

Н.Т. АЛИМХОДЖАЕВА А.Д. ДЖУРАЕВ

РУКОВОДСТВО ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебник для вузов

СЕРИЯ

ЖКІ

РСК



ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

2005г

8864
Руководство по
общей земле

2005

6.024

37

ить прекращено из-за того, что матери приходится
финансовой поддержки семьи (26).

ИНЯТЬ?

Н.Т.Алимходжаева, А.Д.Джураев,
Х.Н.Акбарходжаева, А.Г.Махсумов,
С.Р.Салихова, А.Ж.Хамраев

РУКОВОДСТВО ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

*Рекомендовано Министерством высшего и среднего
специального образования Республики Узбекистан
для студентов медицинских институтов*



ТАШКЕНТ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЯСИ»
2005

Рецензенты: профессор кафедры биоорганической и биологической химии II ТашГосМИ С.С. Касымова; доц. кафедры общей химии ТашПМИ С.З. Арифджанов.

Р85 **Руководство по общей химии:** учебное пособие для студентов медицинских ВУЗов / Н.Т. Алимходжаева, А.Д. Джураев, Х.Н. Акбарходжаева и др. —Т.: Государственное научное издательство “Ўзбекистон миллий энциклопедияси”, 2005. —344 с. —(XXI век).

1. Алимходжаева Н.Т. и др.

В руководстве приводятся содержания лабораторных занятий по курсу общей химии для студентов медицинских институтов. Для каждого занятия приводятся цели и задачи данной темы, вопросы, рассматриваемые на занятии, значимость изучаемой темы, блок информации по данной теме, обучающие задачи с эталонами их решения, ситуационные задачи, вопросы, задающие задачи с усвоения материала, методика проведения лабораторных работ и задачи для самостоятельного решения.

Руководство составлено в соответствии с новой программой преподавания курса «Общая химия» для студентов медицинских институтов.

Редакторы *Е.П.Рассказова, О.В.Сучкова*
Художественный редактор *А.Бурханов*
Дизайн обложки, верстка *А.С.Кан*
Технический редактор *М.Алимов*

Подписано в печать 5.01.2005. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная. Гарнитура Times. Усл. печ.л. 21,5. Учетн. изд. л. 20,82. Изд № 84-2004. Тираж 1000. Заказ 12

Государственное научное издательство
“Ўзбекистон миллий энциклопедияси”
Узбекского агентства по печати и информации.
700129, Ташкент, *Навои, 30*

Издательско-полиграфический творческий дом имени Гафура Гуляма
узбекского агентства по печати и информации. 700129, Ташкент,
ул. Навои, 30 // 700128, Ташкент, ул. У. Юсупова, 86.

© **Ташкентский** педиатрический медицинский институт
Первый Ташкентский государственный медицинский институт, 2005 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия принадлежит к числу фундаментальных общетеоретических дисциплин. Она тесно связана с другими естественными науками: биологией, географией, физикой. Многие разделы современной химической науки возникли на стыке физической химии, биохимии, геохимии и др. В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важными из которых являются неорганическая, органическая, аналитическая химия, химия полимеров, физическая химия и др. Общая химия рассматривает основные химические понятия, а также важнейшие закономерности, связанные с химическими превращениями, включает основы из различных разделов современной науки: физической химии, химической кинетики, электрохимии, структурной химии и др. К важнейшим функциям общей химии относятся, во-первых, создание теоретической базы для успешного овладения специальными дисциплинами, во-вторых, развитие у студентов в процессе обучения современных форм теоретического мышления, что является чрезвычайно актуальным, поскольку среди требований, предъявляемых к современному специалисту, на первое место выдвигается необходимость как теоретического взгляда на изучаемые объекты и явления, так и способность к самостоятельному мышлению, умению мыслить с позиции науки, выходить за рамки узкой специальности в решении комплексных проблем и приобретение практических навыков при выполнении анализов биологических объектов.

Роль химии в системе медицинского образования достаточно велика. Изучение таких важных направлений в медицине, как молекулярная биология, генетика, фармакология, квантовая биохимия и др. невозможно без знания теории строения вещества и образования химической связи, химической термодинамики, механизма протекания химических реакций и других вопросов.

Одним из разделов общей химии согласно программе для медицинских институтов является бионеорганическая химия, которая возникла на основе неорганической химии, биохимии, биологии, биогеохимии.

Бионеорганическая химия изучает состав, строение, превращение биомолекул, содержащих ионы металлов, их моделирование. Эта наука исследует механизмы участия неорганических ионов в протекании биохимических процессов.

Используя достижения бионеорганической химии, можно объяснить поведение химических элементов в биологических системах.

И сегодня весьма справедливо высказывание великого русского ученого М.В.Ломоносова: «Медик без довольного познания химии совершен быть не может».

ВВЕДЕНИЕ

Курс общей химии включает следующие основные разделы:

1. Теоретические основы бионеорганической химии в применении к биологическим системам.
2. Химия биогенных элементов.
3. Основы качественного и количественного анализа биологических объектов, лекарственных препаратов.
4. Поверхностные явления.
5. Дисперсные системы.
6. Тепловой эффект химических реакций.
7. Химическая термодинамика.
8. Химическая кинетика.

Настоящее учебное пособие составлено в помощь студентам медицинских институтов, изучающим общую химию. Оно необходимо для самостоятельной подготовки студентов к лабораторно-практическим занятиям.

Цель данного пособия заключается в том, чтобы на основе современных достижений сформировать у студентов навыки качественного и количественного прогнозирования продуктов превращения веществ в живом организме на основе изучения типичных химических реакций, а также систематизировать знание важнейших теоретических обобщений химии; научить применять эти знания для явлений, происходящих в живом организме в норме и патологии.

В результате усвоения курса общей химии:

Студент должен знать:

1. Учение о растворах, на основании которого оценивать свойства неэлектролитов и электролитов для предсказания влияния среды на течение биохимических реакций (процессов); способы выражения составов растворов; руководствоваться протолитической теорией кислот и оснований, как основой для рассмотрения кислотно-основных взаимодействий в живых организмах.

2. Основные понятия и законы, относящиеся к термодинамике химических процессов, определяющих направление и глубину протекания биохимических реакций.

3. Основные законы химической кинетики в применении к биологическим системам.

4. Основные закономерности протекания окислительно-восстановительных процессов и процессов осаждения для предсказания вероятных продуктов превращения веществ в биохимических системах и применяемых в медицине лекарственных препаратах.

5. Основные положения теории строения и реакционной способности комплексных соединений для предсказания образования наиболее вероятных продуктов в живых организмах между ионами металлов и биолигандами для использования их в медицине.

6. Типичные свойства соединений s-, p-, d- элементов в связи с их расположением в периодической системе элементов Д.И. Менделеева для прогнозирования превращения химических элементов в биологических системах.

7. Типы химических реакций. Экзотермические и эндотермические реакции.

В результате усвоения курса общей химии

Студент должен уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной и справочной литературой, использовать их данные для решения типовых задач в применении к биологическим системам.

2. Выбирать условия проведения реакций для получения конкретных соединений.

3. Прогнозировать возможность осуществления химических реакций и составлять уравнения реакций их протекания.

4. Владеть современной техникой лабораторных химических работ для проведения качественного и количественного анализа медицинских препаратов и биологических объектов.

5. Составлять рефераты к проводимым анализам и научно обосновывать полученные экспериментальные данные в применении к медицинской практике.

В руководстве приводятся цели и задачи изучаемой темы, вопросы, рассматриваемые на занятии, блок информации по данной теме, обучающие задачи с эталонами их решения, которые явля-

ются ориентировочной основой действия при применении теоретических положений к конкретным задачам, а также ситуационные задачи, вопросы, задачи и тесты для усвоения данной темы, методика проведения лабораторных работ и задачи для самостоятельного решения.

В основу руководства вошли работы, которые в течение ряда лет используются в учебном процессе в ТашПМИ и I ТашГосМИ при изучении курса общей химии. Руководство составлено в соответствии с программой преподавания курса «Общая химия» для студентов медицинских институтов.

При составлении руководства особое внимание уделено медицинскому уклону преподавания общей химии.

Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения по содержанию.

Правила работы в химической лаборатории

Техника современных химических исследований сложна и разнообразна. Начальным этапом их проведения являются лабораторно-практические занятия по общей химии, на которых приобретаются элементарные навыки работы в химической лаборатории с химической аппаратурой, посудой и т.д., при выполнении несложных экспериментов.

Каждый студент, работающий в химической лаборатории, должен строго соблюдать следующие правила работы:

1. За каждым работающим в лаборатории закрепляется рабочее место, которое нельзя загромождать ненужными предметами, класть на стол портфели, книги, свертки и т.д. На рабочем месте следует поддерживать порядок и чистоту.

2. Перед каждой лабораторной работой следует изучить относящийся к ней теоретический материал, опыты начинать только после внимательного ознакомления с инструкцией (руководством) и выяснения всех непонятных вопросов. Все лабораторные работы выполнять индивидуально.

3. Бережно расходовать реактивы, газ, воду, электроэнергию. Для опытов брать минимальные количества вещества. Неизрасходованные или взятые в избытке реактивы нельзя возвращать обратно в склянки. Остатки редких, дорогих и ядовитых соединений сливать в специальные сосуды, находящиеся у лаборанта.

4. Все склянки с реактивами и растворами после употребления сразу закрывать пробками, которые нельзя путать. Не рекомендуется ставить склянки с реактивами на книги и тетради.

5. В лаборатории следует работать в халатах, категорически запрещается принимать пищу, курить и громко разговаривать.

6. По окончании работы необходимо вымыть использованную посуду, тщательно убрать рабочее место, выключить газ, воду, электричество.

7. Все данные проведенных лабораторных работ следует записывать в лабораторный журнал. В него заносятся: теоретический материал, необходимый для выполнения данной работы, методика выполнения лабораторной работы, наблюдения, уравнения реакций, вычисления, ответы на вопросы, решения задач, научно обоснованные результаты анализа, заключения, сделанные на основании проведенного исследования. Запись в журнале должна быть аккуратной и составленной таким образом, чтобы химик, не знакомый с данной работой, прочитав ее, мог ясно представить себе, как проводились опыты, что в них наблюдалось, к каким выводам пришел экспериментатор. Лабораторный журнал надо заполнять в ходе проведения анализа по мере его выполнения. Пользоваться какими-либо черновиками не разрешается. Категорически запрещается замазывание или исправление цифр в протоколе опытов.

Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории

При выполнении лабораторных работ в химической лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Лабораторные работы обычно проводятся за химическим столом. Стол должен быть чистым. Перед началом лабораторной работы необходимо убедиться в наличии всех реактивов и посуды.

Проводить опыт следует строго в той последовательности, которая указана в его описании. При нагревании нельзя держать пробирки и колбы отверстием к себе или работающему рядом; нельзя наклоняться над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Работу с воспламеняющимися веществами проводить вдали от огня.

При воспламенении бензола, эфира, бензина нельзя тушить огонь водой, его необходимо засыпать песком.

Работать с едкими, ядовитыми и пахучими веществами в вытяжном шкафу. Под тягой наливать концентрированные кислоты и щелочи. Их остатки ни в коем случае не выливать в раковину, а сливать в специально отведенные склянки. Под тягой выполнять все реакции, сопровождающиеся выделением ядовитых газов или паров.

Горячие приборы и посуду ставить на специальные подставки.

При попадании на лицо и руки кислоты смыть ее сильной струей воды из крана, а затем промыть пораженное место разбавленным раствором чайной соды; при попадании на кожу щелочи сначала тщательно промыть место водой, а затем — разбавленным раствором уксусной кислоты.

При ожоге горячими предметами обожженное место закрыть марлей, пропитанной слабым раствором перманганата калия. При порезах стеклом кровь следует промыть слабым раствором перманганата калия или спиртом, рану смазать раствором йода, забинтовать.

Помнить, что соли, содержащие ртуть, мышьяк, барий, свинец ядовиты; после их употребления необходимо тщательно мыть руки.

При испытании газа по запаху пробирку держать в левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, правой рукой направлять к себе слабый ток воздуха.

Надо хорошо помнить, что в химической лаборатории требуется особая внимательность, добросовестность и аккуратность при выполнении лабораторных работ. Это обеспечит успех в работе.

Каждый студент допускается к лабораторной работе только после изучения правил по технике безопасности при работе в химической лаборатории.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ СИ

Цель занятия: Научиться проводить количественные расчеты для приготовления растворов различных концентраций, необходимых для анализа биологических объектов. Научиться экспериментально готовить растворы заданной концентрации, используемые в медицинской практике.

