

№ ФАРМ-16

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
по ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

(для студентов 1 курса фармацевтического факультета)

Часть II

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация,
утвержденной 31.08.2020 г.

Составители:

Калагова Р.В., Плиева А.Г., Закаева Р.Ш., Кубатиева З.А., Туриева А.А.

Владикавказ, 2020

Занятие 13,14

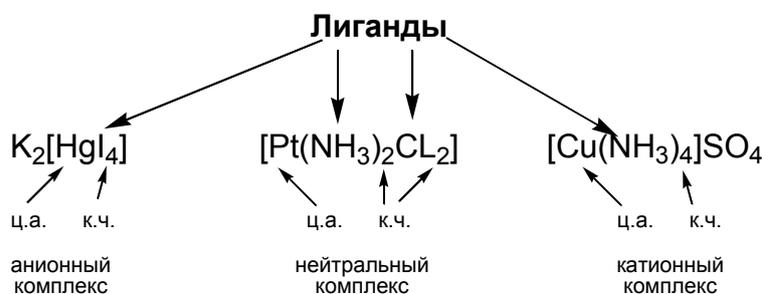
Комплексные соединения

Комплексными (координационными) называются соединения, образованные в результате координации лигандов к центральному атому, которые способны к самостоятельному существованию как в кристаллах, так и в растворах. Из этого определения следует, что комплексное соединение состоит из центрального атома (ц.а) и лигандов.

Роль центрального атома обычно выполняют положительно заряженные ионы, имеющие свободные электронные орбитали, т. к. центральные атомы являются акцепторами электронных пар. Акцепторные свойства сильнее выражены у ионов с незавершенным d-подуровнем. Например, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} и др.

Лигандами обычно являются отрицательно заряженные ионы или полярные молекулы. В их электронной оболочке обязательно есть неподеленные электронные пары, т. е. лиганды, как правило, являются донорами электронных пар. Например, CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , Br^- , I^- , NH_3 , H_2O , CO , NO . Каждый центральный атом (ц.а.) может скоординировать определенное число лигандов. Это число называется координационным (к.ч.).

Центральный атом с лигандами образует внутреннюю сферу комплексного соединения, она обычно заключается в квадратные скобки и называется комплексной частицей. Если частица заряжена положительно, комплекс называется катионным, если заряжена отрицательно - анионным, если не заряжена - нейтральным. Заряд комплексной частицы нейтрализуется ионами противоположного знака, они образуют внешнюю сферу комплексного соединения.



Классификация комплексных соединений

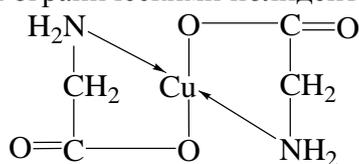
I. По принадлежности к определенному классу:

Комплексные кислоты	$\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $\text{H}[\text{BiI}_4]$; $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$
Комплексные основания	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5](\text{OH})_2$; $[\text{Ag}(\text{NH}_2)_2]\text{OH}$
Комплексные соли	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$

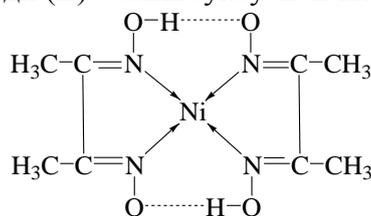
II. По природе лигандов:

Аммиакаты	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
Аквакомплексы	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Гидроксиокомплексы	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; $\text{K}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$
Ацидокомплексы	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Полииодидные КС	$\text{KI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{K}[\text{I} \cdot \text{I}_2]$; $\text{KI}_5 \rightarrow \text{K}[\text{I}_2 \cdot \text{I} \cdot \text{I}_2]$
Смешанные КС	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$

Хелаты (клетшевидные КС). Образуются ограниченными полидентатными лигандами:

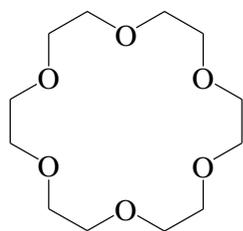


КС меди (II) с аминокислотой

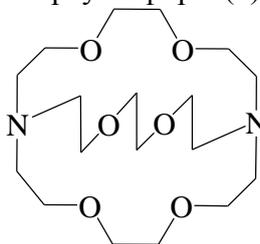


КС никеля (II) с диметилглиоксимом

Коронаты – КС, лигандами в которых являются краун-эфиры (1), криптанды (2):



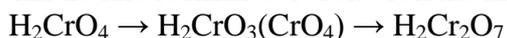
1



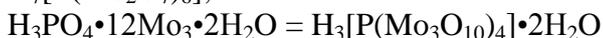
2

По числу центральных атомов различают **одноядерные** и **многоядерные** КС. Многоядерные КС содержат несколько центральных атомов. К многоядерным КС относятся изополикислоты и гетерополикислоты.

Изополикислоты – КС, в которых один или несколько оксид-ионов кислотного остатка замещены на кислотный остаток этой же кислоты $H_2Cr_2O_7$; $H_2Cr_3O_{10}$

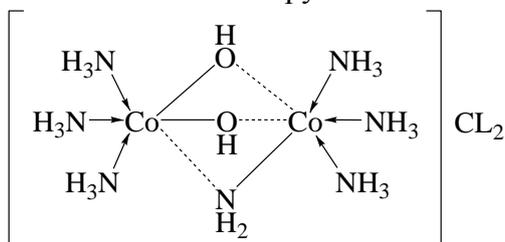


Гетерополикислоты, один или несколько оксид-ионов кислотного остатка замещены на остаток другой кислоты:



Кластеры – КС, в которых ц.а. связаны между собой $[Co_2(CO)_{10}]$.

КС с мостиковыми группами



Клатраты (соединения включения). Примером клатратов является продукт взаимодействия крахмала с иодом; декстрина с различными лекарственными препаратами.

По типу донорного атома лиганды делятся на

Кислородсодержащие

H_2O ; OH^- ; SO_4^{2-} ; ONO^- ;

Азотсодержащие	$\text{NH}_3; \text{NO}_2^-; \text{CN}^-; \text{NCS}^-$
Серусодержащие	$\text{S}^{2-}; \text{SCN}^-; \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Углеродсодержащие	$\text{CO}; \text{CN}^-; \text{CNS}^-$
Галогенсодержащие	$\text{F}^-; \text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{I}^-$

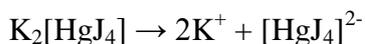
По числу донорных атомов различают лиганды **монодентатные**, **полидентатные** и **амбидентатные**. Монодентатные лиганды содержат один донорный атом, полидентатные – два и более донорных атома, амбидентатные – два донорных атома, но координация с данным центральным может идти только по одному из них, например, SCN^- и NCS^- , ONO^- и NO_2^- , CO и $\text{C}\ddot{\text{O}}$.

Каждый ц.а. может образовывать с лигандами определенное число связей. Это число называется координационным. Для координационных соединений к.ч. – это число связей ц.а. с лигандами. Если лиганды монодентатные, то к.ч. равно числу лигандов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Устойчивость КС

КС, состоящие из внешней и внутренней сферы, являются сильными электролитами. Они диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферу. Этот процесс называется первичной диссоциацией. Внутренняя сфера или комплексный ион диссоциирует обратимо и ступенчато – это вторичная диссоциация. Она характеризуется константой равновесия, которая называется константой нестойкости ($K_{\text{н}}$)

Первичная диссоциация:



Вторичная диссоциация:



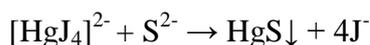
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^4}{[\text{HgJ}_4]^{2-}} = 1.5 \cdot 10^{-30} \quad \text{- общая константа нестойкости}$$

Чем меньше величина $K_{\text{н}}$, тем прочнее КС.

Величина – обратная $K_{\text{н}}$ называется константой устойчивости:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{[\text{HgJ}_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^4} = 6.67 \cdot 10^{29}$$

Если на раствор КС подействовать реактивом, с которым центральный атом образует более прочный комплекс, $K_{\text{н}}$ которого на много меньше $K_{\text{н}}$ исходного комплекса, или образует с ним мало растворимое соединение, ПР которого меньше $K_{\text{н}}$, то равновесие смещается в сторону полного разрушения КС:



$$\text{ПР}_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-52}$$

Номенклатура комплексных соединений основана на систематических названиях

1. Первым называется анион, т. е. электроотрицательная составляющая.
2. В комплексной частице сначала перечисляются лиганды. Первыми перечисляются отрицательно заряженные, затем нейтральные, в последнюю

очередь положительно заряженные лиганды. Внутри каждой из этих групп лиганды перечисляются в порядке усложнения (H^+ , O^{2-} , OH^-); если они по сложности одинаковые, то их перечисляют в алфавитном порядке.

3. Если комплексная частица - анион, то после перечисления лигандов называется корень латинского названия центрального атома с окончанием -ат, после чего по системе Штока указывается степень его окисления.
4. Если комплексная частица - катион, то после перечисления лигандов дается русское название центрального атома в родительном падеже с указанием степени окисления по системе Штока.
5. Степень окисления центрального атома (X) рассчитывается исходя из того, что алгебраическая сумма зарядов всех составляющих комплексного соединения равна нулю.



$$\text{X}+2-2-2=0$$

$$\text{X}=+2$$



$$\text{X}-1-2=0$$

$$\text{X}=+3$$

6. Количество лигандов указывается при помощи количественных греческих числительных: ди, три, тетра, пента, гекса, окта и т.п.

Формула	Названия лигандов	Формула	Названия лигандов
S^{2-}	- тио	CN^-	- циано
SCN^-	- тиоцианато	HO^-	- гидроксо
SO_3^{2-}	- сульфито	NO_2^-	- нитро
H^-	- гидридо	ONO^-	- нитрито
NCS^-	- изотиоцианато	NO_3^-	- нитрато
SO_4^{2-}	- сульфато	O_2^{2-}	- пероксо
F^-	- фторо	NH_2^-	- амидо
Cl^-	- хлоро	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	- оксалато
Br^-	- бромо	NO^-	- нитрозил
I^-	- иодо	N_2H_5^+	- гидразиниум
H_2O	- аква	CO	- карбонил
NH_3	- аммин	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	- тиосульфато

Примеры названий комплексных соединений

1. Катионные комплексы

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2]\text{Cl}$	хлорид	диизотиоцианатотетрааквахрома	(III),
		тетрааквадиизотиоцианатохром (III) хлорид	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{NO}_3$	нитрат	нитритопентаамминкобальта (II),	
		пентаамминнитрискобальт (II) нитрат	
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]\text{SO}_4$	сульфат	иодопентаакважелеза (III),	
		пентаакваиодожелезо (III) сульфат.	
2. Анионные комплексы			
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{I}_2]$		дииододинитроплатинат (II) калия,	
		калий дииододинитроплатинат (II)	
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$		пентациононитрозилферрат (III) натрия,	
		натрий пентациононитрозилферрат (III)	
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$	гексацианоникколат (II) калия,		
	калий гексацианоникколат (II).		

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить способы получения и свойства комплексных соединений.

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА: штатив с пробирками. **РЕАКТИВЫ:**

1. Цинк.

РАСТВОРЫ:

1. Гидроксид натрия NaOH (2 н.).
2. Аммиак водный (2 н.),
3. Азотная кислота HNO_3 (2 н.).
4. Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (2 н.).
5. Хлорид бария BaCl_2 (1 н.).
6. Нитрат висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.).
7. Сульфат железа (II) FeSO_4 (0,5 н.).
8. Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 н.).
9. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (0,5 н.).
10. Иодид калия KI (насыщ. и 0,1 н.).
11. Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.).
12. Тиоцианат калия KSCN (насыщ. и 0,5 н.).
13. Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (0,5 н.).
14. Хлорид натрия NaCl (2 н.).
15. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н.).
16. Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.).
17. Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.).
18. Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.).

