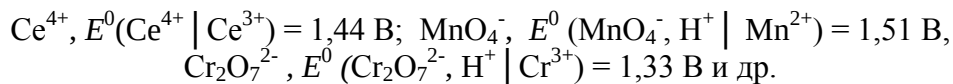


Восстановленная форма одного вещества Red_1 отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 , того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару $\text{Ox}_1 | \text{Red}_1$.

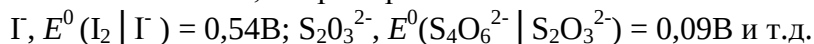
Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$.

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

Чем выше ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):



Напротив, если определяемые вещества - окислители Ox_2 то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный ОВ редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение, например



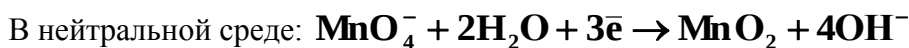
Редокс-методы - важнейшие фармакопейные методы количественного анализа.

Перманганатометрия - *перманганатометрическое титрование*, метод количественного определения веществ (восстановителей, реже - окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта - раствора перманганата калия KMnO_4 . Метод - фармакопейный, включен во все известные Фармокопеи.

Метод основан на реакциях окисления восстановителей ионом MnO_4^- . Окисление может быть как в кислой, так и в щелочной (нейтральной) среде.



$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г.}$$



$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г.}$$

В большом избытке OH^- : $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{1} = 158,03 \text{ г.}$$

MnO_4^{2-} зеленого цвета, устойчив только в щелочной среде, в противном случае:



Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$ гораздо выше, чем пары $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$, поэтому окислительная активность перманганата в кислой среде больше, чем в щелочной и нейтральной. Из кислот для создания среды пригодна разбавленная серная.

Индикатором в методе перманганатометрии служит сам перманганат калия. Свойством перманганата – обесцвечивание в результате восстановления – пользуются для определения конца реакции. Как только весь восстановитель прореагирует, лишняя капля KMnO_4 окрасит раствор в розовый цвет. Фиксирование точки эквивалентности в нейтральной и щелочной среде затруднено из-за бурой окраски MnO_2 , зеленой MnO_4^{2-} . Поэтому чаще всего титрование проводим в кислой среде.

Метод перманганатометрии применяют в клиническом анализе, используя в качестве рабочего раствора KMnO_4 , определяют содержание мочевой кислоты в моче, кальция в сыворотке крови, сахара в крови.

Приготовление и хранение раствора KMnO_4

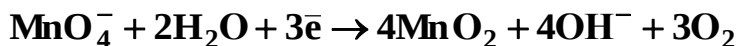
Обычно применяют 0,02-0,05 Н растворы. KMnO_4 всегда содержит примеси продуктов восстановления, например, MnO_2 . Кроме того, он легко разлагается под действием восстановителей – аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью, следовательно, концентрация раствора KMnO_4 после приготовления несколько уменьшается.

Поэтому приготовить титрованный раствор перманганата калия по точной навеске нельзя. Титр его необходимо устанавливать через 7-10 дней после приготовления раствора. За это время перманганат окислит все случайные органические примеси, содержащиеся в воде, а образовавшийся в результате частичного восстановления перманганата оксид марганца (IV) осядет на дно склянки.

Если же раствор прокипятить, то окисление восстановителей сильно ускоряется, и всю операцию приготовления раствора KMnO_4 можно закончить за 1-2 часа.

Когда в качестве рабочего раствора используем перманганат калия, то пользуемся только бюретками со стеклянным краном, так как он окисляет резину, корковые пробки, бумагу и т.д.

Хранить KMnO_4 нужно только в темноте, так как свет ускоряет разложение его по реакции:



Преимущества метода перманганатометрии:

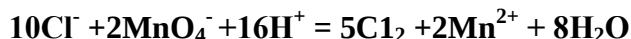
1. Раствор перманганата калия окрашен, поэтому можно титровать без индикаторов
2. Так как у перманганата калия высокая окислительная активность, то можно определять слабые восстановители, когда другие окислители непригодны
3. KMnO_4 – дешевый и легкодоступный реагент
4. KMnO_4 можно применять для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Для этого определяемые ионы осаждают в виде малорастворимых соединений действием восстановителей. Затем избыток восстановителя титруют перманганатом.