Значимость изучаемой темы: Жидкие растворы, в первую очередь водные, имеют большое значение в биологии и медицине. Они являются внутренней средой живых организмов, где протекают жизненно важные процессы, в первую очередь, обмен веществ. Биологические жидкости: плазма крови, лимфа, желудочный сок, моча и др. представляют собой сложные смеси белков, липидов, углеводов, солей, растворенных в воде. Растворимость лекарственных препаратов в воде учитывается при использовании их для лечения. Растворы лекарственных препаратов в медицинской практике применяются всегда с численным выражением их состава. Поэтому знание единиц измерения концентрации растворов необходимо для врача. Проведение количественных расчетов по приготовлению растворов заданной концентрации очень важно в медицинской практике, так как в клиническом, санитарно-гигиеническом и других анализах лекарственные препараты применяются в виде растворов известной концентрации.

Исходный уровень знаний:

1. Растворимость веществ в воде.
2. Понятия: растворенное вещество, растворитель, раствор.
3. Химическая теория образования растворов Д.И. Менделеева.
4. Концентрация растворов.
5. Растворы насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные, концентрированные, разбавленные.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр. 32.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1976, стр. 213.
3. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М., 1979, стр. 107.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Растворы, концентрация растворов.
2. Способы выражения концентрации растворов:

- 2.1. Массовая доля компонента $\omega(X)$, $\omega(X)\%$.
- 2.2. Молярная доля $N(X)$; объемная доля- $f(X)$.
- 2.3. Молярная концентрация $c(X)$.
- 2.4. Молярная концентрация $v(X)$.
- 2.5. Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(x) = \frac{1}{z}x$.
- 2.6. Эквивалент $f_{\text{экв}}(X) = \frac{1}{z}X$.
- 2.7. Молярная масса эквивалента $M_{f_{\text{экв}}(X)}X = M \left(\frac{1}{z}X\right)$
- 2.8. Количество вещества эквивалента $n(f_{\text{экв}}(X)X) = n\left(\frac{1}{z}X\right)$
- 2.9. Молярная концентрация эквивалента $c(f_{\text{экв}}(X)X) = c\left(\frac{1}{z}X\right)$.
- 2.10. Титр раствора $t(X)$.
3. Решение задач по теме.
4. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Основные термины и единицы измерения концентрации растворов в системе СИ

Растворами называют однородные системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Наиболее значимы растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, обычно в воде.

Определенное количество растворенного вещества, содержащегося в определенном весовом количестве или определенном объеме раствора или растворителя, называют *концентрацией раствора*.

В связи с введением международной системы единиц (СИ) произошли некоторые изменения в способах выражения состава раствора. В этой системе основной единицей массы, как известно, являются килограмм (кг), грамм (г), единицей объема - литр (л), миллилитр (мл), единицей количества вещества - моль.

Количество вещества системы $n(X)$ — размерная физическая величина, характеризующая численностью содержащихся в системе структурных частиц - атомов, молекул, ионов, электронов и др. Единицей количества вещества является моль. Молем называли количество вещества, содержащего столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода с массой 12.

Например: $n(HCl) = 2$ моль или 2000 ммоль; $n(H^+) = 3 \cdot 10^{-3}$ моль; $n(Mg^{2+}) = 0,03$ моль или 30 ммоль.

Молярная масса $M(X)$ — масса 1 моль вещества системы есть отношение массы вещества к его количеству. Единицы измерения — кг/моль, г/моль.

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}, \text{ г/моль, где}$$

$M(X)$ — молярная масса вещества X системы;

$m(X)$ — масса вещества X системы;

$n(X)$ — количество вещества X системы.

Например: $M(\text{Cl}_2) = 70,916$ г/моль; $M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08$ г/моль;
 $M(\text{NaCl}) = 58,50$ г/моль.

Массовая доля компонента $\omega(X)$ — относительная величина, представляющая отношение массы данного компонента, содержащегося в системе (растворе), к общей массе этой системы (раствора) — вместо понятия “процентная концентрация”. Выражается в долях единицы и в процентах (%):

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-p)}; \quad \omega(\%) = \frac{m(X)}{m(p-p)} \cdot 100\%$$

Например: $\omega(\%) (\text{NaCl}) = 20\%$; $\omega(\%) (\text{HCl}) = 37\%$.

Молярная (молярная) доля компонента $N(X)$ — относительная величина, равная отношению количества вещества компонента, содержащегося в данной системе (растворе), к общему количеству вещества системы (раствора):

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(p-p)}$$

Объемная доля компонента $\varphi(X)$ — относительная величина, равная отношению объема компонента, содержащегося в системе (растворе), к общему объему системы (раствора):

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(p-p)}$$

Молярная концентрация $c(X)$ — отношение количества вещества (X) в системе (растворе) к объему этой системы (раствора):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(p-p)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p-p)}, \text{ моль/л;}$$

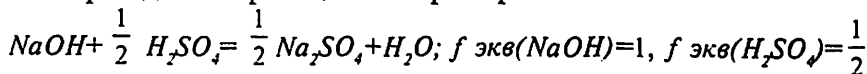
$$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л; } c(\text{Cu}^{2+}) = 0,2378 \text{ моль/л}$$

Молярная концентрация $v(x)$ — отношение количества вещества (X), содержащегося в системе (растворе), к массе растворителя:

$$v(x) = \frac{n(X)}{m(p-ль)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(p-ль)}, \text{ моль/кг}$$

Например: $v(\text{HCl}) = 0,1$ моль/кг.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(X) = \frac{1}{Z}$ безразмерная величина, обозначающая, какая доля реальной частицы вещества (X) эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности рассчитывается на основании стехиометрии данной реакции. Например:



Эквивалент $f_{\text{экв}}(X)X = \frac{1}{Z}X$ — безразмерная величина реальная или условная частица вещества (X), которая в данной кислотно-основной реакции соединяется с одним молем водорода или каким-либо образом эквивалентна ему или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярная масса эквивалента $M(f_{\text{экв}}(x)) = M(\frac{1}{Z}X)$ — масса одного моля эквивалента вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M(f_{\text{экв}}(X)X) = M(\frac{1}{Z}X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X), \text{ г/моль}$$

$$M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49,0 \text{ г/моль}$$

Количество вещества эквивалента $n(f_{\text{экв}}(X)X) = n(\frac{1}{Z}X)$ — количество вещества, в котором частицами являются эквиваленты:

$$n(\frac{1}{Z}X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{Z}X)}, \text{ моль}; n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 0,5 \text{ моль}$$

Молярная концентрация эквивалента $c(f_{\text{экв}}(X)X) = c(\frac{1}{Z}X)$ — отношение количества вещества эквивалента в системе (растворе) к объему этой системы (раствора):

$$c(f_{\text{экв}}(X)X) = c(\frac{1}{Z}X) = \frac{n(\frac{1}{Z}X)}{V(p-p)} = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{Z}X) \cdot V(p-p)} \text{ моль/л} \quad c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Титр раствора t(x) — масса вещества (X), содержащегося в 1 мл раствора:

$$t(x) = \frac{m(X)}{V(p-p)}, \text{ г/мл}$$

$$t(\text{HCl}) = 0,003278, \text{ г/мл}$$

4. Находим массовую долю безводной соли:

$$\omega\%(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{m(p-p)} \cdot 100\%$$

$$\omega\%(CuSO_4) = \frac{32,00г}{250,0г} \cdot 100\% = 12,80\%$$

Ответ: $\omega\%(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 20\%$; $\omega\%(CuSO_4) = 12,80\%$

Задача №2. Сколько мл 96% (масс.) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) следует взять для приготовления 2,00 л 0,1000 моль/л раствора H_2SO_4 ?

Дано:

$$\omega\%(H_2SO_4) = 96\%$$

$$\rho = 1,84 \text{ г/мл}$$

$$V(p-p) = 2,00 \text{ л}$$

$$c(H_2SO_4) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$M(H_2SO_4) = 98,00 \text{ г/моль}$$

$$V(H_2SO_4) = ?$$

Эталон решения:

1. Находим массу H_2SO_4 , содержащуюся в 2,00 л раствора с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Известно, что

$$c(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4) V(p-p)}, \text{ тогда}$$

$$m(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) M(H_2SO_4) V(p-p)$$

$$m(H_2SO_4) = 0,1000 \cdot 98 \cdot 2,00 \frac{\text{моль} \cdot \text{г} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{моль}} = 19,60 \text{ г}$$

$$m(H_2SO_4) = 19,60 \text{ г.}$$

2. Находим массу 96% (масс.) раствора H_2SO_4 , содержащего 19,60 г H_2SO_4 :

$$\omega\%(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m(p-p)} \cdot 100\%$$

$$m(p-p) = \frac{19,6 \cdot 100 \text{ г} \cdot \%}{96\%} = 20,42 \text{ г}$$

3. Находим объем раствора H_2SO_4 , зная его плотность.

$$V(p-p) = \frac{m(p-p)}{\rho(p-p)}$$

$$V(p-p) = \frac{20,42 \text{ г} \cdot \text{мл}}{1,84 \text{ г}} = 11,10 \text{ мл}$$

Ответ: $V(p-p) H_2SO_4 = 11,10 \text{ мл}$

Задача №3. Определите молярную концентрацию 200,00 г антисептического средства 2,0% (масс.) спиртового раствора бриллиантового зеленого («зеленка»). $M(\text{брил. зел.}) = 492,00 \text{ г/моль}$, $\rho = 0,80 \text{ г/мл}$.

Дано:

$$m(p-p \text{ зеленки}) = 200,00 \text{ г}$$

$$\omega\%(v-va) = 2,0\%$$

$$\rho(p-p) = 0,80 \text{ г/мл}$$

$$M(v-vo) = 492,00 \text{ г/моль}$$

$$c(v-vo) = ?$$

Эталон решения:

1. Находим массу вещества в 200,00 г раствора бриллиантового зеленого:

$$m(v-va) = \frac{200,00 \cdot 2,0 \text{ г} \cdot \%}{100\% \text{ \%}} = 4 \text{ г}$$

2. Находим объем спиртового раствора:

$$V(p-p) = \frac{m(p-p)}{\rho(p-p)}; V(p-p) = \frac{200,00 \text{ г} \cdot \text{мл}}{0,80 \text{ г}} = 250,00 = 0,25 \text{ л}$$

3. Находим молярную концентрацию $c(v-vo)$ в растворе:

$$c(v-vo) = \frac{m(v-vo)}{M(v-vo)V(p-p)}; c(v-vo) = \frac{4}{492,00 \cdot 0,25} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{г} \cdot \text{л}} = 0,0325 \text{ моль/л}$$

Ответ: $c(v-vo) = 0,0325 \text{ моль/л}$

Задача №4. Титр раствора $NaOH$, широко используемого в анализе лекарственных препаратов, равен 0,003600 г/мл. При взаимодействии с серной кислотой он образует кислую соль. Какова молярная концентрация эквивалента раствора в его реакции с серной кислотой; массовая доля $NaOH(\%)$ в растворе? Рассчитайте навеску $NaOH$, необходимую для приготовления 1,00 л такого раствора.

Дано:

$$t(\text{NaOH}) = 0,003800 \text{ г/мл}$$

$$V(p-p) = 1,00 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ г/моль}$$

$$\rho(p-p) = 1,0 \text{ г/мл}$$

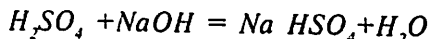
$$c(\text{NaOH}) = ?$$

$$\omega\%(\text{NaOH}) = ?$$

$$m(\text{NaOH}) = ?$$

Эталон решения:

Уравнение происходящей реакции:



$$f_{\text{эв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1; \quad f_{\text{эв}}(\text{NaOH}) = 1.$$

Таким образом, в данном случае следует говорить о молярной концентрации раствора NaOH .

1. Находим массу NaOH , необходимую для приготовления 1000 мл раствора:

$$t(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{V(p-p)};$$

$$m(\text{NaOH}) = t(\text{NaOH}) \cdot V(p-p)$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,003800 \cdot 1000 \frac{\text{г} \cdot \text{мл}}{\text{мл}} = 3,8 \text{ г}$$

2. Находим молярную концентрацию раствора:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V(p-p)}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{3,8 \text{ г} \cdot \text{моль}}{40 \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{л}} = 0,0950 \text{ моль/л}$$

3. Определяем массу 1 л раствора:

$$m(p-p) = V(p-p) \cdot \rho(p-p)$$

$$m(p-p) = 1000 \cdot 1,0 \frac{\text{мл} \cdot \text{г}}{\text{мл}} = 1000 \text{ г}$$

4. Находим массовую долю NaOH (%) в растворе :

$$\omega\%(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(p-p)} \cdot 100\%$$

$$\omega\%(\text{NaOH}) = \frac{3,8 \cdot 100 \text{ г} \cdot \%}{1000 \text{ г}} = 0,38\%$$

8864

Ответ: $c(\text{NaOH})=0,0950$ моль/л; $\omega\%(\text{NaOH})=0,38\%$
 $m(\text{NaOH})=3,8$ г

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы:

1. Перечислите способы выражения концентрации растворов в СИ.
2. Что такое мольная доля; объемная доля?
3. Рассчитайте мольную долю хлорида кальция в 10% (масс.) растворе $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, широко используемого в медицине ($\rho=1,007$ г/мл).
4. Найти массовую долю (%) глюкозы в растворе, содержащем 280г воды и 40г глюкозы.
5. Для медицинских целей используется 85% (масс.) раствор глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), ($\rho=1,222$ г/мл). Вычислите мольные доли глицерина и воды в таком растворе.
6. В биохимическом анализе для определения сахара в крови необходим 45% (масс.) раствор $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Сколько воды и кристаллогидрата необходимо для приготовления 2,00 кг раствора?
7. Сколько граммов йода и спирта ($1912,35=m(\text{H}_2\text{O})$) необходимо для приготовления 200,00г йодной тинктуры с массовой долей йода 5%?