ХОД РАБОТЫ

ОПЫТ I. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ

А) Налить в пробирку 1-2 мл раствора AgNO_3 и добавить немного раствора NaCl . К образовавшемуся осадку приливать раствор аммиака до его растворения. Составить уравнения реакций, учитывая, что координационное число Ag^+ равно двум. Объяснить происходящие изменения. Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона.

Б) Налить в пробирку 1-2 мл раствора CuCl_2 и прибавлять по каплям раствор аммиака до образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, затем прилить избыток раствора аммиака до растворения осадка. Сравнить окраску ионов Cu^{2+} с окраской полученного раствора. Присутствие каких ионов сообщает окраску раствору? Написать уравнение реакции получения комплексного основания и его координационную формулу, учитывая, что координационное число Cu^{2+} равно четырем. Какое основание является более сильным: гидроксид меди (II) или соответствующее комплексное основание? Почему? Полученный раствор сохранить для опыта 4.

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

ОПЫТ II. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ АНИОНОМ

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

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

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

Назвать данное комплексное соединение, указать комплексообразователь и лиганды, координационное число и заряд комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы. Как

протекает процесс диссоциации этого комплексного соединения в растворе? Написать выражение для константы нестойкости комплексного иона

ОПЫТ III. РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ПРОСТЫМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III)

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

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

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

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

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

ОПЫТ IV. ПРОЧНОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

А) Получить в пробирке $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, как это было сделано в опыте 1. Полученный раствор разлить в четыре пробирки и использовать в опытах 4Б, В, Д.

Б) Налить в пробирку 1—2 мл раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, полученного в опыте 4а), и добавить туда кусочек цинка. Что наблюдается? Записать уравнение реакции образования комплексного аммиаката цинка, учитывая, что координационное число Zn^{2+} равно четырем.

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

Объяснить, пользуясь таблицей констант нестойкости комплексных ионов, причину вытеснения цинком серебра из его аммиачного комплексного иона. ($K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,8 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{нест}}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4 \cdot 10^{-10}$).

В) Налить в две пробирки одинаковые объемы раствора AgNO_3 . В одну из них добавить раствор NaOH , в другую — KI . Записать наблюдения.

Эти реакции характерны для иона Ag^+ и могут быть использованы для его обнаружения. Составить уравнения реакций.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, полученный в опыте 4 А, налить по 3 мл в две пробирки. В одну пробирку прилить раствор NaOH , а в другую — раствор KI . Что происходит? Дать объяснение наблюдаемым явлениям, пользуясь уравнением диссоциации комплексного иона и правилом произведения растворимости.

Г) Получить в пробирке осадок AgCl . Затем добавлять 1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного растворения осадка. Написать уравнение реакции образования $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

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

К полученному раствору комплексного соединения добавить раствор KI . Сравнить результаты с полученными в опыте 4 В. Написать выражения для констант нестойкости аммиачного и тиосульфатного комплексов серебра и решить по результатам опытов 4 В и Г, какая константа имеет большее значение. Проверить вывод, используя справочные данные.

Д) Налить в пробирку 1 - 2 мл раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, полученного в опыте 4А, и добавлять разбавленную HNO_3 до выпадения осадка AgCl . Объяснить наблюдаемые явления, исходя из того, что константы нестойкости ионов



Е) Налить в две пробирки одинаковые объемы раствора CuCl_2 . В одну из них добавить раствор NaOH , в другую — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметить цвет образующихся осадков. Эти реакции можно использовать для открытия иона Cu^{2+} . Составить уравнения реакций.

Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, полученный в опыте 1, разделить поровну в две пробирки. В одну прилить раствор NaOH , а в другую — раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Что наблюдается? Написать уравнения происходящих реакций.

Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из данных о величинах произведений растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS и константы нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, используя справочные данные.

ОПЫТ V. ДИССОЦИАЦИЯ ДВОЙНОЙ СОЛИ

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

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

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

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Современное содержание понятия «комплексные соединения» (КС).
2. Строение комплексных соединений: центральный атом, лиганды, комплексный ион, внутренняя и внешняя сферы.
3. Дентатность лигандов и координационное число комплексообразователя.
4. Основные типы комплексных соединений.
5. Номенклатура комплексных соединений.
6. Диссоциация КС в растворах. Константы образования и нестойкости комплексов.

ЗАНЯТИЕ 15

Влияние различных факторов на скорость химической реакции.

Студент должен знать:

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

б) Молекулярность реакции, порядок реакции.

Студент должен уметь:

а) Определять константу скорости реакции;

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

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

г) описывать кинетику процессов всасывания, распределения метаболитов.

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

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

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

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

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

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

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

Оба эти определения можно записать в математической форме:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Так, скорость реакции



может быть записана

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

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

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

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

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

Принцип Ле-Шателье:

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

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

Константа равновесия K равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций

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

Константа равновесия K связана с выходом реакции следующим образом:

при $K \gg 1$ выход продуктов реакции большой;

при $K \ll 1$ выход продуктов реакции маленький.

Зависимость скорости химических реакций от температуры

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПОРЯДОК И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

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

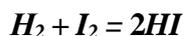
Молекулярность – число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции разделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

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



$v = kC$. Скорость такой реакции зависит от концентрации только одного вещества.

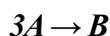
Бимолекулярные реакции типа $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow B$ – в элементарном акте участвуют две молекулы одинаковой или различной природы:



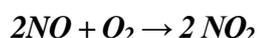
$v = kC_1C_2$ – зависит от концентрации двух веществ.

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

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



Примеры реакций: $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$



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

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

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

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

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

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

Кинетическое уравнение реакции первого порядка

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

где k – константа скорости;

a – исходное количество вещества;

x – количество вещества за промежуток времени t ;

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

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

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

Кинетическое уравнение реакции второго порядка

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

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

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

Причины несовпадения молекулярности и порядка

1) Постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции.



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

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



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

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

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

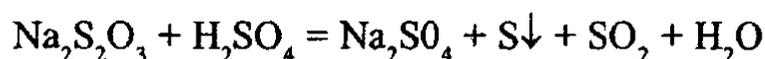
Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, в которых изменяется концентрация только одного реагирующего вещества при практически постоянной концентрации других, протекают по типу мономолекулярной и называются псевдомономолекулярными.

Лабораторная работа 1. **Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от концентрации.**

Цель. Приобрести навыки исследования кинетики химических реакций.

Оборудование и реактивы. Бюретки вместимостью 25-30 мл (3 шт.) или мерные цилиндры (50 мл), пробирки одинакового размера (диаметра) в штативе (10 шт), термостат, секундомер, растворы натрия тиосульфата (0, 1 М) и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, вода дистиллированная.

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



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

Выполнение эксперимента

(Растворы $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 отмерять разными цилиндрами).

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

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

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

В. В колбу отмерить 30 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавить 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Отметить время появления суспензии серы — τ_3 . По данным опытов рассчитать концентрацию и величины, пропорциональные скорости реакции. Результаты записать в таблицу по форме:

опыт	Объем, мл			Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = $0,1/(X_1+X_2+X_3)$,	Время до начала помутнения, τ , с	Величина, пропорциональная скорости. $1000/m \cdot c^l$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (X_1)	H_2O (X_2)	H_2SO_4 (X_3)			
А	10	20	10		τ_1	
Б	20	10	10		τ_2	
В	30	-	10		τ_3	

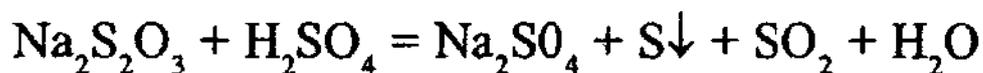
Сделать вывод о влиянии концентрации на скорость реакции. Написать уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс.

Лабораторная работа 2. Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от температуры

Цель. Приобрести навыки изучения зависимости химических реакций от температуры.

Оборудование и реактивы. Бюретки вместимостью 25-30 мл (3 шт.) или мерные цилиндры (50 мл), пробирки одинакового размера (диаметра) в штативе (10 шт), термостат, термометр, секундомер, растворы натрия тиосульфата (0,1 М) и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, вода дистиллированная.

Сущность работы. Зависимость скорости реакции от температуры можно изучить на примере реакции взаимодействия раствора тиосульфата натрия и серной кислоты.



при различных температурах. Скорость реакции измеряется временем от начала сливания растворов до появления во всех опытах одинаковой плотности суспензии серы. Чем меньше температура взаимодействующих растворов тиосульфата натрия и серной кислоты, тем больше будет этот промежуток времени (меньше скорость реакции). Желательно начать опыты с невысоких температур и постепенно повышать температуру на 10° .

Выполнение эксперимента

А. Налить в одну пробирку 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а в другую — 5 мл раствора H_2SO_4 . Поместить обе пробирки и термометр в стакан с водой комнатной температуры и через 5 мин

записать в таблицу показания термометра - t_1 . Не вынимая пробирку с тиосульфатом натрия из стакана с водой, добавить в нее содержимое пробирки с H_2SO_4 и начать отсчет времени по секундомеру с момента перемешивания до появления опалесценции (легкого помутнения). Записать время протекания реакции при данной температуре— τ_1 .

Б. В две другие пробирки налить такие же объемы растворов $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 . Поместить пробирки и термометр в стакан с водой. Стакан поставить на асбестовую сетку и нагреть воду до температуры на 10° выше комнатной. Затем проделать опыт так же, как и в первом случае, и отметить время по секундомеру — τ_2 .

В. Точно так же поступить с третьей парой пробирок, повысив температуру воды еще на 10° . Записать время по секундомеру — τ_3 . Результаты опытов записать в таблицу по форме:

Опыт	Температура опыта, t , $^\circ C$	Время до начала помутнения, m , с	Температурный коэффициент, γ
А	t_1	τ_1	γ_1
Б	t_2	τ_2	γ_2
В	t_3	τ_3	γ_3

Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции γ :

$$\gamma_1 = \tau_1 / \tau_2; \gamma_2 = \tau_2 / \tau_3; \gamma_3 = (\gamma_1 + \gamma_2) / 2.$$

Сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

Лабораторная работа 3. Влияние поверхности реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе.

Цель. Изучить влияние скорости химической реакции от площади поверхности реагентов.

Оборудование и реактивы. Технохимические весы, пробирки, секундомер, кусок мрамора, порошок мела или мрамора, разбавленный раствор соляной кислоты.

Выполнение эксперимента

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

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

Лабораторная работа 4. **Влияние активности катализатора на скорость химической реакции.**

Цель. Определение каталитической активности различных катализаторов.

Оборудование и реактивы. Пробирки, волюмометр, секундомер, колбы с отростком, ампулы (2-3 мл), диоксид марганца, диоксид свинца, растворы: перманганата калия (ОДМ), щавелевой кислоты (5%-ный), бромида калия (2М), пероксида водорода (30%-ный), сульфата марганца (2М), дихромата калия (5%-ный), аммиака (10%-ный).

Выполнение эксперимента

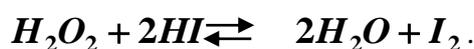
Разложение пероксида водорода

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

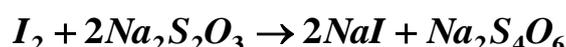
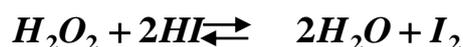
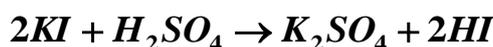
ЗАНЯТИЕ 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЙОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Реакция протекает по уравнению:



Йодистоводородную кислоту получают действием серной кислоты на **KI**:



Скорость реакции между H_2O_2 и HI зависит только от концентрации перекиси водорода.

Ход работы:

В колбу емкостью 200 мл вливают 100 мл 0,4% раствора KI и 5 мл 2Н раствора H₂SO₄.

В колбу прибавляют из бюретки 1 мл 0,05 Н раствора Na₂S₂O₃, затем 5 капель 0,5% раствора крахмала и 10 мл 0,05 Н раствора H₂O₂.