Недостатки метода перманганатометрии:

1. Нельзя приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске. Титр перманганата нужно установить.

2. Титр KMnO_4 меняется со временем, поэтому раствор необходимо периодически проверять.

Нельзя применять HCl для подкисления, так как ионы Cl^- могут окисляться до Cl_2 по схеме:



3. Некоторые реакции окисления перманганатом при комнатной температуре протекают очень медленно, поэтому растворы обычно нагревают. Однако при титровании легко летучих и термически разлагающихся продуктов нагревание не допускается.

Применение перманганатометрии. Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как H_2O_2 , MgO_2 , NaNO_2 , металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}$, для определения общей окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

Лабораторная работа № 10

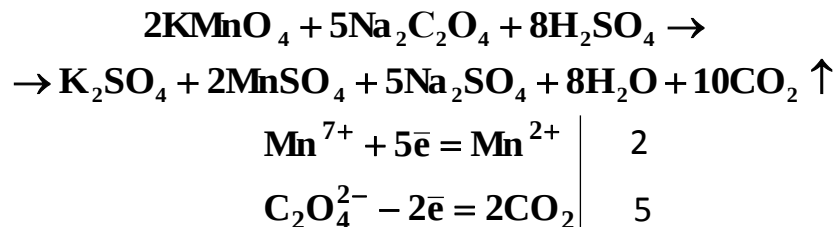
Реактивы и оборудование:

1. Сухая: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ее соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; KMnO_4 .
2. Мерные колбы: 250, 200 мл.
3. Пипетки, бюретки, стаканы.
4. Шпатели.
- 5 Аналитические весы.

Опыт 1. Приготовление 250 мл 0,05 Н рабочего раствора перманганата калия

Исходным веществом для стандартизации раствора перманганата калия служат свежеперекристаллизованная щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ее соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Перманганат калия взаимодействует с оксалатом натрия в сернокислой среде по уравнению:



Рассчитайте эквивалентную массу KMnO_4 и массу навески, которую необходимо взять для приготовления заданного раствора:

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г}$$

$$\begin{array}{l} \text{в } 1000 \text{ мл} \quad 1 \text{ Н раствора содержится} \quad 31,61 \text{ г } \text{KMnO}_4 \\ 0,05 \text{ Н раствора} \quad - \quad \text{х г} \\ \text{х} = 31,61 \cdot 0,05 = 1,58 \text{ г} \end{array}$$

в 1000 мл 0,05 Н раствора содержится 1,58 г KMnO_4
 в 250 мл 0,05 Н раствора - у г
 $y = 250 \cdot 1,58 / 1000 \approx 0,40$ г

Навеску также можно рассчитать по формуле:

$$m = \frac{N \cdot \Xi \cdot V}{1000},$$

где V – объем раствора, мл;

Ξ – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

N – концентрация раствора, выраженная в единицах нормальности.

$$m_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,05 \cdot 31,61 \cdot 250}{1000} \approx 0,40 \text{ г}$$

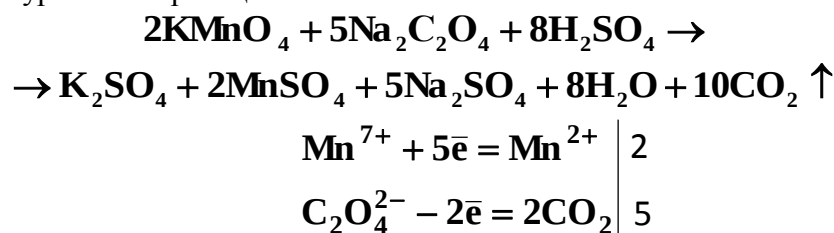
Отвесьте на технохимических весах рассчитанную навеску KMnO_4 и высыпьте в склянку. В эту же склянку влейте 250 мл дистиллированной воды, перемешайте и поставьте на место, отведенное для хранения раствора.

Вывод:

Опыт 2. Приготовление 100 мл 0,05 Н стандартного раствора оксалата натрия

Рассчитайте эквивалентную массу оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и массу навески, необходимую для приготовления заданного раствора

Исходя из уравнения реакции



определяем эквивалент оксалата натрия

$$\Xi_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M}{2} = 67,00$$

Находим массу навески оксалата натрия

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,05 \cdot 67,00 \cdot 100}{1000} \approx 0,34 \text{ г}$$

На технических весах отвешиваем 0,34 г оксалата натрия, а затем эту навеску уточняем на аналитических весах.