Ситуационные задачи

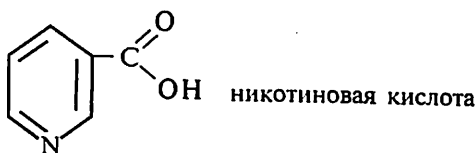
1. Сколько мл 30% (масс.) раствора HCl ($\rho_1=1,152$ г/мл) следует взять для приготовления 1,00 л 3% (масс.) раствора соляной кислоты, используемого внутрь при недостаточной кислотности желудочного сока? Какова молярная концентрация полученного раствора (стандартизация раствора производится по NaOH).

Ответ: $V(\text{HCl}) = 86,8$ мл; $c(\text{HCl}) = 0,8219$ моль/л.

2. Рассчитайте молярную концентрацию физиологического раствора (0,86% раствор) NaCl . Сколько воды следует добавить к 200,00 мл 20% раствора NaCl ($\rho=1,012$ г/мл) для приготовления физиологического раствора?

Ответ: $c(\text{NaCl}) = 0,147$ моль/л; $V(\text{H}_2\text{O}) = 4507$ мл

3. Никотиновая кислота (витамин PP) играет существенную роль в жизнедеятельности организма, являясь простатической группой ряда ферментов. Её недостаток приводит к развитию пеллагры у человека. Ампулы для лечебных целей содержат 1 мл 0,1% (масс.) никотиновой кислоты. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр этого раствора

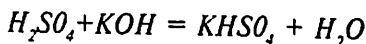


Стандартизация производится по раствору $NaOH$.

Ответ: $c(p-ra) = 0,0081$ моль/л; $t(p-ra) = 0,001000$ г/мл.

Тестовые вопросы

1. Рассчитайте фактор эквивалентности H_2SO_4 в данной реакции:



а) 1; б) 2; в) $\frac{1}{2}$; г) $\frac{1}{2}$; д) 3.

2. Титр раствора $NaOH$ равен 0,03600 г/мл. Найдите молярную концентрацию данного раствора.

а) 9 моль/л; б) 0,9 моль/л; в) 0,09 моль/л; г) 0,014 моль/л; д) 1,14 моль/л.

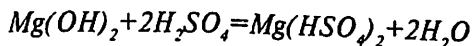
3. К какому раствору относится значение $V_{\text{растворимость}} < V_{\text{кристаллизация}}$

а) насыщенный раствор; б) пересыщенный раствор; в) ненасыщенный раствор; г) разбавленный раствор; д) концентрированный раствор.

4. Найдите массовую долю (%) глюкозы в растворе, содержащем 280 г воды и 40,00 г глюкозы:

а) 24,6%; б) 12,5%; в) 40%; г) 8%; д) 15%.

5. Определите фактор эквивалентности H_2SO_4 в данной реакции:



а) 2; б) 1; в) $1/2$; г) 4; д) 3.

6. Молярная концентрация вещества в растворе определяется:

а) мольным числом вещества в 1 л раствора; б) мольным числом вещества в 1 мл раствора; в) мольным числом вещества в 1 кг раствора; г) мольным числом вещества в 1 г раствора.

7. Сколько видов агрегатных состояний раствора бывает?

а) 2; б) 3; в) 1; г) 4.

9. Укажите концентрированный раствор $NaOH$:

а) 0,36%; б) 0,20%; в) 0,40%; г) 36%.

10. Найдите молярную концентрацию физиологического раствора $NaCl$, если $\omega\%(NaCl) = 0,85\%$:

а) 1 моль/л; б) 0,14 моль/л; в) 1,5 моль/л; д) 9,31 моль/л;
г) 10 моль/л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Приготовление растворов заданной концентрации

Имеется три метода приготовления раствора заданной концентрации:

I. Разбавление более концентрированного раствора.

II. Использование определенной навески твердого вещества.

III. Метод использования фиксаля.

I. Приготовление 0,1 молярного раствора серной кислоты разбавлением более концентрированного раствора:

1) В мензурку налить раствор серной кислоты и ареометром определить его плотность. Затем по таблице определить массовую долю серной кислоты в этом растворе.

2) Рассчитать, какой объем раствора с данной концентрацией необходим для приготовления 100 мл 0,1 молярного раствора.

3) Измерить необходимый объем серной кислоты в маленькой мензурке и осторожно при помощи воронки перелить её в 100 мл мерную колбу, наполовину заполненную дистиллированной водой. Смесь в мерной колбе охладить до комнатной температуры и осторожно долить воду до мерной метки. Колбу плотно закрыть крышкой и после тщательного перемешивания сдать лаборанту.

II. Приготовление раствора методом растворения определённой навески твердого вещества.

1) Узнать у преподавателя, раствор какой концентрации необходимо приготовить. Затем провести расчёт: сколько граммов соли нужно растворить для получения раствора данной концентрации и с точностью до 0,01г взвесить необходимое количество соли.

2) Рассчитать необходимый объем воды ($m_{\text{воды}} = V_{\text{воды}}$), измерить его при помощи мерной колбы или цилиндра, налить воду в колбу или стакан с солью.

3) Размешать раствор стеклянной палочкой с резиновым наконечником до полного растворения соли. Если в процессе растворения наблюдается повышение или понижение температуры, подождать, пока температура раствора не достигнет комнатной.

4) Налить полученный раствор в сухой цилиндр и ареометром измерить его плотность. По таблице определить массовую долю растворенного вещества, соответствующую плотности.

5) Рассчитать допущенную ошибку по формуле:

$$\% \text{ ошибка} = \frac{\omega_{\text{теор.}} - \omega_{\text{практич.}}}{\omega_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

6) Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию полученного раствора.

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1) Сколько мл 10% раствора ($\rho=0,960$ г/мл) необходимо для приготовления 500 мл 0,100 моль/г раствора гидроксида натрия для кислотно-основной реакции с серной кислотой?

2) Сколько мл 4% раствора ($\rho=1,025$ г/мл) необходимо для приготовления 250 мл 0,2500 моль/л раствора серной кислоты для кислотно-основной реакции с *КОН*?

3. В нейрохирургической практике для уменьшения отека мозга используют раствор 30% (масс.) мочевины, приготовленный на 10% (масс.) растворе глюкозы. Рассчитайте объем раствора глюкозы, необходимый для приготовления 1л раствора мочевины ($\rho_{\text{раствора}}(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), =1,216 г/мл.

ВВЕДЕНИЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Цель занятия: Ознакомиться с основами титриметрического анализа, как одного из методов количественного исследования, применяемого в медицинской практике для анализа биологических объектов и лекарственных препаратов, а также для санитарной оценки окружающей среды.

Значимость изучаемой темы: Метод титриметрического (объемного) анализа имеет широкое применение в медико-биологических исследованиях для установления количественного состава биологических объектов, лекарственных и фармакологических препаратов.

Без знания состава различных сред живых организмов не возможны ни понимание сущности протекающих в них процессов, ни разработка научно-обоснованных методов лечения. Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализов больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке и других жидкостях и тканях организма. Поэтому медицинским работникам, особенно врачам, необходимо знать основные принципы и методы титриметрического анализа.

Исходный уровень знаний:

1. Основы теории электролитической диссоциации кислот, оснований, солей.
2. Типы химических реакций (в молекулярной и ионной форме).
3. Способы выражения концентрации растворов.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972, стр. 193.
2. Селезнев А.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр. 164.
3. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр. 212.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Задачи аналитической химии.
2. Сущность методов титриметрического анализа.
 - 2.1. Основные понятия: растворы, применяемые в титриметрическом анализе.
 - 2.2. Точка эквивалентности.
 - 2.3. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
 - 2.4. Измерительная посуда: бюретки, пипетки, мерные колбы и цилиндры.
 - 2.5. Методика титрования.
 - 2.6. Расчеты в титриметрическом методе.
 - 2.7. Классификация методов титриметрического анализа.
3. Лабораторная работа.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Аналитическая химия — наука, изучающая методы определения качественного и количественного химического состава веществ или их смесей.

Методами качественного анализа устанавливают, из каких химических элементов, атомов, ионов или молекул состоит анализируемое вещество. Методами количественного анализа определяют количественные соотношения составных компонентов данного исследуемого соединения.

Количественный анализ проводится различными методами. Широко распространен химический метод, при котором количество вещества определяется по количеству реагента, затраченного на титрование, количеству осадка и т.д. Наиболее важными являются три метода: весовой, титриметрический (объемный) и колориметрический.

Сущность весового анализа заключается в том, что составную часть анализируемого вещества полностью выделяют из раствора в виде осадка, который собирают на фильтре, высушивают до постоянной массы и взвешивают. Зная массу полученного осадка, по химической формуле последнего определяют содержание искомой составной части.

В титриметрическом (объемном) анализе количественное определение составных компонентов анализируемого вещества проводится точным измерением объема реактива известной концентрации, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом.

Колориметрический метод основан на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого точно известна.

В клиническом анализе наиболее широко применяются методы титриметрического анализа, так как они не требуют больших затрат времени, просты в выполнении и показывают довольно точные результаты.

Метод титриметрического анализа основан на точном измерении объема реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом X. Процесс приливания одного раствора, находящегося в бюретке, к другому раствору для определения концентрации одного из них (при известной концентрации другого) называется *титрованием*. Термин «титрование» образован от слова титр, что означает содержание реагента в граммах в 1,00 мл раствора.

Раствор реактива точно известной концентрации называется *рабочим титрованным*, или *стандартным раствором*. Раствор с точно известной концентрацией может быть получен растворени-

ем точной навески вещества в известном объеме раствора или установлением концентрации по другому раствору, концентрация которого заранее известна. В первом случае получается раствор с приготовленным титром, во втором — с установленным титром.

Для приготовления раствора с заданной концентрацией пригодны лишь такие вещества, которые могут быть получены в очень чистом виде, имеют постоянный состав, не изменяются на воздухе и при хранении. К таким веществам относятся многие соли и кислоты (тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, хлорид натрия $NaCl$; шавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) и некоторые другие. Вещества, удовлетворяющие перечисленным требованиям, называются *исходными* или *стандартными*.

Точное определение концентрации рабочих растворов является одной из главных предпосылок получения хороших результатов объемного анализа. Тщательно приготовленные и проверенные рабочие растворы хранятся в условиях, исключающих изменение концентрации раствора за счет испарения, разложения вещества или попадания загрязнений из окружающей среды. Концентрацию рабочих растворов периодически проверяют по стандартным растворам.

Для приготовления титрованных растворов можно также пользоваться имеющимися в продаже фиксалями. Это стеклянные ампулы, содержащие точно отвешенные количества различных твердых веществ или точно отмеренные объемы жидкостей, необходимые для приготовления 1 л раствора с точной молярной концентрацией эквивалента. Для приготовления раствора фиксаля вливают в мерную колбу емкостью 1,00 л, после чего растворяют вещество и доводят объем до метки.

В ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции, т.е. точку эквивалентности, когда количества реагирующих веществ в смеси становятся эквивалентными. Для этой цели в титриметрическом анализе используются индикаторы. Индикаторами называются вещества, добавляемые в малом количестве в растворы при титровании и меняющие окраску в точке эквивалентности.

Для определения момента эквивалентности помимо окраски можно использовать изменение и других свойств раствора, но при этом необходимы физико-химические измерения, которые находят все более широкое применение в объемном анализе.

В титриметрическом анализе применяются только такие реакции, которые удовлетворяют следующим условиям:

1) взаимодействие между определяемым веществом и реактивом должно идти в определенных стехиометрических соотношениях;

2) реакция между определяемым веществом и реактивом должна идти с большой скоростью;

3) химическая реакция между определяемым веществом и реактивом должна протекать полностью, т.е. не допускается обратимость реакции;

4) реакция между определяемым веществом и реактивом не должна сопровождаться никакими побочными реакциями.