Тщательно перемешиваем раствор и по секундомеру (или часам) отмечаем в таблице момент первого появления голубого окрашивания (t₀). Быстро прибавляют из бюретки еще 1 мл 0,05 Н раствора Na₂S₂O₃ (перемешивают, вследствие чего голубое окрашивание исчезает) и вновь отмечают появление голубого окрашивания (t₁) и т.д., повторив эти операции 4-5 раз. Промежутки времени t₁, t₂ и т.д. отсчитывают от момента первого появления окрашивания (t₀), принимаемого за начало опыта.

Таким образом, в начальный момент опыта (t₀) содержится (A – 1) мл 0,05 Н раствора H₂O₂ и, следовательно, a = A – 1.

К моменту второго появления окрашивания (t₁) прореагирует еще 1 мл 0,05 Н раствора H₂O₂, следовательно, x = 1, к моменту третьего появления окрашивания x = 2 и т.д.

Константу скорости вычисляем по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \text{ или } k = \frac{2,303}{t} [\lg a - \lg(a-x)]$$

где k – константа скорости;

a – исходное количество вещества;

x – количество вещества за промежуток времени t;

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

Отношение количеств вещества под логарифмом можно заменить пропорциональным ему отношением объемов раствора.

Результаты работы записываем в таблицу:

Появление окрашивания	Время астрономическое	Время от начала опыта t = t _n – t ₀			$\frac{2,303}{t}$	a – x	lg(a – x)	lg a – lg(a – x)	k
		мин.	сек.	в мин					
1.	t ₀ =	-	-	-	-	9	0,9542	-	-
2.	t ₁ =					8	0,9031	0,0511	
3.	t ₂ =					7	0,8451	0,1091	
4.	t ₃ =					6	0,7782	0,1760	
5.	t ₄ =					5	0,6990	0,2552	
									k _{ср} =

Вопросы:

1. Предмет химической кинетики.
2. Что понимают под скоростью химической реакции?
3. В чем различие гомогенных и гетерогенных химических процессов?
4. Как выражается средняя и истинная скорость химических реакций?
5. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
6. Закон действия масс.
7. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
8. Как скорость химической реакции зависит от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.
9. Порядок и молекулярность реакции.
10. Какое явление называется катализом? Что такое катализатор?
11. Чем отличается гетерогенный катализ от гомогенного?
12. В чем особенности ферментативного катализа?

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.

ЗАНЯТИЕ 17

Решение типовых задач на применение закона Гесса. Расчет стандартной энтальпии реакции, калорийности продуктов, стандартной энтальпии образования веществ, энтропии реакции.

1. Приведите примеры экстенсивных и интенсивных параметров.
2. Какие формы передачи энергии существуют? Что такое работа и теплота?
3. Дайте определение понятиям внутренняя энергия и энтальпия.
4. Что в термодинамике понимается под стандартным состоянием?
5. Почему стандартные энтальпии сгорания не принимают положительных значений?
6. Вычислите стандартную энтальпию реакции:
$$6\text{KNO}_3 (\text{тв.}) + 5\text{S} (\text{тв.}) + \text{CaCO}_3 (\text{тв.}) \rightarrow 3\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{тв.}) + 2\text{CaSO}_4 (\text{тв.}) + 2\text{CO}_2 (\text{тв.}) + 3\text{N}_2 (\text{г.})$$
7. Вычислите стандартную энтальпию реакции:
$$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (\text{тв.}) + 2\text{O}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 (\text{ж.})$$
8. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:
$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$$

9. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:
 $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж.}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \text{ O C}_2\text{H}_5 (\text{ж.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$
10. Один из сортов сметаны содержит в 100 г : 15,0 г жиров, 2,9 г белка, 3,0 г углеводов. Вычислите для данного сорта массу, эквивалентную энергетической ценности 200 ккал (1 кал = 4,18 Дж).
11. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакции :
 $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж.}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж.}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COH} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$
12. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакции гидратации сывороточного альбумина, при 25 °С, если $\Delta H^0 = -6,08$ кДж/моль, и $\Delta S^0 = -5,85$ кДж/моль К.

ЗАНЯТИЕ 19, 20

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПОТЕМЕ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Приготовить следующие растворы:

I вариант:

1. 70 г 2,5 % раствора хлорида кальция из кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и воды (плотность раствора 1,1 г/мл).
2. 100 мл 0,1 М раствора карбоната натрия (плотность раствора 1,02 г/мл).
3. 100 мл 0,01 М раствора карбоната натрия.

Для первых двух растворов вычислить соответственно моляльную, молярную концентрации этих растворов, молярную концентрацию эквивалента вещества, массовую долю растворенного вещества, титр раствора и мольные доли компонентов в растворе.

ХОД РАБОТЫ

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА №1.

Оборудование и посуда: электронные весы, бюкс стеклянный, стакан стеклянный вместимостью 200 мл, цилиндр мерный вместимостью 100 мл, стеклянная палочка, промывалка с дистиллированной водой.

Производят расчет навески кристаллогидрата и объема воды, необходимые для приготовления раствора. Взвешивают на электронных весах пустой бюкс, а затем бюкс с навеской. Навеску вещества из бюкса переносят в стакан. С помощью цилиндра отмеривают необходимый объем дистиллированной воды. Водой из цилиндра трижды смывают в стакан остатки вещества на стенках бюкса. Оставшуюся в цилиндре воду выливают в стакан. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения вещества.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА №2

Оборудование и посуда: электронные весы, бюкс стеклянный, колба мерная вместимостью 100 мл, воронка стеклянная, промывалка с дистиллированной водой.

Производят расчет навески вещества. Взвешивают на электронных весах пустой бюкс, а затем бюкс с навеской. В мерную колбу помещают стеклянную воронку. Навеску из бюкса переносят с помощью воронки в мерную колбу. Используя промывалку, остатки вещества в бюксе трижды смывают водой, а затем доливают воду до половины объема колбы. Перемешивают содержимое колбы до полного растворения соли. Затем содержимое колбы доводят до метки водой, колбу закрывают пробкой и перемешивают.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА №3

Оборудование и посуда: колба мерная вместимостью 100 мл, пипетка вместимостью 10 мл, груша резиновая, промывалка с дистиллированной водой.

Производят расчет объема раствора, приготовленного по п. 2, необходимого для приготовления раствора заданной концентрации путем его разбавления. С помощью пипетки отбирают необходимый объем раствора и переносят его в мерную колбу. Затем содержимое колбы доводят до метки водой, колбу закрывают пробкой и перемешивают.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

II. Приготовить следующие растворы:

1. 65 г 1,25 % раствора хлорида магния из кристаллогидрата $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и воды (плотность раствора 1,04 г/мл).
2. 100 мл 0,05 н. раствора сульфата калия (плотность раствора 1,02 г/мл).
3. 100 мл 0,01 н. раствора сульфата калия.

III. Приготовить следующие растворы:

1. 85 г 1,75 % раствора тиосульфата натрия из кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и воды (плотность раствора 1,05 г/мл).
2. 100 мл 0,01 М раствора сульфата магния (плотность раствора 1,02 г/мл).
3. 100 мл 0,002 М раствора сульфата магния.

IV. Приготовить следующие растворы:

1. 55 г 2,2 % раствора гидрофосфата натрия из кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и воды (плотность раствора 1,1 г/мл).

2. 100 мл 0,08 н. раствора карбоната натрия (плотность раствора 1,02 г/мл).

3. 100 мл 0,02 н. раствора карбоната натрия.

V. Приготовить следующие растворы:

1. 95 г 1,5 % раствора ацетата натрия из кристаллогидрата $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и воды (плотность раствора 1,06 г/мл).

2. 100 мл 0,1 н. раствора сульфата аммония (плотность раствора 1,05 г/мл).

3. 100 мл 0,02 н. раствора сульфата аммония.

ЗАНЯТИЕ 21

Изучение ионных равновесий в растворах электролитов.

Расчет pH водных растворов кислот, оснований и солей.

Студент должен знать:

а) Понятия электролитов, неэлектролитов

б) Положения теории электролитической диссоциации.

в) Константы ионизации слабого электролита. Закон разведения Оствальда.

г) Общие положения теории Дебая-Хюккеля. Ионная сила раствора. Активность, коэффициент активности ионов.

Студент должен уметь:

а) Писать уравнения диссоциации электролитов и выражения для константы диссоциации слабых электролитов.

б) Объяснить смещение ионного равновесия при добавлении одноименных ионов

в) Писать уравнения реакций амфотерных электролитов с кислотами и щелочами.

Теоретическая часть

Учение о растворах представляет для медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости – кровь, лимфа, моча, слюна, пот – являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Биологические жидкости и ткани содержат много различных электролитов: NaCl , KCl , HCl , CaCl_2 , NaH_2PO_4 , NaHCO_3 и др. Концентрация ионов регулирует распределение воды между внеклеточным пространством и клетками тканей, а также между внеклеточным пространством и мочой. Кислотно-щелочное равновесие в крови и биожидкостях определяется содержанием слабых и сильных электролитов: Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , H_2CO_3 , NaHCO_3 и др. Ионы играют определенную роль в создании осмотического давления различных биологических жидкостей.

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

В конце XIX века швед С. Аррениус создал теорию электролитической диссоциации, с некоторыми поправками сохранившую значение и до настоящего времени.

До Аррениуса полагали, что электролиты проводят ток в результате диссоциации молекул на ионы под действием электрического поля. Но позже Аррениус пришел к выводу, что диссоциация молекул электролитов на ионы происходит уже в процессе растворения.

Распад молекул на ионы в растворителях называется **электролитической диссоциацией** (ионизацией).

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

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

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

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

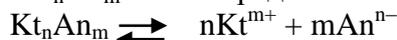
К сильным электролитам относятся все соли, образованные сильным основанием или сильной кислотой, и большая часть солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой. Из наиболее важных кислот и оснований к сильным электролитам принадлежат H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$.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

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

Слабые электролиты. Степень диссоциации

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

Диссоциацию электролита $K_t n A_n m$ можно представить:



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

Константа диссоциации для рассматриваемого электролита:

$$K_d = \frac{[K_t^{m+}]^n [A_n^{n-}]^m}{[K_t n A_n m]}$$

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

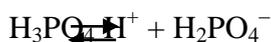
Для диссоциации уксусной кислоты:



константа диссоциации

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

Многоосновные кислоты и многоосновные основания диссоциируют ступенчато:



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

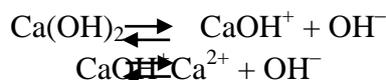


$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

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

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

Аналогично для многокислотных оснований:



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

Степенью диссоциации электролита называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу его молекул, введенных в раствор: $\alpha = N_u / N_p$,

где N_u – число молекул электролита, распавшихся на ионы, N_p – число молекул электролита, введенных в раствор (растворенных).

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

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

Рассмотрим эту взаимосвязь на примере диссоциации уксусной кислоты:



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

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

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

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (1)$$

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

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

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

$$\alpha \approx \sqrt{K_d V}.$$

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

Сильные электролиты не подчиняются этому закону.

Лабораторная работа

Опыт 1

Ионные равновесия в растворах слабых кислот на примере уксусной кислоты.

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

Опыт 2

Амфотерные электролиты

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

Вопросы:

1. Что понимается под электролитической диссоциацией веществ в растворах?
2. Какие вещества относятся к электролитам и неэлектролитам?
3. Изложите основные положения теории электролитической диссоциации.
4. Объясните процесс электролитической диссоциации в воде веществ с ионным типом связи.
5. Как происходит электролитическая диссоциация в воде веществ с ковалентным типом связи?
6. Что называется степенью диссоциации? Какие факторы влияют на степень диссоциации?
7. Что называется константой диссоциации? Какие электролиты подвергаются в растворах ступенчатой диссоциации? Напишите выражения констант диссоциации H_2Si H_2CO_3 по первой и второй ступеням. От каких факторов зависит константа диссоциации?
8. Какая взаимосвязь существует между степенью и константой диссоциации слабых электролитов? Сформулируйте закон разведения Оствальда.
9. Приведите примеры сильных электролитов. Почему для сильных электролитов применяют понятие «кажущаяся степень диссоциации»?
10. Что понимается под коэффициентом активности?