На технических весах		На аналитических весах	масса
масса бюкса без оксалата натрия		масса бюкса без оксалата натрия	х
масса бюкса с оксалатом натрия		масса бюкса с оксалатом натрия	у

		точная навеска	y – x
--	--	----------------	-------

Взятую навеску растворите в колбе на 100 мл. К мутному раствору добавьте 5 мл конц. H_2SO_4 , а затем доведите раствор до метки по нижнему мениску. По точной навеске вычислите титр Т и нормальность N раствора оксалата натрия по формулам:

$$T_{\text{точн.нав.}} = \frac{m_{\text{точн.нав.}}}{V} = \frac{m_{\text{точн.нав.}}}{100}$$

$$N_{\text{точн.нав.}} = \frac{T_{\text{точн.нав.}} \cdot 1000}{\text{Э}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{T_{\text{точн.нав.}} \cdot 1000}{67,00}$$

или

$$N_{\text{точн.нав.}} = \frac{m_{\text{точн.нав.}} \cdot 10}{\text{Э}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{m_{\text{точн.нав.}} \cdot 10}{67,00}$$

Вывод:

Методика выполнения титриметрического анализа

Для получения правильных результатов все операции в титриметрическом анализе необходимо выполнять очень тщательно. Приступая к работе, следует убедиться в чистоте рабочего места, наличии всей необходимой посуды и ее пригодности к работе, внимательно ознакомиться с методикой анализа, произвести расчеты и приготовить лабораторный журнал для записи результатов.

Наполнение бюретки рабочим раствором. Бюретку ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем раствором, которым предполагается ее заполнять. Для ополаскивания раствор наливают в бюретку на 1/3 высоты и сливают через носик. После этого рабочий раствор наливают немного выше нулевого деления. Пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик вверх и нажимая при этом на шарик в шланге. Вынимают воронку и уровень раствора устанавливают на нулевом делении. Нажимая на шарик, медленно выпускают раствор из бюретки до тех пор, пока нижний край мениска раствора не окажется на уровне нулевого деления. Отсчет делений производят так, чтобы глаз наблюдателя и мениск находились на одной горизонтальной линии. Установив нулевой уровень, нужно снять каплю жидкости с носика бюретки, поднеся к нему горлышко стеклянной колбы.

Для выполнения каждого титрования бюретку наполняют до нулевого деления. Начиная титрование каждый раз с «0», уменьшают ошибку, связанную с возможным непостоянством диаметра бюретки. Отсчет показаний бюретки следует производить с точностью 0,5 от наименьшего деления.

Отмеривание растворов пипетками. Один из растворов при титровании (чаще анализируемый раствор) отмеривают пипеткой. Ее опускают в склянку с раствором почти до дна и в первый раз набирают раствор для ополаскивания пипетки. Перенеся эту порцию раствора в сливную склянку, набирают раствор снова немного выше метки. Верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем. Ослабляя нажим пальца, дают избытку раствора вытекать по каплям, чтобы мениск

установился точно на уровне метки. Снимают каплю раствора с носика пипетки, коснувшись им горлышка склянки. Осторожно, следя за тем, чтобы раствор не капал, подносят пипетку к колбе, в которую нужно перенести заданный объем раствора. Открывают верхний конец пипетки, чтобы раствор свободно переливался в колбу. Следят за уменьшением уровня раствора в пипетке и в нужный момент, когда из пипетки в колбу перелился требуемый объем раствора, вновь зажимают пипетку сверху указательным пальцем.

Проведение титрования. Коническую колбу с раствором, приготовленным для титрования, помещают на листе белой бумаги под носиком бюретки. Кончик носика должен находиться на уровне горлышка колбы. Оттягивая большим и указательным пальцем левой руки резиновый шланг от шарика бюретки, добавляют титрант в колбу небольшими порциями. Проводя титрование, нельзя сжимать шланг ниже шарика бюретки, так как после этого в носик попадает воздух. Одновременно с добавлением титранта правой рукой осторожно встряхивают колбу для быстрого перемешивания растворов. Вблизи точки эквивалентности раствор в месте попадания капли титранта на короткое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося конца титрования. Титрант начинают добавлять по одной капле, каждый раз полностью перемешивая растворы. Как только произошло стойкое изменение окраски титруемого раствора, титрование прекращают и записывают показание бюретки. Первое титрование служит для ориентировочного установления объема и его результат при расчетах не используют. Затем проводят титрование еще не менее четырех раз. При этом каждый раз отмеривают из бюретки объем раствора, лишь немного меньший результата первого титрования. После этого точно дотитровывают раствор по каплям.