Для точного измерения объемов используется измерительная посуда: бюретки, пипетки, мерные колбы и мерные цилиндры.

Бюретки предназначены для титрования и точного отмеривания объема израсходованного реактива. Это градуированные стеклянные трубки, нижний конец которых сужен и снабжен либо шлифованным стеклянным краном, либо резиновой трубкой с затвором шарикового типа, соединенной с пипеткой. Бюретки изготовляют емкостью от 10,00 до 100,00 мл. Для особо точных анализов применяют микробюретки на 1,00 и 2,00 мл. Наиболее часто используют бюретки емкостью от 10,00 до 50,00 мл. Градуировка бюретки начинается сверху, книзу идут большие деления по 1,00 мл до нижней метки. Целые миллилитры разделены на десятые доли. Объем вылитой из бюретки жидкости определяется по разности уровней до и после титрования. Отсчеты уровня жидкости необходимо проводить очень точно. Точность отсчетов затрудняется тем, что в бюретке имеется вогнутый мениск. Видимая форма мениска зависит от условий освещения, поэтому при отсчете сзади бюретки нужно вплотную поместить белую бумагу. Глаза при отсчете должны находиться на уровне мениска. Заполнение бюреток производят с помощью воронки. Сверху бюретку закрывают колпачком для того, чтобы в нее не попала пыль. Перед наполнением раствором бюретку необходимо трижды ополоснуть этим же раствором.

Пипетки применяются в тех случаях, когда из приготовленного раствора нужно отмерить некоторый точный объем жидкости и перенести его в другой сосуд. Пипетки представляют собой стеклянные трубки с расширением в середине и небольшим сужением на нижнем конце. На верхней части указана емкость пи-

петки. Пипетки изготовляют емкостью от 1,00 до 100,00 мл. Градуированные пипетки имеют деления на 25,00, 10,00, 5,00, 2,00, 1,00 мл. Для измерения тысячной доли миллилитра применяют также микропипетки на 0,20 и 0,10 мл. Пипетки хранят в специальных штативах в вертикальном положении. Заполняют их раствором с помощью резиновой груши или втягивают раствор в пипетку ртом через верхнюю часть трубки. Последний способ не рекомендуется ввиду возможного попадания жидкости в рот. При заполнении пипетки раствором, последний всасывают несколько выше метки и затем быстро зажимают верхнее отверстие указательным пальцем, чтобы жидкость из пипетки не вылилась. Наполненную пипетку несколько приподнимают так, чтобы кончик вышел только из раствора, но не из сосуда, из которого берут раствор. Затем, держа глаз на уровне метки, осторожно ослабляют давление пальца, слегка приподнимая его конец, чтобы жидкость вытекала по каплям. Как только нижняя часть мениска достигнет линии метки, отверстие пипетки плотно закрывают пальцем и отмеренную жидкость выливают в другой сосуд. Сливание раствора из пипетки производят, касаясь кончиком пипетки стенки сосуда, куда сливают раствор. Обычно дают раствору сливаться свободно или замедляют скорость сливания, закрывая часть верхнего отверстия пипетки пальцем. Когда вся жидкость выльется, нужно подождать 20 — 30 с, после чего вынуть пипетку из сосуда. Капельку жидкости, оставшуюся на кончике пипетки, не следует выдувать, так как она была принята во внимание при калибровании пипетки. Перед заполнением пипетки раствором необходимо несколько раз ополоснуть ее этим же раствором.

После окончания работы пипетку нужно промыть дистиллированной водой.

Мерные колбы применяют в основном для приготовления растворов определенной концентрации. Это плоскодонные сосуды с узкой и длинной шейкой. На шейке имеется метка в виде кольца, до которого нужно заполнять колбу (по нижнему краю мениска жидкости), чтобы получить указанный на широкой части колбы объем. Мерные колбы рассчитаны на 50,00, 100,00, 200,00, 500,00, 1000,00, 5000,00 мл. Емкость указана в надписи на колбе. Колбу закрывают стеклянной пришлифованной пробкой. Наполняют колбу сначала через вставленную в нее воронку, а затем из пипетки так, чтобы нижний мениск был напротив черты.

Мерные цилиндры применяются для отмеривания определенных объемов растворов, когда точность не имеет большого значения. Они удобны для смешивания и разбавления растворов определенного объема. По высоте цилиндра имеются деления. При отмеривании глаз всегда должен находиться на одном уровне с нижним мениском. Для точного измерения объемов мерные цилиндры не используют.

Посуда, предназначенная для выполнения химических анализов, должна быть тщательно вымыта. Это относится к числу важнейших элементов работы, обеспечивающих получение точных результатов. Критерием чистоты стеклянной посуды является стекание капель воды с внутренних стенок. Если капли появляются на стенках при ополаскивании, то, приступая к работе, необходимо вымыть посуду заново. Можно применять специальные ерши. После этого посуду наполняют хромовой смесью, которая окисляет следы органических веществ на стекле, и выдерживают некоторое время (до получаса). После мытья посуды хромовая смесь собирается для повторного использования. Вылив хромовую смесь в сборную склянку, посуду ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Если посуда должна применяться сухой, её сушат в специальных сушильных шкафах.

Титрование проводят следующим образом:

- 1) чистую бюретку ополаскивают 2-3 раза небольшим количеством рабочего раствора для удаления остатков воды;
- 2) бюретку укрепляют вертикально в лапке штатива и заполняют титрованным раствором до уровня немного выше нуля;
- 3) часть раствора спускают в поставленный стакан для вытеснения воздуха из резиновой трубочки и пипетки;
- 4) уровень жидкости доводят до нулевой черты. На кончике бюретки не должно оставаться ни капли раствора (ее снимают прикосновением стакана);
- 5) в колбу для титрования отмеривают пипеткой исследуемый раствор;
- 6) постепенно выливают жидкость из бюретки в колбу до установления точки эквивалентности;
- 7) при отсчете жидкости глаз держат точно на уровне мениска. У окрашенных растворов отсчет производят по верхнему мениску, у неокрашенных — по нижнему;
- 8) по окончании работы бюретку заполняют водой выше нулевого деления и закрывают сверху пробиркой;

9) при химических анализах могут допускаться ошибки, поэтому проводится несколько параллельных измерений. Систематические ошибки в титриметрическом анализе могут возникнуть из-за неправильного определения концентрации рабочих растворов, изменения концентрации при хранении, неточности мерной посуды, неправильного выбора индикатора и т.д.;

10) источником случайных ошибок являются: неточность заполнения бюретки до нулевого деления, неточность отсчета объема по шкале бюретки, неопределенность избытка реагента после добавления последней капли рабочего раствора при титровании.

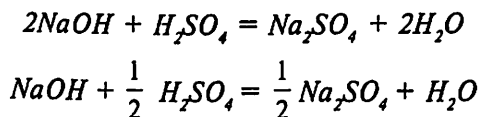
Расчеты в титриметрическом анализе проводят согласно *закону эквивалентов*: при одинаковых молярных концентрациях эквивалента растворы взаимодействуют между собой в равных объемах. При различных концентрациях объемы растворов взаимодействующих веществ обратно пропорциональны их концентрациям:

$$V_1 c\left(\frac{1}{Z}\right)X_1 = V_2 \cdot \left(\frac{1}{Z}\right)X_2 \quad (1)$$

Для обоих реагирующих веществ произведение молярной концентрации эквивалента его раствора на объем есть величина постоянная. На основании закона эквивалентов можно проводить разнообразные количественные расчеты.

Так, например, зная молярную концентрацию эквивалента одного раствора, а также объемы растворов, затраченные на титрование, можно определить молярную концентрацию и титр другого раствора.

Например. На нейтрализацию 20,00 мл раствора серной кислоты израсходовано 12,00 мл раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр серной кислоты в этом растворе:



Из уравнения видно, что фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $1/2$, а фактор эквивалентности NaOH — 1. Подставляя значения в формулу (1) получим:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})$$

$$c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$c\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = \frac{12,00 \cdot 0,200 \frac{\text{мл} \cdot \text{моль}}{\text{мл} \cdot \text{л}}}{20,00} = 0,1200 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$t(H_2SO_4) = \frac{c\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right)}{1000} = \frac{0,1200 \cdot 49}{1000} \frac{\text{моль} \cdot \text{г}}{\text{моль} \cdot \text{мл}} = 0,005880 \text{ г/мл}$$

Расчеты в титриметрическом анализе следует проводить с высокой степенью точности.

Объемы растворов измеряют с точностью до сотых долей миллилитра, например: $V(HCl) = 10,27$ мл или $V(NaOH) = 22,82$ мл. Концентрацию растворов рассчитывают до четвертой значащей цифры, например:

$$c(HCl) = 0,1025 \text{ моль/л}$$

$$c(NaOH) = 0,09328 \text{ моль/л}$$

$$t(HCl) = 0,003600 \text{ г/мл}$$

В зависимости от реакции, которая лежит в основе определения, методы объемного анализа можно разделить на следующие группы.

1. Методы кислотно-основного титрования или метод нейтрализации.
2. Методы окисления-восстановления или оксидиметрии
3. Метод комплексонометрии.
4. Методы осаждения.

Обучающие задачи и эталоны их решения

Задача №1. В медицине перманганат калия применяется как антисептическое средство наружно для промывания ран — 0,1–0,5%, полоскания горла — 0,01–0,1%, промывания желудка — 0,02–0,1% раствор. Каким из методов титриметрического анализа можно воспользоваться для расчета концентрации раствора перманганата калия, если имеется титрованный раствор шавелевой кислоты?

Эталон решения:

Перманганат калия является окислителем, шавелевая кислота восстановителем. Так как реакция между этими компонентами — окислительно-восстановительная, то для определения концентрации перманганата калия можно использовать метод перманганатометрии.

Задача №2. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование 20,00 мл этого раствора затрачено 19,87 мл 0,1000 моль/л раствора $NaOH$.

Дано:

$$V(HCl) = 20,00 \text{ мл}$$

$$V(NaOH) = 19,87 \text{ мл}$$

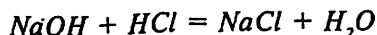
$$c(NaOH) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$M(HCl) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$c(HCl) = ? \quad t(HCl) = ?$$

Эталон решения:

Уравнение происходящей реакции:



Таким образом: $f \text{ экв } (NaOH) = 1$, $f \text{ экв } (HCl) = 1$.

1. По закону эквивалентов находим молярную концентрацию раствора HCl :

$$c(NaOH) \cdot V(NaOH) = c(HCl) \cdot V(HCl)$$

$$c(HCl) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl)}$$

$$c(HCl) = \frac{0,1000 \cdot 19,87 \text{ моль} \cdot \text{мл}}{20,00 \text{ л} \cdot \text{мл}} = 0,09935 \text{ моль/л}$$

2. Исходя из значения $c(HCl)$, вычислим титр этого раствора:

$$t(HCl) = \frac{c(HCl) \cdot M(HCl)}{1000}$$

$$t(HCl) = \frac{0,09935 \cdot 36,5 \text{ моль} \cdot \text{г}}{1000 \text{ мл} \cdot \text{моль}} = 0,003626 \text{ г/мл}$$

Ответ: $c(HCl) = 0,09935 \text{ моль/л}$; $t(HCl) = 0,003626 \text{ г/мл}$

Вопросы для самоконтроля усвоения темы:

1. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, применяемые в титриметрическом анализе?

2. Почему бюретки и пипетки следует перед употреблением

ополаскивать раствором, которым их будут заполнять? Можно ли так поступать с колбами для титрования?

3. Что следует сделать с каплей, оставшейся на кончике пипетки в бюретке?

4. При титровании экспериментатор зафиксировал по бюретке такие объемы затраченного на титрование раствора реагента: 15,27 мл, 18,17 мл и 12,89 мл. Являются ли эти результаты сходящимися? Можно ли взять из них среднее арифметическое значение для проведения расчетов?

Ситуационные задачи:

1. Содержание соляной кислоты в желудочном соке составляет 0,45%. Вычислите, сколько мл 0,1000 моль/л раствора $NaOH$ израсходовано на титрование 10,00 мл сока ($\rho=1,000$ г/мл).

Ответ: $V(NaOH) = 12,33$ мл.

2. В каких случаях точка эквивалентности лежит при $pH=7$, $pH<7$, $pH>7$?

Ответ: при титровании сильной кислоты щелочью эквивалентная точка совпадает с нейтральной точкой; при титровании слабой кислоты щелочью эквивалентная точка лежит при значениях $pH>7$, при титровании слабого основания сильной кислотой эквивалентная точка лежит при значении $pH<7$.