11. Что понимается под активностью электролита?
12. Что называют ионной силой раствора? Закон Дебая-Хюккеля. Формула Дебая-Хюккеля. Вычислите ионную силу 0,01 молярного раствора соли Na_3PO_4 .
13. Роль электролитов в процессах жизнедеятельности.

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.

ЗАНЯТИЕ 22

Гидролитические равновесия в растворах солей. Реакции необратимого гидролиза.

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.
- б) Объяснять, почему не подвергаются гидролизу соли сильного основания и сильной кислоты.

Содержание обучения.

Под гидролизом понимают реакции разложения вещества водой.

Гидролиз – частный случай сольволиза – взаимодействие растворенного вещества и растворителя.

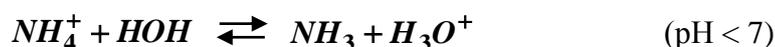
Гидролизу могут подвергаться: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т.д.

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

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. Соли сильной кислоты и слабого основания:



2. Соль слабой кислоты и слабого основания:



3. Соль сильного основания и слабой кислоты:



Гидролиз характеризуется степенью гидролиза α и константой гидролиза K .

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

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

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

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Степень гидролиза:
$$\alpha_z = \sqrt{\frac{K_z}{c_o}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot c_o}}.$$

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

Вычисление pH в растворах солей типа NaHCO₃, NaHS и др. производится по формуле:

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

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

3. Соль KtAn, образованная слабой кислотой HAn и слабым основанием KtOH

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

Расчетные формулы для определения концентрации ионов водорода и pH

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

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

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

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:

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

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

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

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

а) С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH и рассчитайте концентрации ионов H^+ в 0,1 моль/л растворах солей: Na_2SO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, NH_4CH_3COO , $NaCl$. Объясните результаты наблюдений. Запишите ионные уравнения реакций гидролиз этих солей.

б) В две пробирки налейте по 2-3 мл раствора Na_2CO_3 и Na_2SO_3 одинаковой концентрации. С помощью универсального индикатора определите pH растворов. Какая соль гидролизует в большей степени? Почему? Составьте ионные уравнения гидролиза. Пользуясь значениями соответствующих констант диссоциации кислот, рассчитайте степень гидролиза и pH растворов. Сопоставьте расчетные значения pH с определенными на опыте.

в) Проведите тот же опыт с растворами натрия водородкарбоната и водородсульфата ($NaHCO_3$ и $NaHSO_3$).

Опыт 4. 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.

Опыт 5. 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?

Контрольные вопросы:

1. Роль H_2O и растворов в жизнедеятельности. Физико-химические свойства воды, обуславливающие ее уникальную роль как единственного биорастворителя.
2. Что называется ионным произведением воды? Как оно определяется?
3. Объясните, как зависит величина ионного произведения воды от температуры?
4. Что называют водородным показателем pH среды?
5. Дайте определение гидролизу. Гидролиз с точки зрения протолитической теории.
6. Какие типы солей подвергаются гидролизу? Типы гидролиза.
7. Какова реакция среды водных растворов следующих солей: NH_4Cl , CH_3COOH , NH_4CN .
8. Напишите по стадиям уравнения реакций гидролиза следующих солей: $FeCl_3$, $CuSO_4$, Na_2SO_3 , CH_3COONH_4 .

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.

ЗАНЯТИЕ 23

Условия образования и растворения осадков. Гетерогенные равновесия.

Цель работы:

Научиться определять константу растворимости. Изучить условия образования и растворения осадков. На основании констант растворимости прогнозировать возможность образования и растворения осадков.

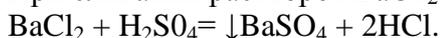
Теоретическая часть:

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

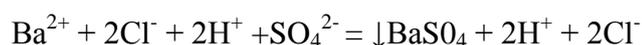
1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОСАДКА.

Реакции, идущие с выпадением осадков, называют реакциями осаждения.

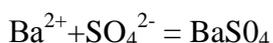
При сливании растворов BaCl_2 и H_2SO_4 образуется осадок BaSO_4 :



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

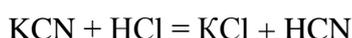


Из этой записи видно, что ионы Cl^- и H^+ не принимали участия в реакции. Уравнение реакции после приведения подобных ионов примет следующий вид:



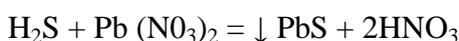
Последняя форма записи указывает на то, что сущность процесса состоит в соединении ионов Ba^{2+} с ионами SO_4^{2-} с образованием труднорастворимого сернокислого бария.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА:

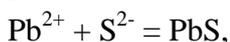


Поступая так же, как в предыдущем случае, найдем, что сущность реакции состоит в процессе: $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$.

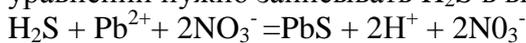
3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С СИЛЬНЫМ:



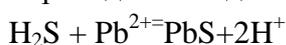
Необратимость реакции из-за образования труднорастворимого сернистого свинца указывает на то, что первопричиной процесса является связывание ионов свинца и серы:



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



и после приведения подобных членов:

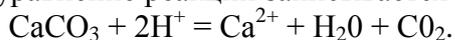


4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОСАДКА С КИСЛОТОЙ

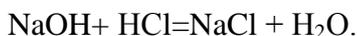


Реакция необратима из-за связывания ионов H^+ и ионами CO_3^{2-} с образованием слабой кислоты, разлагающейся на газ и воду.

При протекании процесса равновесие $CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ смещается вправо. Ввиду этого уравнение реакции записывается так:



5. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ



В подобных случаях процесс сводится к взаимодействию водородных и гидроксильных ионов $H^+ + OH^- = H_2O$.

Процесс растворения – реакция, обратная процессу осаждения.

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



Константа равновесия для этого процесса выразится следующим уравнением: $K = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] / [CaSO_4]$

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

$$K[CaSO_4] = K_{\square p}$$

получим $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = K_p$

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

$$K_p = \text{ПР}_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

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

$$\text{ПР}_{PbI_2} = [Pb^{2+}] [I^-]^2$$

$$\text{ПР}_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

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

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

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

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

$$c(K^m)^m \cdot c(A_n^{n-})^n > \text{ПР}(K_m A_n).$$

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

$$c(Kt^{m+})^n c(An^{n-})^m < PP(Kt_n A n_m).$$

Механизм функционирование кальциевого буфера.

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

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

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

Наряду с паратгормоном и кальцитонином- гормонами пептидной природы- в регуляции концентрации ионов кальция во внеклеточной жидкости принимает участие стероидный гормон- кальцитриол, образующийся в организме из холекальциферола(витамина D₃). Такое заболевание как рахит- размягчение и деформация растущих костей при недостатке витамина D указывает на непосредственное участие кальцитриола в процессе минерализации. У взрослых при D-гиповитаминозе повышается хрупкость костей и возрастает вероятность переломов.

Совместное действие гормонов сохраняет и поддерживает структуру костей.

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

Особенности процесса камнеобразования

В организме человека ионы Ca²⁺ могут образовывать малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не только образование малорастворимых соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Нарушение коллоидного равновесия вызывается уменьшением толщины защитного слоя из ионов стабилизатора и белковой защиты вокруг ультрамикрочастиц соединения, что приводит к их слипанию с образованием более крупных кристаллов. Таким образом, формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Слово «конкременты» происходит от латинского «скопление, срастание» - это камни, которые встречаются в полостных органах и выводных протоках желез человека. Химический состав конкрементов зависит от места их образования и состава жидкости, где

они образуются. Так, в желчном пузыре и протоках – они состоят из холестерина, желчных пигментов, а также $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 . Мочевые конкременты накапливаются в мочевыводящих путях и представляют из себя ураты, оксалаты, фосфаты и карбонаты. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

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

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

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

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

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

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

Лабораторная работа

Гетерогенные равновесия. Образование и растворение осадков

а) В пробирке смешайте 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,5 моль/л с 6 мл раствора NaCl ($c = 1$ моль/л). Выпавший тяжелый осадок свинца хлорида быстро оседает на дне пробирки. Проверьте полноту осаждения осадка, прибавив к жидкости над осадком 1-2 капли раствора HCl с концентрацией 2 моль/л. В случае полного осаждения свинца в виде PbCl_2 раствор над осадком не должен мутнеть. Добейтесь полноты осаждения PbCl_2 . Слейте раствор с осадка. Светлый раствор разделите на 2 ч. К одной прибавьте 2-3 капли раствора Na_2SO_4 ($c=1$ моль/л). Наблюдается ли образование осадка свинца сульфата? Сравните $K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2)$ с $K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4)$, объясните наблюдаемое явление. К другой части насыщенного раствора PbCl_2 прибавьте раствор KI ($c = 1$ моль/л). Что наблюдается? Объясните наблюдения, используя данные по растворимости PbCl_2 и PbI_2 . Напишите молекулярно-ионное уравнение наблюдаемых превращений.

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{ПР}}(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

б) Отлейте в пробирку 2 мл раствора CaCl_2 ($c = 0,5$ моль/л) и прибавьте к нему 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ той же концентрации. Образуется осадок кальция оксалата. Разделите содержимое пробирки вместе с осадком на две части. К одной прибавьте 1 мл раствора HCl ($c = 1$ моль/л), а к другой 1 мл раствора уксусной кислоты той же концентрации. В обеих ли пробирках растворится осадок кальция оксалата? Объясните результат опыта, используя данные по растворимости кальция оксалата, а также константы кислотности уксусной и щавелевой кислот. Напишите ионно-молекулярные уравнения наблюдаемых превращений.

$$K_{\text{IP}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-10};$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{a,1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,059; \quad K_{a,2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6,4 \cdot 10^{-5}.$$

в) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора железа (II) сульфата ($c = 0,1$ моль/л), а во вторую - такой же объем раствора меди (II) сульфата той же концентрации. Прилейте в обе пробирки по 1-2 мл растворов натрия сульфида ($c = 0,01$ моль/л). Что наблюдается? Напишите ионные уравнения наблюдаемых реакций. Слейте растворы с осадков и к осадкам FeS и CuS прилейте немного 2 моль/л раствора соляной кислоты. Оба ли осадка растворились? Составьте уравнение реакции. Объясните различие в растворимости осадков, используя значение произведений растворимости.

$$K_{\text{IP}}(\text{FeS}) = 5,0 \cdot 10^{-18}; \quad K_{\text{IP}}(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}.$$

Вопросы:

1. Приведите примеры образования осадков, объясните закономерности их образования.
2. Как достигается полнота осаждения осадков?
3. Написать молекулярно-ионные уравнения взаимодействия $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с NaCl .
4. Где используется в биохимическом анализе метод осаждения?

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.

ЗАНЯТИЕ 24, 25

Осмотические свойства растворов

Решение задач по теме «Коллигативные свойства растворов»

Студент должен знать:

- а) Характеристику растворов, их компонентов.

б) Способы выражения концентрации растворов, растворимость веществ.

в) Определение закона Рауля через молярную долю растворителя и растворенного вещества

г) Следствия из закона Рауля

д) Определение осмоса; экзосмоса; эндосмоса

Студент должен уметь:

а) Формировать и применять для расчета свойств растворов законы осмоса и законы Рауля

б) Расчеты различных концентраций растворов

в) Определять молярную массу вещества эбуллиоскопическим и криоскопическим методом.