Лабораторная работа № 11

Реактивы и оборудование:

1. Водный раствор 6 н H_2SO_4 .
2. Мерные колбы: 250, 200 мл.
3. Пипетки Мора, бюретки, стаканы.
4. Шпатели.
- 5 Аналитические весы.

Опыт 1. Установление нормальности и титра раствора KMnO_4 по раствору оксалата натрия

Отберите пипеткой Мора 20 мл раствора оксалата натрия и перенесите в колбу для титрования. К раствору добавьте 5 мл 6 н раствора H_2SO_4 . Колбу со смесью нагрейте, не доводя до кипения, и горячий раствор титруйте раствором перманганата калия из бюретки, проверив перед этим установку уровня перманганата калия в бюретке на нуль.

При титровании раствор KMnO_4 прибавляйте медленно: каждую каплю только после исчезновения окраски предыдущей капли KMnO_4 . Титрование считать законченным, когда появится не исчезающая в течение 1-2 мин бледно-розовая окраска раствора в титрованной колбе. Замерьте объем раствора KMnO_4 и запишите результат титрования.

Титрование проводим 3 раза, затем определяем среднее арифметическое, которое и используем в дальнейших расчетах.

$$V_1 =$$

$$V_2 =$$

$$V_3 =$$

$$\overline{V_{\text{cp}}} =$$

Затем рассчитываем нормальность и титр раствора KMnO_4 по формулам:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4(\text{ср.})}};$$

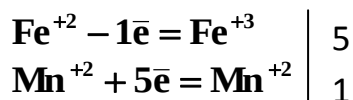
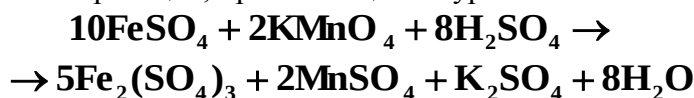
$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61$$

Опыт 2. *Определение % содержания железа в растворе соли Мора*
 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Контрольная работа

В основе работы лежит реакция, протекающая по уравнению:



Ионы Fe^{2+} , окисляясь, теряют 1 электрон. Поэтому молярная масса эквивалента железа (II) равна молярной массе железа.

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} = 55,84$$

Концентрацию раствора железа (II) можно определить с помощью рабочего раствора KMnO_4 .

Бюретку промойте рабочим раствором KMnO_4 и затем заполните ее рабочим раствором KMnO_4 . Приготовьте чистую пипетку и титровальную колбу.

Получите у преподавателя контрольный раствор соли железа (II) и запишите номер контрольного раствора.

Для определения концентрации контрольного раствора отберите его в колбу для титрования, прибавьте в колбу H_2SO_4 и оттитруйте рабочим раствором KMnO_4 до появления не исчезающей розовой окраски титруемого раствора. Запишите объем раствора KMnO_4 , израсходованный на окисление железа (II).

В анализируемом растворе определяем:

1. Титр перманганата калия по определяемому веществу Fe, т.е.

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}}}{1000}$$

2. Массу железа в растворе соли Мора

$$m_{\text{Fe}} = T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

3. Массу навески соли Мора

392,16 г соли Мора соответствует 55,84 г Fe

m соли Мора - m г Fe

$$m_{\text{соли Мора}} = \frac{392,16 \cdot m_{\text{Fe}}}{55,84}$$

4. Практическое содержание Fe в соли Мора

$$\omega_{\text{практ}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{соли Мора}}} \cdot 100\%$$