3. Ацетат свинца — $Pb(CH_3COO)_2$ — является вяжущим средством при воспалительных заболеваниях кожи. Применяется 0,5% раствор. Рассчитайте массу этого вещества для приготовления 100 мл 0,5% (масс.) раствора. Какова массовая доля свинца (%) в этом растворе? $\rho = 1$ г/мл.

Ответ: $m(Pb(CH_3COO)_2) = 0,5$ г, $\omega(Pb) = 0,3190\%$.

Тестовые вопросы

1. Какое значение титра раствора $t(HCl)$ отражает необходимую степень точности определений в титриметрическом анализе?

а) 0,03 г/мл; б) 0,003715 г/мл; в) 0,0037578 г/мл; г) 3,7 г/мл; д) 0,0037 г/мл.

2. Какие значения объемов являются сходящимися в титриметрическом анализе?

а) 2,51 мл; 10,52 мл; 8,78 мл; б) 5,73 мл; 7,02 мл; 15,76 мл; в) 1,07 мл; 5,34 мл; 0,78 мл; г) 15,27 мл; 15,22 мл; 15,31 мл.

3. Какой измерительной посудой определяют объем титрованного раствора:

- а) пипеткой; б) бюреткой; в) мерной колбой; г) колбой.

4. Какая реакция лежит в основе кислотно-основного титрования?

- а) окислительно-восстановительная; б) реакция нейтрализации; в) реакция образования комплексных соединений; г) реакция, протекающая с выделением тепла.

5. Какой раствор называется титрованным?

- а) раствор неизвестной концентрации; б) свежеприготовленный раствор; в) раствор реактива точно известной концентрации; г) раствор, концентрацию которого нужно определить.

6. Что такое точка эквивалентности?

- а) точка конца реакции; б) точка начала реакции; в) взаимодействие двух веществ; г) точка, где объемы равны.

7. На каком законе основаны расчеты в титриметрическом анализе?

- а) закон сохранения массы вещества; б) закон эквивалентов; в) закон разведения Оствальда; г) закон Рауля.

8. Для какой цели применяются пипетки?

- а) отмеривания точного объема раствора; б) титрования; в) приготовления растворов; г) разбавления раствора.

9. Что такое титр раствора?

- а) количество граммов растворенного вещества в 1 л раствора; б) количество молей растворенного вещества в 1 л раствора; в) количество молей растворенного вещества в 1 кг раствора; г) количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

10. Какие вещества применяются для определения точки эквивалентности?

- а) индикаторы; б) ингибиторы; в) промоторы; г) катализаторы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Техника работы мерной посудой, используемой при титриметрическом анализе (на воде)

Для точного измерения объема растворов в титриметрическом анализе применяется различная измерительная посуда: бюретки, пипетки, мерные колбы и цилиндры. В опытах с водой необходи-

мо научиться правильно работать с ней, так как основные погрешности при проведении анализов титриметрическим методом возникают при неправильном отсчете объема растворов.

Задачи для самостоятельного решения

1. В каких единицах выражается молярная концентрация эквивалента и титр раствора?

2. Какое значение титра раствора соляной кислоты отражает необходимую степень точности определений в титриметрическом анализе: 0,005 г/мл; 0,003745 г/мл; 0,00571578 г/мл; 0,0057 г/мл.

3. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NH_3 , если на титрование 10,00 мл раствора затрачено 12,50 мл раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,9510 моль/л.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель занятия: Знать механизм изменения окраски индикатора и научиться делать правильный его выбор для проведения анализа биологических жидкостей и лекарственных препаратов методом кислотно-основного титрования, а также, пользуясь кривыми титрования, научиться правильно выбирать индикаторы.

Значимость изучаемой темы: Знание теории изменения окраски кислотно-основных индикаторов и хода процесса титрования позволяет правильно выбрать индикаторы для конкретного титрования, что является важным, так как от правильности выбора индикатора зависит достоверность получаемых результатов анализа биологических объектов и лекарственных препаратов.

Исходный уровень знаний:

1. Реакции нейтрализации.
2. Типы реакций нейтрализации.
3. Закон действия масс.
4. Химическое равновесие.
5. Гидролиз солей.
6. Водородный показатель (pH).

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972, стр. 238.
2. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр. 98.
3. Селезнев К.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр. 173.
4. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1983, стр. 228.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Основы ионной теории индикаторов.
2. Понятие и расчет pH индикаторов.
3. Интервал перехода окраски индикатора.
4. Кривые титрования.
 - 4.1. Ход кривой титрования в зависимости от силы взаимодействующих кислот и оснований.
 - 4.2. Скачок титрования.
 - 4.3. Точка эквивалентности.
5. Выбор индикатора.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Кисотно-основные индикаторы

В методе кислотно-основного титрования конец химической реакции определяется при помощи индикаторов, которые изменяют окраску раствора в зависимости от кислотности и основности среды. Индикаторы могут быть одноцветными или двухцветными. У одноцветных индикаторов недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы окрашены. Двухцветные индикаторы характеризуются тем, что их недиссоциированные молекулы окрашены в один цвет, например, в красный, а ионы — в другой цвет, например, в желтый. Примером одноцветных индикаторов является фенолфталеин, тимолфталеин, двухцветных — метилоранжевый, метилкрасный, нейтральный красный, лакмус и др. Согласно ионной теории кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, у которых окраска неионизированной молекулы резко отличается от окраски его иона. В титриметрическом анализе наиболее часто применяются индикаторы, являющиеся слабыми органическими кислотами или основаниями. Индикатор, как слабый электролит, диссоциирует, и в растворе такого индикатора осуществляется равновесие:



где $HInd$ – недиссоциированная молекула индикатора, Ind^- – ее анион. Добавление кислоты приводит к увеличению концентрации ионов H^+ и равновесие согласно закону действующих масс смещается влево, т.е. в сторону образования недиссоциированных молекул; раствор приобретает окраску недиссоциированных молекул индикатора. Наоборот, если к раствору, содержащему индикатор, прилить щелочь, то появляющиеся в растворе гидроксильные ионы будут связывать ионы H^+ индикатора в недиссоциированные молекулы воды; равновесие по закону действующих масс смещается вправо, т.е. в сторону увеличения в растворе концентрации анионов, и окраска раствора будет обусловлена цветом иона индикатора. Таким образом, перемена окраски индикатора связана с изменением pH раствора.

Для выражения константы электролитической диссоциации справедливо следующее выражение:

$$K_{HInd} = \frac{c(H^+) \cdot c(Ind^-)}{c(HInd)} \quad (2),$$

где K_{HInd} – есть кажущаяся константа ионизации индикатора. Преобразуем уравнение (2):

$$\frac{c(HInd)}{c(Ind^-)} = \frac{c(H^+)}{K_{HInd}}$$

И решим его относительно $c(H^+)$:

$$c(H^+) = \frac{K_{HInd} \cdot c(HInd)}{c(Ind^-)}$$

Откуда:

$$\lg c(H^+) = \frac{-\lg K_{HInd} - \lg c(HInd)}{c(Ind^-)}$$

И, следовательно,

$$pH = \frac{pK - \lg c(HInd)}{c(Ind^-)},$$

где $c(HInd)$ – форма индикатора, существующая в кислой среде, обозначим ее $c_{кисл.ф.}$; $c(Ind^-)$ – форма индикатора, существующая в щелочной среде, обозначим ее $c_{щел.ф.}$;

Таким образом:

$$pH = \frac{pK - \lg_{кисл.ф.}}{c_{щел.ф.}} \quad (3)$$

$pK = -\lg K$ – показатель индикатора. Уравнение (3) выражает зависимость между окраской индикатора и величиной pH раствора. Чем меньше pH , тем при более высоком его значении он изменяет свой цвет под влиянием добавляемых кислот и оснований.

$$\text{Если } c_{\text{кисл.ф.}} = c_{\text{щел.ф.}}, \text{ то } \frac{c_{\text{ати.ф.}}}{c_{\text{цет.ф.}}} = 1.$$

Следовательно, $pH = pK$, т.е. показатель индикатора указывает величину pH , при котором 50% молекул индикатора будет в молекулярной, а 50% – ионной форме. При изменении соотношения $c_{\text{кисл.ф.}} = c_{\text{щел.ф.}}$ путем добавления кислоты или щелочи равновесие между этими формами изменится, что приведёт к изменению окраски. Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию цвета и перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм индикатора, если концентрации их различаются приблизительно в 10 раз. Поэтому окраска индикатора изменяется не при всяком изменении pH , а внутри определенного интервала его значений, называемого интервалом перехода окраски индикатора. Он обычно простирается на одну единицу pH в ту и другую сторону от величины pK индикатора, т.е. $pH = pK \pm 1$. Например, интервал изменения окраски метилоранжа 3,1 – 4,4. Внутри этого интервала окраска индикатора переходит из розового в желтый цвет. При $pH > 4,4$ метилоранж сохраняет желтую окраску, а при $pH < 3,1$ – розовую. Значение pH , при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется показателем титрования и обозначается pT . Показатель титрования вычисляется как полусумма значений pH перехода окраски индикатора из одной формы в другую.

Например:

$$pT_{\text{и-о}} = \frac{3,1 + 4,4}{2} = 3,75$$

$$pT_{\text{ф-ф}} = \frac{8 + 10}{2} = 9$$

В идеальном случае титрование заканчивается при значении $pH = pT$.

Важнейшие индикаторы метода кислотно-основного титрования имеют следующие интервалы перехода окраски и показатели титрования:

	Область перехода	Показатель титрования (pT)
Метилоранж	3,1 - 4,4	3,75
Метиловый красный	4,4 - 6,2	5,5
Фенолфталеин	8,0 - 10,0	9,0
Лакмус	5,0 - 8,0	7,0

Кривые титрования. Выбор индикатора

Известно, что при использовании метода кислотно-основного титрования точка эквивалентности определяется по изменению окраски добавляемого индикатора. Для правильного подбора индикатора необходимо проследить, как изменяется кислотность или щелочность раствора по мере течения процесса нейтрализации. Эти изменения pH раствора принято изображать графически.

Ход процесса титрования удобно выразить с помощью кривых титрования, которые показывают графическое изображение зависимости изменения pH среды от количества добавленного рабочего раствора. Для получения кривой титрования график строят в прямолинейных осях координат. По оси абсцисс откладывают количество миллилитров прибавляемого раствора титранта, по оси ординат — значение pH среды.

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Рассмотрим случай ацидиметрического титрования 100,00 мл раствора $NaOH$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л рабочим раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л.

Если к 100,00 мл раствора $NaOH$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л не добавлен раствор титранта, то pH этого раствора 13, pOH = 1. При добавлении 90,00 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л концентрация уменьшается в 10 раз, и pH = 12, pOH = 2 (без учета разбавления). При добавлении еще 9,00 мл (всего 99,00 мл) того же раствора концентрация $NaOH$ уменьшается еще в 10 раз pH 11, pOH = 3. При дальнейшем добавлении раствора HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л получаем цифры, которые заносим в таблицу. Отметив значения pH и число миллилитров титранта на графике, строим кривую титрования.

Анализ кривой титрования сильного основания сильной кислотой показывает, что изменение рН среды сначала происходит плавно, среда остается щелочной, затем наступает резкое изменение величины рН и среда из щелочной становится кислой. Дальнейшее изменение рН происходит плавно уже в кислой среде. Зона резкого изменения величины рН называется *скачком титрования*. На кривой титрования этом скачок наблюдается при добавлении раствора с молярной концентрацией 0,1000 моль/л от 99,90 до 100,10 мл. В этом интервале происходит изменение рН среды от 10 до 4.

Точка эквивалентности находится посередине скачка титрования при рН7. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием имеет противоположный вид. Она начинается в кислой среде (титруется кислота), скачок титрования находится в интервале от рН4 – 10, точка эквивалентности – также посередине скачка титрования при рН7.

Величина скачка титрования зависит от концентрации титруемой кислоты и раствора титранта. Так, при титровании раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л раствором щелочи такой же концентрации скачок титрования

уменьшается и находится в интервале рН5 – 9. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием приведена на рис. 1.

Пользуясь кривой титрования, выбирают подходящий индикатор. Для каждого случая титрования пригодны только те индикаторы, показатели которых входят в пределы скачка рН на кривой.

Для титрования сильной кислоты сильным основанием можно применять любой из четырех важнейших индикаторов (лакмус, метилоранж, метиловый красный, фенолфталеин).