Раствором называют находящуюся в состоянии равновесия гомогенную систему переменного состава из двух или более веществ.

Вещества, составляющие раствор, называют **компонентами раствора**.

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

Для медиков наибольший интерес представляют жидкие растворы, к которым относятся плазма крови, моча, лимфа и другие биологические жидкости, представляющие собой очень сложные смеси белков, липидов, углеводов, солей, растворенных в воде. Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в живых организмах протекают в растворах.

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

Изучение свойств растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать в медицинской практике.

Концентрация является важнейшей характеристикой раствора.

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

В химии применяются разнообразные способы выражения концентрации растворов.

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

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

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

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

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ра}} = \frac{m(X)}{M(X)V_{p-ра}}; \text{ моль/л (моль/м}^3\text{)},$$

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

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

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

где $m_{p-ля}$ – масса растворителя.

Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора. Единица измерения титра г/см³ (или г/мл)

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра}}.$$

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

$$C_n = \frac{n_{\text{э}}}{V_{p-ра}}, \text{ моль/л (моль/м}^3\text{)}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Диффузия

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

Коллигативные свойства разбавленных растворов

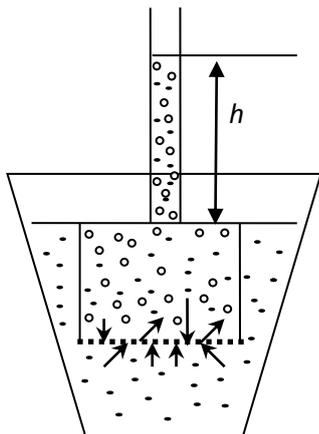
Осмоз

Весьма важным в биологическом отношении свойством растворов является осмос.

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

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

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



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

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

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

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

Каждая живая клетка имеет оболочку или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойством полупроницаемости. Так, оболочка эритроцитов непроницаема для ряда катионов (например, для K^+ и Na^+), хотя она свободно пропускает анионы и воду. Помещая животные или растительные клетки в дистиллированную воду, можно наблюдать перемещение воды внутрь клеток, что ведет к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Если в таком опыте использовать эритроциты, то вода окрасится в гемоглобином в красный цвет. Подобное разрушение клеток путем разрыва их оболочек (или поверхностных слоев протоплазмы) называют **лизисом**, а в случае эритроцитов – **гемолизом**.

В крепких растворах солей отмечается, наоборот, сморщивание клеток (**плазмолиз**), обусловленное потерей воды, перемещающейся из них в более концентрированный внешний раствор.

Растворы солей с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению раствора, взятого за стандарт, называются **изотоническими** (изос – по-гречески равный). Растворы с осмотическим давлением более высоким, чем в стандарте, называются **гипертоническими**, с меньшим давлением – **гипотоническими**.

Вопросы:

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

Литература

3. 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.
4. 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.

Осмотические свойства растворов

Опыт 1. Наблюдение явлений гемолиза и плазмолиза эритроцитов.

Цель. Изучить влияние концентрации веществ в окружающей среде на состояние эритроцитов и объяснить его, применяя понятие об осмотическом давлении.

Оборудование. Микроскоп, штатив с пробирками, микропипетки, вместимостью 5 и 1 мл, предметные и покровные стекла.

Реактивы. Донорская кровь, водные растворы хлорида натрия с массовыми долями 0,25; 0,9 и 4%.

Выполнение эксперимента

В 3 пробирки вносят пипеткой по 3 мл трех растворов хлорида натрия различной концентрации. В каждую пробирку добавляют микропипеткой по 0,5 мл крови. Перемешивают стеклянной палочкой. По одной капле каждой смеси наносят палочкой на предметные стекла, закрывают покровными стеклами и изучают препараты под микроскопом. Зарисовывают форму эритроцитов в каждом случае.

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

Опыт 2. Древоподобные образования.

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

Вопросы к опытам:

1. В каком растворе наблюдалось осмотическое равновесие между эритроцитами и средой?
2. Зависит ли осмотическое давление от природы растворенного вещества?
3. Можно ли оценить осмотическое давление раствора по температуре его замерзания (кипения)?
4. Почему в 4 % - м растворе хлорида натрия эритроциты не наблюдались?

ЗАНЯТИЕ 27

IA ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ. СВОЙСТВА КАТИОНОВ АММОНИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ

Студент должен знать:

- а) Общую характеристику IA группы элементов с точки зрения периодической системы, свойства этих элементов.
- б) Значение биогенных элементов IA группы в организме.

Студент должен уметь:

- а) Обнаруживать ионы аммония и калия и натрия в растворах с помощью соответствующих реагентов.

Содержание обучения:

К s-элементам относится 13 элементов, общим свойством которых является заполнение в их атомах s-подуровня внешнего энергетического уровня.

Общая электронная формула внешней оболочки элементов I A-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) – ns^1 , следовательно, на внешнем энергетическом уровне данных элементов содержится по одному электрону.

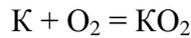
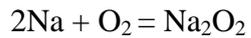
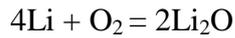
В IA-группу входят s-элементы – щелочные металлы, исключительно важные для нормальной жизнедеятельности животных и человека. Наибольшее значение для живых организмов имеют макроэлементы Na и K.

Все элементы I A-группы очень сходны по свойствам, что объясняется однотипным строением не только валентной электронной оболочки, но и предвнешней (за исключением лития).

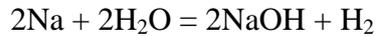
Сходство электронного строения ионов щелочных металлов определяет и близость их действия на биологические процессы. Так, Na и Li накапливаются во внеклеточной жидкости, а K, Rb, Cs – во внутриклеточной.

Щелочные металлы относятся к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Хим. активность щелочных металлов закономерно увеличивается с ростом радиуса атомов, т.к. ослабевает связь внешних валентных электронов с ядром.

При взаимодействии с кислородом литий образует оксид, а остальные щелочные металлы – пероксиды и надпероксиды:



Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов (щелочей):



Интенсивность взаимодействия растет в ряду литий-цезий. Гидроксиды образуются и при взаимодействии с водой оксидов щелочных металлов.

Биологическая роль и применение в медицине s-элементов IA-группы

Вследствие близких значений радиусов ионов, энергии ионизации, в живых организмах натрий и литий ведут себя сходным образом. Близость их свойств обуславливает также их взаимозамещаемость в организме. Так, при избыточном введении ионов натрия или лития в организм они способны эквивалентно замещать друг друга. На этом основано введение натрия при отравлении солями лития: по принципу Ле-Шателье равновесие между ионами лития и натрия в организме сдвигается в направлении выведения Li^+ , что приводит к снижению его концентрации.

По содержанию в организме человека натрий и калий относятся к макроэлементам, а остальные щелочные металлы – к микроэлементам. Натрий и калий относятся к жизненно необходимым элементам, постоянно содержатся в организме, участвуют в обмене веществ.

Натрий является основным внеклеточным элементом. Концентрация ионов Na^+ внутри клетки примерно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. Наоборот, концентрация ионов K^+ примерно в 35 раз выше внутри клетки, чем вне ее.

Чтобы поддержать такое равновесие, ионы калия должны постоянно перемещаться из внешней среды, где их концентрация меньше, внутрь клетки, в среду с более высокой концентрацией ионов K^+ . И наоборот, ионы натрия из клетки, где их концентрация ниже, переходят во внеклеточную жидкость с более высокой концентрацией Na^+ .

Самопроизвольно такой процесс протекать не может. Такое распределение обеспечивается работой натрий-калиевых насосов. Такие насосы, поддерживающие данный градиент концентраций, требуют большой затраты энергии.

Данный процесс может иметь место за счет энергии, выделяющейся в результате гидролиза молекул АТФ. В ходе гидролиза одной молекулы АТФ три иона Na^+ выводятся из клетки, а два иона K^+ поступают внутрь клетки. За счет такого дисбаланса электрических зарядов на клеточной мембране возникает разность потенциалов.

Ионы натрия играют важную роль в обеспечении постоянства внутренней среды организма, обеспечивают кислотно-основное равновесие организма. В виде гидрокарбоната (питьевая сода) натрий используют при различных заболеваниях, сопровождающихся повышенной кислотностью желудочного сока, так как она нейтрализует избыточную соляную кислоту:



Ион калия является основным внутриклеточным катионом. Он распространен по всему организму (печень, почки, сердце, костная ткань и т.д.). Ионы K^+ играют важную роль в нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях, являются важными активаторами ферментов, находящихся внутри клетки.

Литий, рубидий, цезий относятся к микроэлементам. Они постоянно содержатся в организме, но биологическая роль их еще не выяснена. Известно, что рубидий является полным аналогом калия, он также накапливается во внутриклеточной жидкости и может в различных процессах замещать эквивалентное количество калия. Рубидий активирует многие те же ферменты, что и калий (альдегиддегидрогеназу и др.)

Радиоактивные изотопы ^{137}Cs и ^{87}Rb используют в радиотерапии злокачественных опухолей, а также при изучении метаболизма калия.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ НА ПРАКТИЧЕСКОМ ЗАНЯТИИ

Свойства катиона аммония

Опыт 1. *Реакция среды в растворах солей аммония.*

Отобрать 3-5 капель раствора соли аммония в пробирку и определить с помощью универсальной индикаторной бумажки pH раствора. Объяснить полученный результат.

Опыт 2. *Взаимодействие солей аммония со щелочами.*

Отобрать в пробирку 5 капель раствора соли аммония (NH_4Cl), прибавить 5 капель раствора KOH и слегка нагреть. Определить по запаху, какой выделяется газ.

Подержать над пробиркой влажную индикаторную бумагу (универсальную, лакмусовую или фенолфталеиновую). Как изменяется цвет индикаторной бумаги? Объяснить наблюдаемое явление.

Опыт 3. *Открытие иона аммония в растворе с помощью реактива Несслера.* 1 каплю раствора соли аммония поместить на часовое (или предметное) стекло. Рядом поместить 1 каплю реактива Несслера. Соединить с помощью стеклянной палочки обе капли. Что наблюдается? Записать наблюдение и уравнение реакции.

Вопросы:

1. Какова реакция среды в растворах солей аммония? Почему?
2. Написать качественные реакции на катион аммония.

Свойства катиона калия

Опыт 1. *Образование малорастворимого гидротартрата калия.*

К 2-3 каплям конц. раствора соли калия прибавить столько же капель раствора гидротартрата натрия. Потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки и дать немного постоять. Образуется белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$. Для проверки условия протекания реакции полученную смесь взболтать и разделить на 3 пробирки. В первую пробирку добавить 3-4 капли одномолярного раствора серной кислоты, во вторую – 4-5 капель раствора NaOH ($c = 2$ моль/л), а в третью – 4-5 капель дистиллированной воды и

подогреть на водяной бане. Что наблюдается? Записать наблюдения, уравнения образования осадка и его растворение.

Опыт 2. *Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия.*

3 капли раствора хлорида калия поместить в пробирку и добавить 3 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия. Зафиксировать цвет выпавшего осадка и записать уравнение реакции. Проверить растворимость осадка в кислотах и щелочах.

Вопросы:

1. Написать качественные реакции на катион калия. Указать условия проведения реакций.
2. Написать уравнения реакций растворения осадка гидротартрата калия в кислоте и в щелочи.
3. Написать уравнение реакции растворения осадка гексанитрокобальтата (III) калия-натрия в кислоте.

Занятие 28

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА S-ЭЛЕМЕНТОВ. СВОЙСТВА КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, БАРИЯ

Студент должен знать:

- а) Общую характеристику, свойства элементов IIА группы, значение их в биологических процессах.
- б) Качественные реакции на элементы IIА группы.

Студент должен уметь:

- а) Определять катионы магния, кальция и бария в растворах с помощью соответствующих реагентов.
- б) Сравнить растворимость и прогнозировать растворение осадков в кислотах и щелочах.