5. Теоретическое содержание

$$\omega_{\text{теор}} = \frac{55,84}{392,16} \cdot 100 = 14,24\%$$

6. Абсолютную ошибку: $\Delta = \omega_{\text{теор}} - \omega_{\text{практ}}$

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. В чем состоит задача количественного анализа?
2. Перечислите важнейшие методы количественного анализа.
3. В чем сущность титриметрического анализа?
4. Какова точность титриметрического анализа?
5. В чем сущность гравиметрического анализа?
6. Какова точность гравиметрического анализа?
7. Перечислите методы титриметрического анализа.
8. Что такое титр раствора?
9. Способы выражения концентрации растворов.
10. В чем сущность перманганатометрического титрования?
11. Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?
12. Имеет ли смысл брать точную навеску перманганата калия для приготовления титрованного раствора его? Почему?
13. Какое действие оказывает свет на раствор перманганата калия при его хранении?
14. Можно ли использовать для работы свежеприготовленный раствор KMnO_4 ?
15. Почему в перманганатометрии реакцию почти всегда проводят в кислой среде?
16. Перечислите достоинства метода перманганатометрии.
17. Перечислите недостатки метода перманганатометрии

Выполнить упражнения:

1. Какие степени окисления наиболее характерны для марганца?
2. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно – основные свойства оксидов Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 .
3. Допишите продукты реакции и уравняйте:

$$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$$

$$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$$
4. Перечислите недостатки метода перманганатометрии.
5. Как, используя метод перманганатометрии, можно количественно определять вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами?
6. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции восстановления перманганат – иона в кислой среде. Как рассчитать эквивалент MnO_4^- в данном случае?

7. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции восстановления перманганат – иона в нейтральной среде. Как рассчитать эквивалент MnO_4^- в данном случае?

8. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции восстановления перманганат – иона в щелочной среде. Как рассчитать эквивалент MnO_4^- в данном случае?

9. Для чего метод перманганатометрии используется в клиническом анализе?

10. Составьте уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с оксалатом натрия в сернокислой среде, перманганата калия с сульфатом железа (II) в сернокислой среде.

Тестовые задания:

1. Допишите недостающие составляющие следующих определений:

а) Гравиметрический (весовой) анализ – основан на

б) Физическими методами анализа называют

в) Молярная концентрация показывает

2. Выберите правильный ответ:

Титр раствора показывает количество граммов растворённого вещества, содержащегося в:

- а) 1 литре раствора;
- б) 100 мл раствора;
- в) 1 мл раствора;
- г) 5 мл раствора.

3. К инструментальным методам анализа относятся:

- а) физические и физико-химические методы;
- б) физические и химические методы;
- в) химические и физико-химические методы;
- г) только физические методы.

4. К физико-химическим методам относится:

- а) гравиметрия;
- б) титриметрия;
- в) спектроскопия;
- г) газовольнометрия.

5. В какой из приведённых ниже реакций фактор эквивалентности H_2SO_4 равен 1/8?

- а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$.

6. Укажите требования, предъявляемые к стандартным веществам:

- а) химическая чистота, отсутствие кристаллизационной воды, устойчивость на воздухе;
- б) отсутствие примесей, негигроскопичность, высокая плотность.

- в) химическая устойчивость, небольшая молярная масса эквивалента, растворимость в воде;
- г) химическая чистота, соответствие своей химической формуле, устойчивость на свету и на воздухе.

7. Аналитическим сигналом в титриметрическом анализе является:

- а) объём;
б) плотность;
в) масса.

8. На титрование 10,0 мл раствора NaOH пошло 12,0 мл 0,1 М раствора HCl. Какова молярная концентрация раствора щёлочи?

- а) 0,12 моль/л,
б) 1,2 моль/л,
в) 0,012 моль/л.

9. Фактор эквивалентности f H_3PO_4 в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен:

- а) 1/2;
б) 1/3;
в) 1;
г) 1/5.

8). Укажите, что означает понятие «точка эквивалентности»:

- а) момент титрования, при котором происходит резкое изменение какого-либо свойства раствора;
б) момент титрования, при котором количество прибавленного титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества;
в) момент титрования, при котором происходит изменение окраски индикатора;
г) момент титрования, при котором титрование заканчивается.

9). Каков титр раствора серной кислоты, если C_N равна 0,5 моль/л?

- а) 0,024 г/мл;
б) 0,24 г/мл;
в) 0,0024 г/мл;
г) 2,4 г/мл.

Литература:

1. 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.
2. Селезнев К.А. Аналитическая химия. М., 1966.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. М.: Химия.