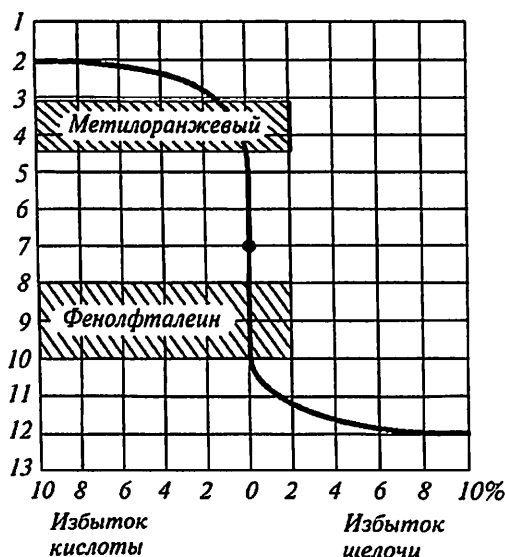


Рис. 1. Кривая титрования раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором $NaOH$ той же концентрации.

Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании слабых кислот сильным основанием характер кривой титрования изменяется. Так, кривая титрования раствора слабой кислоты CH_3COOH с молярной концентрацией 0,1000 моль/л раствором сильного основания $NaOH$ с молярной концентрацией 0,1000 моль/л приведена на рис.2.

Образующийся в результате титрования ацетат натрия CH_3COONa гидролизуеться с образованием щелочной среды. Поэтому интервал скачка рН на кривой сдвинут в щелочную сторону от рН 7,8 до рН 10, причем, чем слабее титруемая кислота, тем больше сдвиг кривой титрования и точки эквивалентности.

Для титрования слабой кислоты сильным основанием пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования рТ9 входит в пределы скачка титрования. Другие индикаторы (метилоранж, метиловый красный, лакмус) в этом случае не могут быть использованы, так как их показатели не входят в интервал скачка.

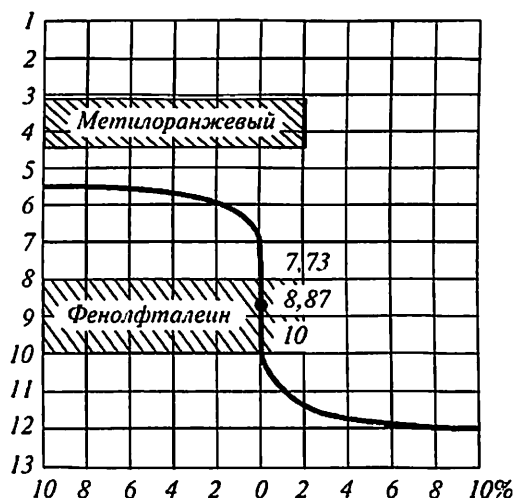


Рис. 2. Кривая титрования раствора CH_3COOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором $NaOH$ той же концентрации.

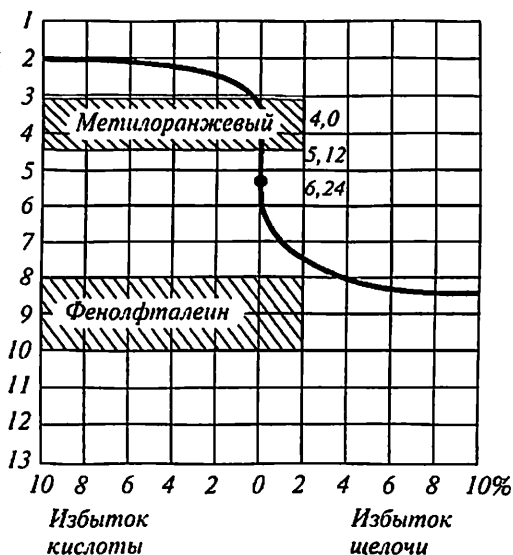


Рис.3. Кривая титрования раствора NH_4OH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором HCl той же концентрации.

Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

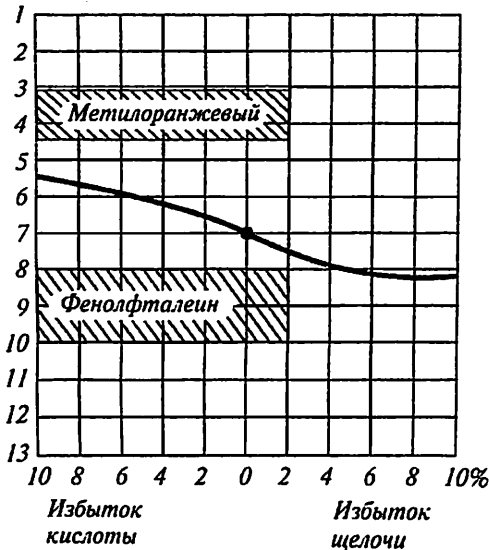


Рис.4. Кривая титрования раствора CH_3COOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором NH_4OH той же концентрации.

В этом случае для титрования пригодны индикаторы — метиловый оранжевый (pT4) и метиловый красный (pT5), показатели титрования которых входят в область скачка. Лакмус или фенолфталеин не применяются, так как их показатели титрования далеко выходят за пределы скачка.

Титрование слабой кислоты слабым основанием невозможно, так как кривая титрования не имеет скачка (рис.4).

Обучающие задачи и эталоны их решения

Задача №1. Укажите примерное значение pH раствора, если в присутствии фенолфталеина раствор бесцветен, а при добавлении метилового красного становится красным.

Эталон решения:

1. Фенолфталеин имеет интервал перехода при pH 8,0–10,0 с изменением окраски из бесцветной в пурпурную.

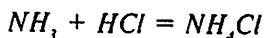
2. Метиловый красный имеет интервал перехода при pH 4,4–6,2 с изменением окраски из желтой в красную.

3. Так как исследуемый раствор в присутствии фенолфталеина бесцветен, а в присутствии метилового красного имеет красную окраску, то, очевидно, его примерное значение $pH = 7,0 - 8,4$.

Задача №2. Объясните ход кривой титрования гидроксида аммония соляной кислотой и выберите индикатор для данной реакции при титровании.

Эталон решения:

1. Допустим, титруем раствор (водный) аммиака соляной кислотой (HCl). В результате реакции:



получается соль, от присутствия которой зависит pH в точке эквивалентности.

2. Вследствие гидролиза раствор приобретает кислую среду и точка эквивалентности лежит при $pH < 7$.

3. На кривой титрования слабого основания сильной кислотой пределы скачка титрования $pH 4 - 6,2$.

Таким образом, для подобного титрования пригодны индикаторы - метиловый оранжевый (интервал перехода $pH 3,1 - 4,4$) и метиловый красный ($pH 4,4 - 6,2$).

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Какие индикаторы относятся к кислотно-основным индикаторам?
2. Что представляют собой кислотно-основные индикаторы?
3. Какие индикаторы называются одноцветными и двухцветными?
4. Что такое интервал перехода окраски индикатора?
5. Что такое показатель индикатора?
6. Выразите зависимость между окраской индикатора и величиной pH раствора.

Ситуационные задачи

1. Рассчитайте показатель титрования индикатора бромтимолового синего, константа ионизации которого равна $1,6 \cdot 10^{-7}$ (кислотный индикатор).

Ответ: $pK = 6,8$.

2. Укажите примерное значение рН биологической жидкости, если при введении нитрофенола раствор бесцветен, а при добавлении бромкрезолового синего окрашивается в синий цвет. Интервал перехода нитрофенола рН 5,6 – 7,6 – изменение окраски от бесцветной к желтой; интервал перехода бромтимолового синего рН 3,8 – 5,4, изменение окраски из желтой в синюю.

Ответ: рН 5,4 – 5,6.

3. Подберите подходящий индикатор для титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия.

Ответ: фенолфталеин, тимолфталеин.

Тестовые вопросы

1. Что такое интервал перехода окраски индикатора?

- а) значение рН, при котором 50% индикатора находится в молекулярной, 50% – в ионной форме;
- б) значение интервала рН раствора, при котором окраска индикатора переходит из одной формы в другую;
- в) графическое изменение рН раствора при титровании;
- г) резкое изменение рН раствора вблизи точки эквивалентности от одной капли рабочего раствора.

2. Что называется кривой титрования?

- а) значение рН, при котором 50% индикатора находится в молекулярной, а 50% – в ионной форме;
- б) значение интервала рН раствора, при котором окраска индикатора переходит из одной формы в другую;
- в) графическое изменение рН раствора при титровании;
- г) резкое изменение рН раствора вблизи точки эквивалентности от одной капли рабочего раствора.

3. Что такое скачок титрования?

- а) значение рН, при котором 50% индикатора находится в молекулярной, 50% – в ионной форме;
- б) значение интервала рН раствора, при котором окраска индикатора переходит из одной формы в другую;
- в) графическое изменение рН раствора при титровании;
- г) резкое изменение рН раствора вблизи точки эквивалентности от одной капли рабочего раствора.

4. Какие индикаторы называются одноцветными?

- а) индикаторы, у которых окрашены обе формы;
- б) индикаторы, у которых окрашена одна форма;

в) индикаторы, у которых обе формы бесцветны;
г) индикаторы, у которых обе формы имеют одинаковую окраску.

5. Какие индикаторы называются двухцветными?

а) индикаторы, у которых окрашены обе формы;
б) индикаторы, у которых окрашена одна форма;
в) индикаторы, у которых обе формы бесцветны;
г) индикаторы, у которых обе формы имеют одинаковую окраску.

6. Укажите одноцветный индикатор?

а) лакмус; б) фенолфталеин; в) метиловый оранжевый;
г) метиловый красный.

7. Что такое показатель титрования?

а) значение pH , при котором 50% индикатора находится в молекулярной, 50% – в ионной форме;
б) значение интервала pH раствора, при котором окраска индикатора переходит из одной формы в другую;
в) графическое изменение pH раствора при титровании;
г) резкое изменение pH раствора вблизи точки эквивалентности от одной капли рабочего раствора.

8. У какого индикатора интервал изменения окраски находится в пределах pH 3,1–4,4?

а) лакмус; б) фенолфталеин; в) метиловый оранжевый;
г) метиловый красный.

9. У какого индикатора интервал изменения окраски находится в пределах pH 8,2–10,00?

а) лакмус; б) фенолфталеин; в) метиловый оранжевый;
г) метиловый красный

10. Какой индикатор можно использовать при титровании гидроксида аммония соляной кислотой?

а) лакмус; б) фенолфталеин; в) метиловый оранжевый;
г) метиловый красный.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какой индикатор следует применить при титровании, если скачок титрования находится в пределах значения pH 5–9, 4–8, 6–10?

2. Где находится точка эквивалентности при титровании сильной кислоты слабым основанием и какой индикатор можно при этом использовать?

3. Где находится точка эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием и какой индикатор можно при этом использовать?

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. АЛКАЛИМЕТРИЯ

Цель занятия: Научиться на основе знания закономерностей протекания кислотно-основных реакций количественно определять содержание соляной кислоты в биологических объектах и лекарственных препаратах.

Значимость изучаемой темы: Метод кислотно-основного титрования применяется в медико-биологических исследованиях при проведении клинических анализов, санитарно-гигиенического контроля пищевых продуктов, воды, анализе лекарственных препаратов. Этим методом можно установить количественное содержание кислот, оснований, а также солей, которые при гидролизе образуют кислую или щелочную среду. Например, с помощью кислотно-основного титрования осуществляют анализ кислотности желудочного сока, мочи и др. биологических жидкостей. Количественно анализируют лекарственные препараты, являющиеся кислотами, например, растворы соляной, серной, борной и многих органических кислот; при санитарно-гигиеническом контроле определяют кислотность пищевых продуктов, жесткость воды и т.д.

Исходный уровень знаний:

1. Реакции нейтрализации.
2. Водородный показатель (рН).
3. Реакции гидролиза солей.
4. Теория индикаторов метода кислотно-основного титрования.
5. Определение факторов эквивалентности.
6. Приготовление титрованных растворов.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев Н.А. Количественный анализ. М., 1972, стр. 294.
2. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр.109.

3. Селезнева Н.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр.183.
4. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр.249.

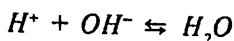
На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Теоретические основы метода кислотно-основного титрования.
2. Основы лабораторной работы:
 - 2.1. Уравнение химической реакции.
 - 2.2. Выбор индикатора.
 - 2.3. Методика выполнения работы.
 - 2.4. Расчетные формулы.
 - 2.5. Оформление экспериментальных данных.
 - 2.6. Выводы результатов анализа.
3. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

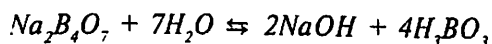
Методы кислотно-основного титрования

В основе методов кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации, одним из продуктов которой является вода:

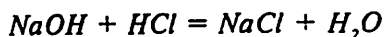


Этими методами, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, можно количественно определить концентрацию щелочи (ацидиметрия) или, используя титрованный раствор щелочи, количественно определить концентрацию кислоты (алкалиметрия). Точку эквивалентности при этом устанавливают с помощью кислотно-основных индикаторов, так как в процессе кислотно-основного титрования рН раствора изменяется и точка эквивалентности лежит при определенном значении рН, что зависит от силы взаимодействующих кислот и оснований.