Теоретическая часть

К s-элементам IIА-группы относятся Be, Mg и щелочно-земельные металлы – Ca, Sr, Ba, Ra. Наиболее важными для живых организмов являются макроэлементы магний и кальций и микроэлементы стронций и барий.

Атомы этих элементов имеют по 2 валентных электрона на s-подуровне внешнего энергетического уровня. В нормальном состоянии у атомов этих элементов нет неспаренных электронов, но при переходе в возбужденное состояние один из s-электронов переходит на p-подуровень. Это обуславливает проявление степени окисления +2.

Свойства магния и бериллия существенно отличаются от свойств щелочно-земельных металлов. Это связано со значительным различием радиусов их атомов и ионов. Отличие Be связано еще и с тем, что его валентным электронам предшествует двухэлектронная оболочка. Кроме того, отличие химических свойств обусловлено тем, что кальций, стронций и барий

имеют свободные d-орбитали, близкие по энергии к s-орбиталям внешнего энергетического уровня.

Радиус Be намного меньше других s-элементов, следовательно, энергия ионизации его существенно выше, чем у остальных элементов. Be является амфотерным элементом, для него характерна ковалентная связь с атомами других элементов. В обычных условиях Be образует наиболее прочные комплексные ионы в ряду элементов этой группы. Этим обусловлено токсическое действие этого катиона.

Магний и бериллий являются антагонистами, т.е. добавление одного приводит к вытеснению другого. Поэтому при отравлении солями Be вводят избыток солей магния.

Элементы IIА-группы – сильные восстановители, восстановительная активность в ряду Be-Ra растет, энергия ионизации падает. Они легко окисляются на воздухе, но при этом образуются оксиды, а не пероксиды. Они вытесняют водород из воды даже при комнатной температуре, образуя гидроксиды. Be с водой не реагирует, т.к. его поверхность покрыта плотной оксидной пленкой.

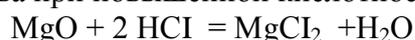
Основные свойства гидроксидов в ряду Ba-Ra усиливаются с ростом радиуса атомов. Оксиды и гидроксиды s-элементов, за исключением Be проявляют основные свойства. BeO и Be(OH)₂ амфотерны.

Все s-элементы при нагревании реагируют с простыми веществами – водородом, азотом, фосфором, углеродом, галогенами и др.

Многие соли этих элементов малорастворимы в воде: галогениды – фториды кальция и магния, фосфаты магния и щелочно-земельных металлов. Из сульфатов растворимы только сульфат магния и бериллия.

Биологическая роль и применение в медицине s-элементов IIА-группы

Оксид магния применяется в медицине в качестве лекарственного препарата. Основные свойства и нерастворимость в воде обуславливают применение его в качестве антацидного средства при повышенной кислотности желудочного сока:



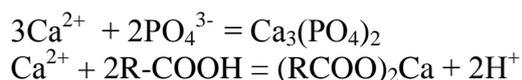
Оксид магния имеет преимущество перед пищевой содой, т.к. при взаимодействии его с кислотой не образуется углекислый газ.

В качестве адсорбирующего и обволакивающего средства в медицине широко применяют силикатное производное магния – тальк

2MgSiO₃ Mg(HSiO₃)₂. Это соединение используют также в качестве компонента для приготовления лекарственных форм – паст и таблеток.

Ион магния, как и калия, является внутриклеточным катионом. Концентрация ионов магния внутри клеток примерно в 2,5-3 раза выше, чем во внеклеточной жидкости. Ион магния играет важную роль в организме человека. Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации ион Mg²⁺ образует более прочные связи, чем ион Ca²⁺ и поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов.

Кальций относится к макроэлементам. Он содержится в каждой клетке человеческого организма. Основная масса кальция находится в костной и зубной тканях. Кальций, вводимый с пищей, только на 50% всасывается в кишечнике, что является следствием образования в желудочно-кишечном тракте труднорастворимых фосфата кальция и кальциевых солей жирных кислот:



Кальций является внеклеточным элементом и т.к. он практически не используется внутри клетки, то выступает в качестве строительного материала в организме, костях, зубах.

Стронций относится к примесным микроэлементам. Он концентрируется главным образом в костях, частично замещая кальций. Важную роль он играет в процессах костеобразования. Определение содержания стронция в плазме и эритроцитах используют для диагностики и прогнозирования заболеваний лейкозом. Этот тест связан с тем, что при лейкозах содержание стронция в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах растет.

Барий является примесным микроэлементом. Биологическая роль его пока не выяснена. Ионы бария являются токсичными для организма. Механизм действия солей бария заключается в том, что ионы Ba^{2+} , имея одинаковый радиус с ионом K^+ , конкурируют с ним в биохимических процессах. В результате такой взаимозамещаемости возникает гипокалиемия. Ионы бария могут проникать и в костные ткани, вызывая эндемические заболевания.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ НА ПРАКТИЧЕСКОМ ЗАНЯТИИ

Свойства катионов магния.

Опыт 1. *Получение и свойства гидроксида магния.*

К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 2-3 капли раствора аммиака (гидроксида аммония). Изучить отношение образовавшегося осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к действию кислот, щелочей, солей аммония. Объяснить наблюдаемые явления.

Опыт 2. *Получение и свойства гидроксида магния.*

К 2-3 каплям раствора соли магния прилить 2-3 капли аммиачной буферной смеси (смесь NH_4Cl и NH_4OH) и 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия. Если осадок не выпал, потереть стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Испытать действие на осадок соляной, серной и уксусной кислот. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Вопросы:

1. Написать качественные реакции на катион магния.
2. Написать уравнения реакций растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в кислотах и солях аммония.
3. Почему $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не взаимодействует со щелочами?
4. Написать уравнения реакций растворения осадка фосфата аммония-магния в минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Объяснить, почему в уксусной кислоте реакция идет в другом направлении.

Свойства катионов кальция.

Опыт 1. *Образование малорастворимого сульфата кальция.*

В две пробирки поместить по 3-4 капли раствора хлорида кальция. В первую добавить 2-3 капли одномолярного раствора H_2SO_4 , вторую - 2-3 капли спиртового раствора H_2SO_4 . Сравнить результаты.

Опыт 2. *Образование малорастворимого оксалата кальция.*

К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавить в одной пробирке 2-3 капли оксалата аммония, а в другой - столько же щавелевой кислоты. Записать наблюдение и уравнение образования осадка оксалата кальция. Испытать действие на осадок уксусной и соляной кислот.

Опыт 3. *Образование осадка гидрофосфата кальция и карбоната кальция.*

а) К 2-3 каплям раствора соли кальция прибавить 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия.

б) Прodelать то же самое, взяв в качестве реактива карбонат натрия.

Испытать растворимость полученных осадков в соляной кислоте. Записать наблюдения и уравнения реакций.

Опыт 4. *Действие на растворы солей кальция хроматами и дихроматами.* Проверить, образуют ли осадок хроматы и дихроматы с катионом кальция.

Вопросы:

1. Написать качественные реакции на катион кальция.
2. Почему спиртовой раствор серной кислоты осаждает сульфат кальция в большем количестве, чем водный?
3. Почему щавелевая кислота осаждает оксалат кальция в меньшем количестве, чем оксалат аммония?
4. Почему оксалат, гидрофосфат и карбонат кальция растворяются в соляной и не растворяются в уксусной кислоте? Написать уравнения реакций.

Свойства катиона бария

Опыт 1. *Реакция с сульфатами.*

В три пробирки отобрать по 3-4 капли раствора хлорида бария. В первую пробирку прибавить 2-3 капли насыщенного раствора сульфата стронция, во вторую – 2-3 капли гипсовой воды, в третью – 2-3 капли одномолярного раствора серной кислоты. Сравнить результаты.

Основываясь на результатах предыдущих опытов, сделать вывод об изменении растворимости в ряду сульфатов s-элементов ПА-группы.

Опыт 2. *Реакция с хроматом и дихроматом калия.*

В две пробирки отобрать по 3-4 капли раствора $BaCl_2$. в первую пробирку прибавить 2-3 капли раствора хромата калия (K_2CrO_4), во вторую – столько же дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$). Сравнить результаты в обеих пробирках и с результатами аналогичного опыта с солью кальция. Испытать растворимость осадка хромата бария в соляной и уксусной кислотах.

Опыт 3. *Образование оксалата бария.*

В две пробирки отобрать по 3-4 капли раствора $BaCl_2$. В первую пробирку прибавить 2-3 капли раствора щавелевой кислоты, во вторую – 2-3 капли раствора оксалата аммония. Сравнить результаты между собой и с результатами аналогичного опыта с катионом кальция. Сделать вывод о сходстве и отличии свойств оксалатов кальция и бария.

ЗАЧЕТНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Как изменяется химическая активность щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента?
2. Привести примеры антагонизма ионов Na^+ и K^+ .
3. Какова биологическая роль ионов Li^+ , Na^+ , K^+ в организме?
4. На чем основано применение в медицине гипертонических растворов хлорида натрия?
5. При повышенной кислотности желудочного сока применение какого из препаратов – $NaHCO_3$ или MgO сопровождается меньшим побочным эффектом?
6. Почему при отравлении солями бериллия добавляют избыток солей магния?
7. Привести примеры антагонизма ионов кальция и магния.

8. Объяснить, почему ион Ba^{2+} токсичен для организма?
9. Как меняется восстановительная активность в ряду Be-Ra?
10. Каков механизм действия препарата «магний перекись»?

Занятие 29

ГИДРОЛИЗ КАТИОНОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ. ОБРАЗОВАНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОВ

Студент должен знать:

- а) Положение d-элементов в ПС. Строение электронных оболочек атомов d-элементов.
- б) Характеристику общих свойств d-элементов и зависимость химических свойств соединений d-элементов от свойств атомов.
- в) Роль d-элементов в живых организмах. d-элементы – металлы жизни.
- г) Роль биоккомплексов металлов в живых организмах.
- д) Примеры важнейших биоккомплексов, в которых d-элементы выполняют роль комплексообразователей.
- е) Катионы железа, меди, цинка, кобальта как важнейшие комплексообразователи.

Студент должен уметь:

- а) Писать уравнения реакций поэтапного гидролиза для солей d-элементов.
- б) Определять кислотно-основные свойства образующихся гидроксидов.
- в) Писать уравнения реакций образования комплексных соединений с гексацианоферратом калия и реакции образования аммиачных комплексов.
- г) проводить характерные реакции для d-элементов в состоянии окисления +2 и +3 в комплексах, растворимых в воде, или в кристаллах с координационными числами 6 и 4.

Содержание обучения.

К безусловно биогенным d-элементам относят d-элементы четвертого периода и молибден.

Наличие большого числа неспаренных электронов и свободных орбиталей приводит к тому, что все d-элементы проявляют переменную степень окисления, образуют большое число комплексных соединений и их соединения и ионы, как правило, окрашены.

Атомы и катионы d-элементов легко поляризуются, т.е. они являются значительно более мягкими, чем катионы s-элементов. Связи их с лигандами в комплексах обладают большей ковалентностью.

У d-элементов четвертого периода более устойчивыми являются соединения, где элементы находятся в низших состояниях окисления (особенно в кислой среде). У d-элементов-аналогов пятого и шестого периодов значительно более устойчивы высшие состояния окисления.

Устойчивость высшего состояния окисления уменьшается с увеличением номера группы. Особенно этот факт заметен на примере первого ряда d-элементов. После Mn, т.е. у Fe, Co, Ni, состояния с наибольшей степенью окисления реализовать очень трудно. Это видно из табл. 1, где даны характерные степени окисления первого ряда d-элементов. Наиболее типичные степени окисления набраны полужирным шрифтом, а в скобках даны малохарактерные или малоустойчивые степени окисления.

Для d-элементов в состоянии окисления +2 и +3 в комплексах, растворимых в воде, или в кристаллах характерны координационные числа 6 и 4, между ними можно отметить большое сходство химических свойств.

Аквакомплексы катионов d-элементов обладают заметными кислотными свойствами:



Молекулы воды, входящие в состав смешанных комплексов этих катионов, также являются хорошими донорами протонов.

Оксиды и гидроксиды d-элементов, в которых элемент находится в низких степенях окисления (+2 и +3), амфотерны. По мере возрастания степени окисления оксиды и гидроксиды данного элемента приобретают все более кислый характер.

Водные растворы солей d-элементов подвергаются гидролизу.

Одним из важнейших свойств d-элементов является их способность образовывать комплексные ионы.

Комплексный ион образуется в том случае, когда одна или несколько молекул либо отрицательно заряженных ионов присоединяются к *центральному атому*. Молекула или отрицательно заряженный ион, присоединенные к центральному атому, называются *лигандами*. Обычно они присоединяются к центральному атому в результате образования координационной связи. Поэтому образующиеся соединения называются координационными соединениями, а число лигандов, присоединенных к центральному атому, называется *координационным числом* (КЧ).

Заряды, имеющиеся на комплексном ионе, делокализованы по всему иону. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда центрального атома и зарядов лигандов. Заряды этих комплексных ионов вычисляются следующим образом:



Лабораторная работа Опыт. Гидролиз катионов d-элементов

Оборудование: Микропробирки, часовые и (или) предметные стекла, стеклянная палочка, тигель, газовая горелка, микроскоп, железные канцелярские скрепки, 10 шт. микропробирок в штативе.

Реактивы: Растворы солей катионов Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} , соль Мора, универсальная индикаторная бумага.

Ход работы:

Приготовьте для выполнения опытов 10 чистых микропробирок в штативе. Запишите в лабораторном журнале таблицу по следующей форме:

Пробирка	Исследуемый катион	Окраска растворов	Окраска индикаторной бумаги	pH раствора
1	Cr^{3+}			
2	Mn^{2+}			
3	Fe^{2+}			
4	Fe^{3+}			
5	Co^{2+}			
6	Ni^{2+}			

Отберите в пробирки 1, 2, 4-6 по 3-4 капли растворов солей указанных катионов. В пробирке 3 приготовьте раствор соли Мора. Запишите в таблицу окраску растворов.

Обмакните стеклянную палочку в раствор в пробирке 1 и смочите мокрой палочкой универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску бумаги с цветной шкалой, связывающей окраску с pH раствора. Запишите цвет бумаги и значение pH в таблицу. Ополосните стеклянную палочку водой и повторите опыт с раствором соли в пробирке 2 и т.д.

По окончании опыта палочку ополосните водой. Растворы используйте для проведения опыта «Образование гидроксидов катионов d-элементов и изучение их свойств».

Вопросы:

1. При анализе наблюдений опыта отметьте, у каких катионов степень гидролиза больше, у каких – меньше.
2. Какой катион – Fe^{2+} или Fe^{3+} - гидролизуется в большей степени? Почему?
3. Сформулируйте выводы о зависимости степени гидролиза катионов d-элементов от природы катиона и заряда.
4. Напишите в общем виде ионное уравнение реакции гидролиза катионов (лучше с точки зрения протолитической теории кислот и оснований).

Опыт. *Образование гидроксидов катионов d-элементов и изучение их свойств*

Оборудование: Микропробирки, часовые и (или) предметные стекла, стеклянная палочка, тигель, газовая горелка, микроскоп, железные канцелярские скрепки, 10 шт. микропробирок в штативе.

Реактивы: Растворы солей катионов Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} KOH или NaOH (с = 0,2 моль/л и 6 моль/л), H_2SO_4 (с = 3 моль/л).

Ход работы:

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив		
		KOH, недостаток	KOH, избыток	H_2SO_4
1	Cr^{3+}			
2	Mn^{2+}			
3	Fe^{2+}			
4	Fe^{3+}			
5	Co^{2+}			
6	Ni^{2+}			
7	Cu^{2+}			
8	Zn^{2+}			
9	Hg^{2+}			
10	Hg_2^{2+}			

Отберите в пробирки по 3–4 капли растворов солей, указанных в таблице катионов. Расположите пробирки в штативе в соответствии с номерами. Затем прибавьте в каждую пробирку по 1–2 капли раствора KOH (или NaOH) с = 2 моль/л (KOH, недостаток). Отметьте в таблице цвет образовавшихся осадков гидроксидов (в пробирках с катионами ртути (9 и 10) выпадают оксиды HgO и Hg₂O соответственно). Обратите внимание, что окраска оксидов Mn(II) и Fe(II) изменяется с течением времени.

Затем в те же пробирки прибавьте, по 2–3 капли раствора KOH с = 6 моль/л (концентрированный раствор щелочи, избыток). Отметьте, какие осадки растворились в избытке щелочи. Затем в те же пробирки прибавьте по 8–10 капель раствора H₂SO₄ с = 3 моль/л. Запишите наблюдения.

Вопросы:

1. При анализе наблюдений объясните, почему изменялся цвет гидроксидов железа (II) и марганца (II).
2. Какие из гидроксидов обладали заметными кислотными свойствами?
3. Напишите в общем виде реакции образования нерастворимых в воде гидроксидов.
4. Напишите уравнение реакции растворения гидроксидов цинка и хрома в избытке щелочи.

Лабораторная работа

Оборудование: Микропробирки, часовые и (или) предметные стекла, стеклянная палочка, тигель, газовая горелка, микроскоп, железные канцелярские скрепки, 10 шт. микропробирок в штативе.

Реактивы: Растворы солей катионов Cr³⁺; Mn²⁺; Fe²⁺; Fe³⁺; Co²⁺; Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, разбавленный и концентрированный раствор аммиака, растворы калия гексацианоферратов (I) и (II).

Опыт 1. Образование аммиачных комплексов d-элементов

Ход работы:

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив	
		NH ₃ (разб.)	NH ₃ (конц.)
1	Cr ³⁺		
2	Mn ²⁺		
3	Fe ²⁺		
4	Fe ³⁺		
5	Co ²⁺		
6	Ni ²⁺		
7	Cu ²⁺		
8	Zn ²⁺		
9	Hg ²⁺		

Отберите в пробирки по 2-3 капли солей указанных катионов. Затем прибавьте в каждую пробирку по 1-2 капли разбавленного водного раствора аммиака. В соответствующей графе наблюдений отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида. Затем в те же пробирки

прибавьте по 5-8 капель концентрированного водного раствора аммиака. Отметьте, в каких случаях произошло растворение осадка (с образованием комплексного аммиаката), и цвет полученного раствора. В последней графе отметьте, для каких элементов характерно образование комплексов, где роль лиганда выполняет NH_3 . По окончании опыта вымойте пробирки.

Опыт 2. Образование нерастворимых в воде гексацианоферратов.

Ход работы:

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме:

Пробирка	Катион	Реактив	
		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
1	Cr^{3+}		
2	Mn^{2+}		
3	Fe^{2+}		
4	Fe^{3+}		
5	Co^{2+}		
6	Ni^{2+}		
7	Cu^{2+}		
8	Zn^{2+}		

Данный опыт можно провести капельным методом или на стекле. На часовое или предметное стекло поместите 1 каплю реактива и 1 каплю раствора соответствующего катиона. Соедините капли с помощью стеклянной палочки. Запишите наблюдения (цвет осадков). Ниже приведены формулы выпадающих осадков:

Катион	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Mn^{2+}	$\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Fe^{2+}	$\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Fe^{3+}	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-
Co^{2+}	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Ni^{2+}	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Cu^{2+}	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Zn^{2+}	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Вопросы:

1. В какой среде у d-элементов более устойчивы низкие степени окисления. Подтвердите ответ примерами из проделанных опытов.
2. Какие из изученных катионов более мягкие? Какие более жесткие? Подтвердите ответ анализом результатов опыта «Образование комплексных аммиакатов».

ЗАНЯТИЕ 30

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ D-ЭЛЕМЕНТОВ I, II, VI, VII, VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Лабораторная работа

Свойства соединений хрома

Опыт 1. *Окисление хрома (III) в хромат-ионы*

Ход работы:

Отберите в пробирку 2-3 капли раствора хрома (III) сульфата, прибавьте 3-4 капли раствора КОН 6 моль/л и 3-4 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Запишите наблюдаемые изменения: выпадение и растворение осадка при добавлении щелочи, изменения окраски раствора. Если при добавлении к раствору H_2O_2 цвет не изменяется, нагрейте смесь на водяной бане. Отметьте изменение цвета раствора. Составьте окислительно-восстановительную схему уравнения реакции.

Опыт 2. *Равновесие хромат-дихромат*

Ход работы:

Отберите в пробирку 2-3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Запишите, какой цвет имеет раствор. Прибавьте к нему 1 каплю раствора КОН ($c = 2$ моль/л). Как изменяется цвет раствора? Затем прибавьте в эту же пробирку 2-3 капли раствора H_2SO_4 . Что наблюдаете? Проведите тот же опыт, взяв первоначально в качестве исходного раствора раствор калия хромата. Запишите наблюдения и уравнения наблюдаемых превращений.

Свойства соединений марганца

Опыт 3. *Образование комплексного триоксалатоманганат (III)-иона*

Ход работы:

В коническую пробирку поместите 3-4 капли раствора соли Mn(II), прибавьте 1-2 капли раствора щелочи. Отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида марганца (II). Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой до тех пор, пока осадок не станет коричневым (образование MnO_2). Затем прибавьте к смеси 3-4 капли щавелевой кислоты. При этом образуются комплексные ионы $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, благодаря которым раствор опрашивается в розовый цвет:



Некоторые свойства соединений железа, кобальта, никеля

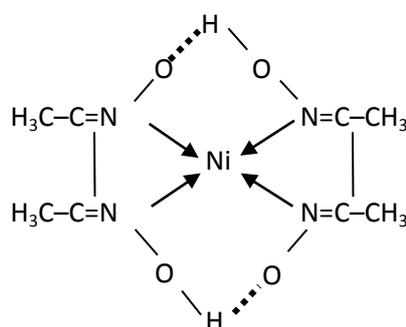
Опыт 4. *Образование комплексного диметилглиоксима с ионами Fe^{2+} и Ni^{2+}*

Ход работы:

а) Поместите в пробирку 1-2 капли раствора соли железа (II), затем прибавьте 2-3 капли раствора NH_3 и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. При этом образуется растворимый комплекс бис(диметилглиоксимато) железа (II) розово-красного цвета.

б) Поместите в пробирку 2-3 капли раствора соли никеля, прибавьте 3-5 капель раствора NH_3 и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Что образуется? Запишите наблюдения.

Эту же реакцию можно провести как капельную. Для этого поместите на фильтровальную бумагу 1 каплю раствора соли никеля и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Смоченную бумагу обработайте парами аммиака над фарфоровой чашкой. При достаточном насыщении аммиаком на бумаге в присутствии никеля образуется красное пятно – осадок бис(диметилглиоксимато) никеля (II):



Если присутствует мешающий проведению реакции Fe^{2+} , его предварительно окисляют H_2O_2 до Fe^{3+} .

Опыт 5. Получение тиоцианатных комплексов железа (III) и кобальта (II)

Ход работы:

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



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

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

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

б) Поместите в пробирку 3 капли соли кобальта (II) и прибавьте несколько кристалликов NH_4NCS . Что наблюдаете? К полученному раствору прибавьте несколько капель смеси этилового эфира и амилового спирта и содержимое пробирки взболтайте. Запишите наблюдения.

в) Поместите 1 каплю раствора соли кобальта (II) на часовое стекло и добавьте 2–3 капли раствора NH_4NCS в ацетоне. Наблюдайте эффект, поставив часовое стекло на лист белой бумаги. Запишите наблюдения.

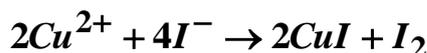
г) На фильтровальную бумагу поместите 1 каплю раствора NH_4NCS , а затем 1 каплю раствора соли кобальта (II). Бумагу выдержите в парах аммиака и подсушите над пламенем горелки. Периферическая часть пятна должна быть окрашена в синий цвет. Опишите и зарисуйте наблюдаемое явление. Этой реакцией кобальт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

Некоторые реакции катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+}

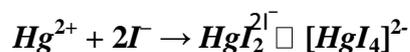
Опыт 6. *Взаимодействие катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} и Hg_2^{2+} с иодид-ионами*

Ход работы:

Медь (II) легко окисляет иодид-ионы. Образовавшиеся ионы меди (I) с ионами I^- дают нерастворимый в воде осадок меди(I) иодида:

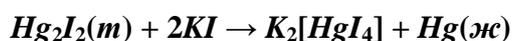


Ионы Zn^{2+} с ионами I^- не реагируют, а ионы Hg^{2+} образуют с избытком иодид-ионов комплексный тетраиодомеркурат(II)-ион:



оранжевый
осадок

При взаимодействии KI с соединениями ртути (I) образуется осадок – ртуть (I) иодида Hg_2I_2 грязно-зеленого цвета. Осадок растворим в избытке реактива с образованием калия тетраиодомеркурата (II) и черного осадка металлической ртути:



Легкое образование тетраиодомеркурата(II)-иона доказывает мягкость катиона ртути (II).

В четыре пробирки отберите по 1-2 капли растворов солей указанных катионов и прилейте к ним по 1-2 капли раствора KI . Запишите, что наблюдаете в каждой из пробирок. Затем прибавьте в те же пробирки еще по 3-4 капли раствора KI (избыток). Запишите новые наблюдения. Желтый цвет смеси в пробирке с медью объясняется выделившимся диiodом. Прибавьте в эту пробирку 1 каплю раствора натрия тиосульфата. Что наблюдаете (запишите)? Затем прибавьте еще 3-4 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пронаблюдайте, какие явления при этом происходят. Результаты запишите.

По окончании работы приведите в порядок рабочее место так же, как в предыдущих работах по химии биогенных элементов, и приступите к анализу наблюдений.

Анализируя данные опытов, сформулируйте вывод о способности катионов d-элементов к комплексообразованию. Отметьте реакции, которые, по вашему мнению, можно рекомендовать как специфические качественные реакции на соответствующие катионы. Напишите уравнения этих реакций, используя формулы образующихся осадков, приведенные в описании опытов.

Вопросы:

1. Приведите известные примеры использования калия перманганата для различных целей. На чем основано его применение.
2. Какой максимальной степени окисления железа удалось достигнуть в его соединениях? Какими свойствами обладают соединения железа, где оно находится в максимальной степени окисления?
3. В каких степенях окисления соединения железа, кобальта и никеля наиболее устойчивы?

Литература

5. 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.
6. 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.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 1. М.: Химия.

ЗАНЯТИЕ 31

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ КАТИОНОВ p-ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ.

Студент должен знать:

- а) Общую характеристику катионов p-элементов, свойства соединений биогенных p-элементов
- б) Характеристику гидроксидов алюминия, олова, свинца.
- в) Знать окислительно-восстановительные свойства нитритов, нитратов, сульфитов.

Студент должен уметь:

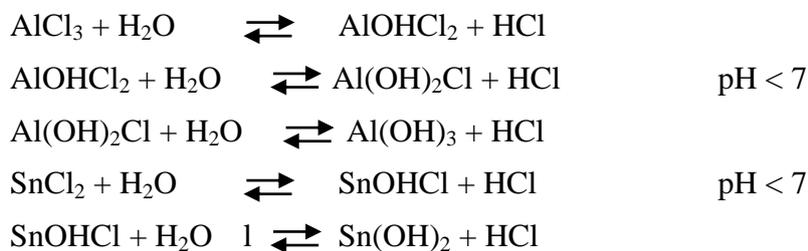
- а) выполнять качественные реакции на катионы Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ; получать гидроксиды Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}

б) Писать уравнения реакций гидролиза солей, содержащих катионы р-элементов

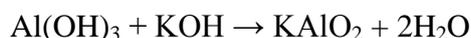
в) Иллюстрировать окислительно-восстановительные свойства нитритов, нитратов, сульфитов уравнениями реакций

Содержание обучения:

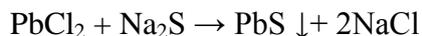
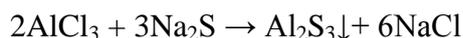
1) Гидролиз катионов Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}



Реакция со щелочами:



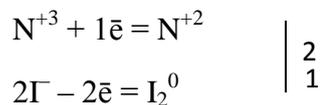
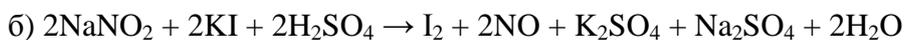
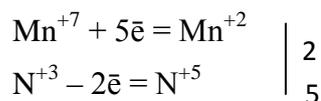
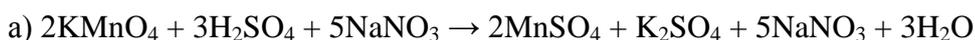
2) Реакции катионов Al^{3+} и Pb^{2+} с сульфидами



3) Восстановительные свойства олова (II)



Окислительно-восстановительные свойства нитритов



г) Частные реакции нитрат-аниона:



Лабораторная работа

Анализ свойств катионов р-элементов-металлов

Опыт 1. Гидролиз катионов Al^{3+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} . Реакция с щелочами.

Отберите в три пробирки по 2-3 капли растворов солей анализируемых катионов. С помощью индикаторной бумаги определить реакцию среды в растворах. Запишите наблюдения и сделайте вывод о кислотно-основных свойствах катионов.

Прибавьте к растворам по 1-2 капли раствора КОН. Что наблюдается? К выпавшим осадкам гидроксидов прибавьте по 2-3 капли раствора КОН (избыток) до щелочной реакции. Запишите наблюдения.

Опыт 2. *Реакция катионов Al^{3+} с ализарином.*

1 каплю раствора соли алюминия поместите на лист фильтровальной бумаги и обработайте бумагу парами аммиака над склянкой с раствором аммиака. Образовавшееся водянистое пятно смочите спиртовым раствором ализарина и снова обработайте парами аммиака. Появляется красноватое пятно алюминиевого лака. Более отчетливо красный цвет виден при подсушивании сырой фильтровальной бумаги. Объясняется это улетучиванием аммиака, который с ализарином образует фиолетовое окрашивание.

При выполнении рассматриваемой капельной реакции следят за тем, чтобы обработка парами аммиака была достаточной для нейтрализации кислоты и получения алюминия гидроксида.

Запишите наблюдения в журнал.

Опыт 3. *Образование свинца иодида.*

К 2—3 каплям раствора соли свинца прибавьте 2-3 капли раствора KI. Что при этом наблюдается? Запишите уравнение реакции в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Возьмите часть выпавшего осадка, прибавьте 5-7 капель дистиллированной воды и 2 моль/л раствора уксусной кислоты и нагрейте. Что происходит с осадком? Охладите содержимое пробирки и обратите внимание на происходящие явления. Сделайте выводы. Это специфическая реакция на катион свинца.

Открываемый минимум – 15 мкмоль ионов свинца.

Занятие 32

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ И АНИОНОВ P-ЭЛЕМЕНТОВ-НЕМЕТАЛЛОВ

Свойства многих анионов были по существу изучены при исследовании свойств катионов. Для специфических реакций катионов требовалось участие в них частиц противоположного заряда - анионов. Например, подробно была изучена реакция образования нерастворимых в воде сульфатов и фосфатов кальция, стронция и бария, фосфата магния, нерастворимых в воде иодидов ртути и свинца (мягкий лиганд – мягкий катион), нерастворимых в воде оксалатов кальция, образование оксалатных комплексов марганца и др.

Поэтому в данной работе предлагается проделать отдельные частные реакции на анионы р-элементов. Порядок расположения опытов соответствует положению элементов в периодической системе.

Опыт 1. *Окислительно-восстановительные свойства нитритов.*

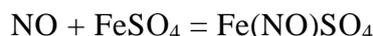
а) Окисление нитритов калия перманганатом. К 2-3 каплям раствора KMnO_4 прибавьте 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 5-6 капель раствора NaNO_2 . Запишите и объясните наблюдаемое явление.

б) Реакция восстановления калия иодидом. К 2-3 каплям раствора натрия нитрита добавьте 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и 2-3 капли раствора KI . Что наблюдается? Прибавьте к этой смеси 1 каплю раствора крахмала. Объясните изменение цвета раствора.

Опыт 2. Частные реакции нитрат-анионов,

а) Реакция восстановления алюминием (магнием, цинком) в щелочной среде. К 2-3 каплям раствора NaNO_3 прибавьте 1-2 капли концентрированного раствора NaOH и кусочек металлического алюминия (цинковой пыли, порошка Mg). Смесь в пробирке нагрейте. Определите по запаху, какой газ выделяется.

б) Реакция с железа (II) сульфатом. На часовое стекло поместите 2-3 капли раствора натрия нитрата, маленький кристалл FeSO_4 и прибавьте 1 каплю концентрированной HNO_3 . Вокруг кристалла появляется бурое кольцо - образуется комплексное соединение $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$:



Опыт 3. Свойства сульфит-аниона. В пробирку поместите 5-6 капель раствора натрия сульфита и подкислите таким же объемом разбавленного раствора H_2SO_4 .

а) Определите по запаху, какой газ выделяется. Затем прибавьте в раствор 1-2 капли йодной воды. Наблюдайте ее обесцвечивание. Запишите уравнение реакции.

б) Восстановление калия перманганата. К 1-2 каплям раствора KMnO_4 прибавьте 3-4 капли раствора серной кислоты и затем по каплям – раствор натрия сульфита до обесцвечивания перманганата. Запишите наблюдения, уравнение реакции, выводы.

Вопросы:

1. Почему соединения бора (III), углерода (IV), фосфора (V) не проявляют в обычных условиях окислительных свойств?
2. В чем сходства и различия в свойствах катионов алюминия, олова и свинца?
3. Почему растворы карбонатов и силикатов имеют щелочную реакцию?
4. В чем сходство и различие между соединениями азота и фосфора, фосфора и мышьяка?
5. Соединения с какой степенью окисления серы наименее устойчивы и редко встречаются в природе?
6. Почему иодиды серебра, свинца, ртути значительно менее растворимы, чем хлориды?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Комплексные соединения	2
Влияние различных факторов на скорость химической реакции.....	15
Решение типовых задач на применение закона Гесса. Расчет стандартной энтальпии реакции, калорийности продуктов, стандартной энтальпии образования веществ, энтропии реакции.....	25
Определение константы скорости реакции окисления йодистоводородной кислоты перекисью водорода	28
Приготовление растворов заданной концентрации.....	30
Изучение ионных равновесий в растворах электролитов. Расчет pH водных растворов кислот, оснований и солей.....	34
Гидролитические равновесия в растворах солей. Реакции необратимого гидролиза.....	40
Условия образования и растворения осадков.	
Гетерогенные равновесия.....	46
Осмотические свойства растворов	54
IA группа элементов. свойства катионов аммония, натрия, калия.....	62
Химические свойства s-элементов. свойства катионов кальция, магния, бария.....	66
Гидролиз катионов d-элементов. образование аммиачных комплексов и нерастворимых в воде гексацианоферратов.....	72
Свойства соединений d-элементов I, II, VI, VII, VIII групп периодической системы	81
Химические свойства p-элементов и их соединений. Анализ свойств катионов p-элементов-металлов.	86
Свойства соединений и анионов p-элементов-неметаллов	90