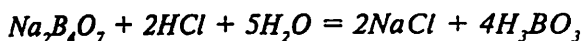
Выбор индикатора проводят по кривой титрования. При использовании этого метода рабочими растворами являются растворы сильных кислот и щелочей. Часто применяют раствор соляной кислоты, стандартизацию которого производят по стандартному раствору тетрабората натрия. Водный раствор этой соли вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию:



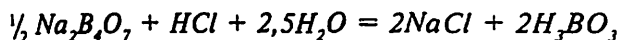
поэтому его можно титровать кислотами:



Из суммарного уравнения:



или



видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, рН раствора которой равен 4,6. Следовательно, точку эквивалентности можно установить по изменению окраски индикатора метилового оранжевого, у которого интервал перехода лежит в пределе рН 3,0–4,4.

Растворы, применяемые при этом методе, имеют большое значение в клиническом анализе и медицине. Так, стандартизованный раствор соляной кислоты используется для анализа лекарственных препаратов оснований гидролизующихся солей и т.д.

В медицинской практике раствор HCl 8,2–8,4% (масс.) применяется внутрь при недостаточной кислотности желудочного сока. Его количественный анализ можно установить, используя стандартный раствор щелочи, например, NaOH или KOH .

Методика проведения анализа подобна вышеизложенной.

Обучающие задачи и эталоны их решения

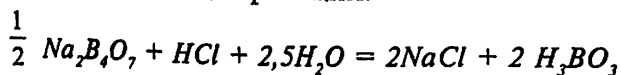
Задача №1. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование 20,00 мл раствора тетрабората натрия $c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,09528$ моль/л израсходовано 18,27 мл раствора соляной кислоты.

Дано:

$$\begin{aligned} V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) &= 20,00 \text{ мл} \\ c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) &= 0,09528 \text{ моль/л} \\ V(\text{HCl}) &= 18,27 \text{ мл} \\ \frac{M(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} &= \frac{36,5 \text{ г/моль}}{c(\text{HCl})} =? \quad t(\text{HCl}) =? \end{aligned}$$

Эталон решения:

Уравнение происходящей реакции:



1. По закону эквивалентности находим молярную концентрацию раствора HCl :

$$V(Na_2B_4O_7) \cdot c\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7\right) = V(HCl) \cdot c(HCl)$$

$$c(HCl) = \frac{V(Na_2B_4O_7) \cdot c\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7\right)}{V(HCl)}$$

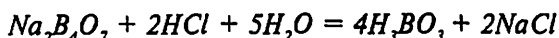
$$c(HCl) = \frac{20,00 \cdot 0,09528 \text{ мл} \cdot \text{моль}}{18,27 \text{ мл} \cdot \text{л}} = 0,1043 \text{ моль/л}$$

2. Исходя из значения $c(HCl)$, находим титр этого раствора:

$$t(HCl) = \frac{c(HCl) \cdot M(HCl)}{1000} = \frac{0,1043 \cdot 36,5 \text{ моль} \cdot \text{г}}{1000 \text{ мл} \cdot \text{моль}} = 0,003870 \text{ г/мл}$$

Ответ: $c(HCl) = 0,1043$ моль/л; $t(HCl) = 0,003870$ г/мл.

Задача №2. Рассчитайте навеску $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ для приготовления 500,00 мл 0,1000 моль/л раствора, необходимого для кислотно-основного титрования соляной кислоты по реакции:



Дано:

$$V(p-p) = 500,00 \text{ мл}$$

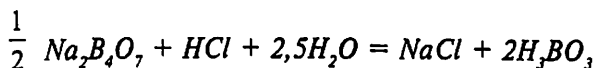
$$c\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7\right) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381,4 \text{ г/моль}$$

$$m(Na_2B_4O_7) = ?$$

Эталон решения:

1. Уравнение происходящей реакции:



Из уравнения следует, что $f_{\text{экр}}(Na_2B_4O_7) = \frac{1}{2}$; $f_{\text{экр}}(HCl) = 1$.

Следовательно, молярная масса эквивалента $Na_2B_4O_7 \cdot 10 \cdot H_2O$ равна:

$$M\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = f_{\text{экр}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$$

$$M\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot 381,4 \text{ г/моль} = 190,7 \text{ г/моль}$$

2. Находим число молей $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, содержащееся в 0,500,00 мл (0,5 л) его раствора:

$$n(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = c \left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) \cdot V(p-p)$$

$$n(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,1000 \cdot 0,5 \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л}} = 0,05 \text{ моль}$$

3. Исходя из найденного значения $n(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ и принимая во внимание $M\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right)$, рассчитаем навеску этой соли:

$$m\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = n(Na_2B_4O_7) \cdot M\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7\right)$$

$$m\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = 0,05 \cdot 190,7 \frac{\text{моль} \cdot \text{г}}{\text{моль}} = 9,55 \text{ г}$$

Ответ: $m\left(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = 9,55 \text{ г}$.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Какие реакции лежат в основе метода кислотно-основного титрования?
2. Как связаны между собой реакции нейтрализации и реакции гидролиза?
3. Как устанавливается точка эквивалентности в кислотно-основном титровании?
4. Назовите рабочие растворы метода?
5. Применяется ли метод в клиническом анализе?
6. Какой объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1500 моль/л потребуется на титрование 10,00 мл соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1520 моль/л?

Ситуационные задачи

1. Содержание соляной кислоты в желудочном соке составляет 0,4–0,5% (масс.). Вычислите, сколько мл 0,1000 моль/л раствора $NaOH$ израсходовано на титрование 20,00 мл желудочного сока ($\rho = 1,03 \text{ г/мл}$).

Ответ: $V(\text{NaOH}) = 4,60$ мл.

2. Количественное определение раствора борной кислоты, употребляемого для полоскания рта, промывания глаз проводят алкалиметрическим методом. Какова молярная концентрация раствора борной кислоты и массовая доля ее в данном растворе, если на титрование 2,00 мл H_3BO_3 израсходовано 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора NaOH . $M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,83$ г/моль, принимая во внимание, что титруется не чистая борная кислота, а ее глицириновый комплекс, в котором она титруется щелочью как одноосновная кислота.

Ответ: $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,5000$ моль/л; $\omega\% (\text{H}_3\text{BO}_3) = 3,09\%$.

3. Приведите примеры анализа лекарственных препаратов методом кислотно-основного титрования.

Ответ: анализ раствора борной и соляной кислот, гипертонического, изотонического растворов хлорида натрия и т.д.

Тестовые вопросы

1. Каким методом можно определить количество HCl в желудочном соке?

а) ацидиметрия; б) алкалиметрия; в) оксидиметрия; г) комплексонометрия.

2. Для какого титрования используется индикатор фенолфталеин?

а) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$; в) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$;
г) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$.

3. В каких случаях точка эквивалентности на кривой титрования лежит выше линии нейтральности?

а) при титровании сильной кислоты слабым основанием;
б) при титровании сильной кислоты сильным основанием;
в) при титровании слабой кислоты щелочью;
г) при титровании слабой кислоты слабым основанием.

4. В каких случаях точка эквивалентности на кривой титрования лежит ниже линии нейтральности?

а) при титровании сильной кислоты слабым основанием;
б) при титровании сильной кислоты сильным основанием;
в) при титровании слабой кислоты щелочью;
г) при титровании слабой кислоты слабым основанием.

5. В каких случаях точка эквивалентности на кривой титрования совпадает с линией нейтральности?

- а) при титровании сильной кислоты слабым основанием;
- б) при титровании сильной кислоты сильным основанием;
- в) при титровании слабой кислоты щелочью;
- г) при титровании слабой кислоты слабым основанием.

6. Какое значение pH имеет желудочный сок?

- а) 2–4; б) 0,9–2; в) 4–6; г) 3–5.

7. Какое значение концентрации раствора HCl в титриметрическом анализе отражает необходимую степень точности?

- а) 0,03 моль/л; б) 0,1025 моль/л; в) 0,09328 моль/л; г) 0,081293 моль/л.

8. С какой точностью измеряют объемы растворов в титриметрическом анализе?

- а) 10,25 мл; б) 11,252 мл; в) 11 мл; г) 12,5 мл.

9. По какой формуле определяют молярную концентрацию HCl при алкалиметрическом методе титрования?

а) $c(HCl) = c(1/2 Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7) / V(HCl)$

б) $c(HCl) = c(1/2 Na_2B_4O_7) \cdot V(HCl) / V(Na_2B_4O_7)$

в) $c(HCl) = c(1/2 Na_2B_4O_7) \cdot V(HCl) \cdot M(HCl) / 1000$

г) $c(HCl) = m(HCl) / M(HCl) \cdot V$

10. Какой индикатор используется при титровании HCl раствором $Na_2B_4O_7$?

- а) фенолфталеин; б) лакмус; в) метилоранж; г) тимолфталеин.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Определение общей кислотности желудочного сока

Изменение концентрации соляной кислоты в желудочном соке приводит к заболеваниям желудочно-кишечного тракта. В норме pH желудочного сока 0,9 – 1,8. Повышение кислотности (гиперхлоргидрия) способствует язве желудка, понижение кислотности (гипохлоргидрия) и полное отсутствие соляной кислоты в желудочном соке (ахлоргидрия) – онкологическим заболеваниям. Кислая реакция желудочного сока обусловлена присутствием соляной кислоты и кислореагирующих фосфа-

тов, а при патологических процессах – молочной кислотой и летучими жирными кислотами.

Совокупность всех кислореагирующих веществ желудочного сока обычно называют общей кислотностью. Соляную кислоту, связанную с белками и продуктами их переваривания, называют связанной соляной кислотой, а оставшуюся в избытке соляную кислоту – свободной соляной кислотой. При различных заболеваниях может меняться содержание в желудочном соке соляной кислоты, что влияет на его ферментативную активность. Поэтому в клинической практике широко используются методы анализа кислотности желудочного сока, играющие важную роль в диагностике и лечении многих заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Методика работы. Отмерить пипеткой 20,00 мл желудочного сока. Поместить его в колбу для титрования, добавить 1–2 капли раствора метилоранжа и титровать стандартным раствором тетрабората натрия до перехода окраски из бледно-розовой в желтую от одной капли кислоты. Титрование повторить еще 2 раза. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое и вычислить концентрацию раствора соляной кислоты. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№	<i>V</i> (желудочного сока) мл	$c(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)$, моль/л	<i>V</i> ($Na_2B_4O_7$), мл	$c(HCl)$, моль/л	Индикатор
1.	20,00				М-о
2.	20,00				М-о
3.	20,00				М-о
Среднее значение					

Расчеты произвести по формуле:

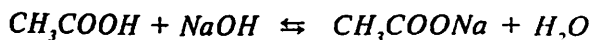
$$c(HCl) = \frac{V(Na_2B_4O_7) \cdot c(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)}{V(HCl)}, \text{ моль/л}$$

$M(HCl)$ – молярная масса HCl ; $M(HCl) = 36,5$ г/моль

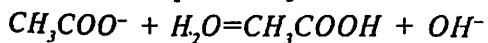
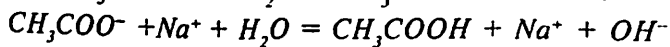
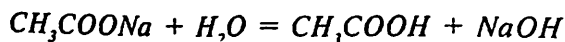
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Количественное определение уксусной кислоты методом алкалиметрии.

Уксусная кислота является слабой кислотой, поэтому она титруется щелочью:



В результате реакции образуется соль слабой кислоты и сильного основания, которая легко подвергается гидролизу:



Как видно, в результате гидролиза уксуснокислого натрия среда будет щелочной. В связи с этим, в качестве индикатора можно выбрать фенолфталеин (ф-ф).

Методика работы. Для проведения опыта бюретку наполнить рабочим раствором NaOH и установить нулевую отметку. В колбу для титрования отмерить пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора, добавить 2 капли индикатора фенолфталеина. Затем полученную смесь титровать рабочим раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски. Титрование повторить 2 раза. Из сходящихся результатов определить молярную концентрацию эквивалента, титр и массу уксусной кислоты. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№	$V(\text{CH}_3\text{COOH})$, мл	Индикатор, капли ф-ф	$V(\text{NaOH})$, мл	$M(\text{CH}_3\text{COOH})$, г	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л	$\mu(\text{CH}_3\text{COOH})$, г/мл
1.	10,0	2				
2.	10,0	2				
3.	10,0	2				
Среднее значение						

Расчеты произвести по формулам:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{л}} = \text{моль} / \text{л}$$

$$t(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot f_{\text{экв}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{\text{моль} \cdot \text{г}}{\text{мл} \cdot \text{г}}}{1000} = \text{г} / \text{мл}$$

$$m = t(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{\text{г} \cdot \text{мл}}{\text{мл}} = \text{г}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте *pH* раствора соляной кислоты, если на титрование 10,00 мл раствора кислоты израсходовано 8,40 мл тетрабората натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,0955 моль /л.

2. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора хлорной кислоты, если на титрование 20 мл метилата натрия, с молярной концентрацией эквивалента 0,1150 моль /л израсходовано 19,60 мл раствора хлорной кислоты.

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. АЦИДИМЕТРИЯ

Цель занятия: Научиться на основе знания закономерностей протекания кислотно-основных реакций количественно определять содержание оснований в биологических объектах и лекарственных препаратах.

Значимость изучаемой темы: Аммиак является продуктом распада аминокислот живых организмов. Часть его выделяется с мочой в количестве 0,5–1,2 г в сутки. При некоторых заболеваниях выделение аммиака увеличивается. Для человека аммиак ядовит. Содержание его в цельной крови 0,05 мг%. Количественное определение аммиака в биологических объектах характеризует наличие или отсутствие патологических процессов в организме и имеет диагностическое значение. «Нашатырный спирт», применяющийся в медицине, представляет собой 10% (масс.) раствор NH_4OH .

Исходный уровень знаний:

1. Реакции нейтрализации.
2. Водородный показатель - *pH*.
3. Гидролиз солей.
4. Теория метода кислотно-основного титрования.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр.109.

2. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр.249.

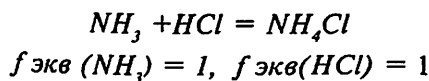
На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Титр по определенному веществу.
2. Теоретические основы лабораторной работы.
 - 2.1. Уравнение химической реакции.
 - 2.2. Выбор индикатора.
 - 2.3. Методика выполнения работы.
 - 2.4. Расчетные формулы.
 - 2.5. Оформление экспериментальных данных.
 - 2.6. Выводы результатов анализа.
3. Лабораторная работа.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Методы кислотно-основного титрования

Стандартизированный раствор соляной кислоты можно использовать для количественного определения оснований и гидролизующих солей. В качестве примера рассмотрим определение NH_3 в водных растворах. Взаимодействие соляной кислоты с аммиаком (в водном растворе) протекает по уравнению реакции:



Как видно из уравнения, в результате взаимодействия слабого основания и сильной кислоты образуется соль (NH_4Cl), следовательно среда будет кислой. В связи с этим, в качестве индикатора можно использовать метилоранжевый, у которого интервал изменения окраски находится в кислой среде.

Точка эквивалентности будет достигнута, когда количества реагирующих веществ будут эквиваленты, т.е.

$$n(NH_3) = n(HCl)$$

Эти величины можно выразить следующим образом:

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)}; \quad c(HCl) = n(HCl) \cdot V(p-p), \text{ где}$$

$m(NH_3)$ — масса NH_3 , г

$M(NH_3)$ — молярная масса NH_3 , г/моль

$c(HCl)$ — молярная концентрация раствора, моль/л

$V(p-p)$ — объем раствора HCl , мл.

Таким образом: $c(HCl) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} \cdot V(p-p)$

Преобразуем данное равенство:

$$\frac{m(NH_3)}{V(p-p)} = c(HCl) \cdot M(NH_3)$$

и отнесем выражение к 1 мл: $\frac{c(HCl) \cdot M(NH_3)}{1000}$ (г/мл), где

$c(HCl)$ — молярная концентрация раствора соляной кислоты, величина, известная для данного определения, $M(NH_3)$ — молярная масса NH_3 , равная 17 г/моль.

Подставив эти известные величины, можно рассчитать $t(HCl/NH_3)$, который также будет иметь постоянное значение. Если при определении аммиака в каком-либо объекте на титрование его раствора израсходовано $V(HCl)$ мл, то в титруемом растворе масса аммиака:

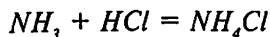
$$m(NH_3) = t(HCl/NH_3) \cdot V(HCl), \text{ г.}$$

Обучающие задачи и эталоны их решения

Задача №1. Объясните ход кривой титрования гидроксида аммония соляной кислотой и выбор индикатора для данной реакции при титровании.

Эталон решения:

1. Допустим, титруем раствор (водный) аммиака соляной кислотой (HCl). В результате реакции:



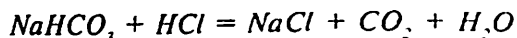
получается соль NH_4Cl , от присутствия которой зависит рН в точке эквивалентности.

2. Вследствие гидролиза NH_4Cl раствор приобретает кислую среду и точка эквивалентности лежит при рН 5,1.

3. На кривой титрования слабого основания сильной кислотой пределы скачка титрования рН 4 – 6,2.

Таким образом, для подобного титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый (интервал перехода рН 3,1 – 4,4) и метиловый красный (рН 4,4 – 6,2).

Задача №2. Навеска 3,0 г технического гидрокарбоната натрия растворена в 250,00 мл воды. На титрование 10,00 мл этого раствора по реакции:



затрачено 11,53 мл 0,1000 моль/л раствора соляной кислоты. Определить молярную концентрацию и титр раствора гидрокарбоната натрия. Какова массовая доля (%) NaHCO_3 в образце?

Дано:

$$m(\text{обр}) = 3,0 \text{ г}$$

$$V(\text{р-р}) = 250,00 \text{ мл}$$

$$V(\text{NaHCO}_3) = 10,00 \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl}) = 11,53 \text{ мл}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84,0 \text{ г/моль}$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = ? \quad \rho(\text{NaHCO}_3) = ? \quad \omega\% (\text{NaHCO}_3) = ?$$

Эталон решения:

1. По закону эквивалентов находим молярную концентрацию раствора NaHCO_3 . Согласно протекающей химической реакции $f_{\text{эке}}(\text{NaHCO}_3) = 1,0$, $f_{\text{эке}}(\text{HCl}) = 1$

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(\text{NaHCO}_3) \cdot V(\text{NaHCO}_3)$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,1000 \cdot 11,53 \text{ моль} \cdot \text{мл}}{10,00 \text{ л} \cdot \text{мл}} = 0,1153 \text{ моль/л}$$

2. Исходя из значения $c(\text{NaHCO}_3)$, находим титр раствора NaHCO_3 :

$$\rho(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{1000}$$

$$\rho(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,1153 \cdot 84,0 \text{ моль} \cdot \text{г}}{1000 \text{ мл} \cdot \text{моль}} = 0,009685 \text{ г/мл.}$$

3. Определяем массовую долю (%) $NaHCO_3$ в образце: то есть массу $NaHCO_3$ в 100 г раствора ($\rho = 1$ г/мл):

$$\omega\% (NaHCO_3) = \rho(NaHCO_3) \cdot 100\% = 0,009685 \cdot 100\% = 0,968\%$$

$$\rho(NaHCO_3) = 0,009685 \text{ г/мл}$$

$$\omega\% = 0,968 \%$$

Ответ: $c(NaHCO_3) = 0,1153 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $\rho(NaHCO_3) = 0,009685$ г/мл.

Задача №3. Какую массу гидроксида натрия следует взять для приготовления 500,00 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого затрачивается 18,50 мл 0,1000 моль/л раствора серной кислоты.

Дано:

$$V(p-p) = 500,00 \text{ мл}$$

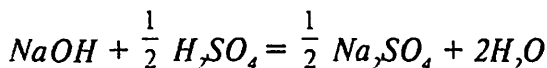
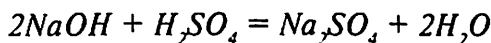
$$V(H_2SO_4) = 18,50 \text{ моль/л}$$

$$M(NaOH) = 40,0 \text{ г/моль}$$

$$m(NaOH) = ?$$

Эталон решения:

Определение основано на химической реакции:



Таким образом, $f_{\text{экв}}(NaOH) = 1$, $f_{\text{экв}}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}$.

По закону эквивалентов находим молярную концентрацию раствора $NaOH$:

$$c(NaOH) = \frac{c(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4)}{V(NaOH)} = \frac{0,1000 \cdot 18,50 \frac{\text{моль} \cdot \text{мл}}{\text{л} \cdot \text{мл}}}{20,00} = 0,09251 \text{ моль/л}$$

1. Находим массу $NaOH$ в 500,00 мл или 0,5 л раствора:

$$m(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(p-p) \cdot M(NaOH)$$

$$m(NaOH) = 0,09251 \cdot 0,5 \cdot 40 \frac{\text{моль} \cdot \text{л} \cdot \text{г}}{\text{л} \cdot \text{моль}} = 1,85 \text{ г}$$

Ответ: $m(NaOH) = 1,85$ г

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Что такое титр раствора по определенному веществу? В каких случаях при проведении анализов удобно пользоваться этим способом выражения концентрации раствора?

2. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $NaOH$, если на титрование 20,00 мл израсходовано 17,80 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л.

3. Почему реакции нейтрализации между слабыми основаниями и кислотами не применяются в титриметрическом анализе?

4. Какие есть разновидности методов кислотно-основного титрования?

Ситуационные задачи

1. 10% (масс.) раствор аммиака («нашатырный спирт») применяют для возбуждения дыхания больных при выведении их из обморочного состояния. Количественное определение его проводят ацидиметрическим методом. Для этого 5,00 мл препарата разводят водой в мерной колбе емкостью 100, мл. Каковы молярная концентрация, массовая доля (%) и титр полученного раствора, если на титрование его 10,00 мл затрачено 14,00 мл 0,1000 моль/л раствора HCl ?

Ответ: $c(NH_3) = 0,1400$ моль/л; $t(NH_3) = 0,002380$ г/мл; $\omega\%(NH_3) = 0,24\%$.

2. Количественное определение кодеина — препарата успокаивающего действия — проводят раствором HCl в присутствии метилового красного, интервал перехода которого рН 4,2 — 6,3. Объясните область рН раствора, в которой лежит точка эквивалентности данного титрования.

Ответ: рН 4–7.

Тестовые вопросы

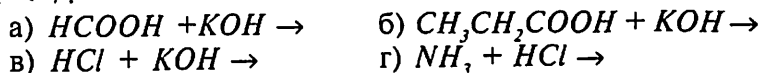
1. При каком титровании точка эквивалентности лежит при $pH > 7$?

- а) $HNO_3 + KOH \rightarrow$ б) $NaOH + HCl \rightarrow$
в) $NH_3 + HCl \rightarrow$ г) $HCOOH + NaOH \rightarrow$

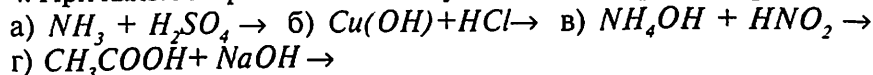
2. Покажите интервал изменения окраски метилоранжа:

- а) рН 8,2 — 9,8; б) рН 5,6 — 7,4; в) рН 5,0 — 8,0
г) рН 3,1 — 4,4.

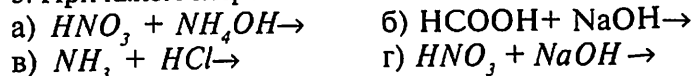
3. При каком титровании точка эквивалентности лежит при $pH < 7$?



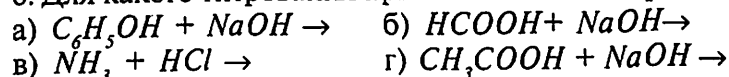
4. При каком титровании используется индикатор фенолфталеин?



5. При каком титровании точка эквивалентности лежит при $pH > 7$?



6. Для какого титрования применяется метилоранж?



7. Выберите индикатор для реакции: $HCN + KOH \rightarrow$

а) метилоранж; б) фенолфталеин; в) лакмус; г) метил-красный.

8. Какой раствор соли имеет высокое значение pH ?

а) $(NH_4)_2CO_3$; б) K_2CO_3 ; в) KNO_3 ; г) KCl ; д) $NaNO_3$

9. Что такое кривая титрования?

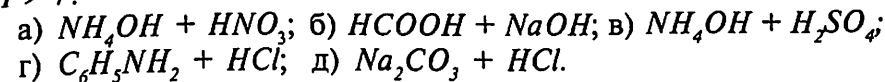
а) графическое изображение изменения pH раствора при титровании;

б) графическое изображение изменения V раствора при титровании;

в) графическое изображение изменения концентрации раствора при титровании;

г) графическое изображение изменения t при титровании.

10. При каком титровании точка эквивалентности лежит при $pH > 7$?



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Контрольно-аналитическое определение массы аммиака в растворах

Методика работы. В колбу для титрования отмерить определенный объем аммиака (преподаватель дает в виде контрольной задачи), добавить 1–2 капли раствора метилоранжа и титровать

стандартизированным раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в бледно-розовую от 1 капли раствора соляной кислоты. Титрование повторить еще 2 раза. Из полученных результатов взять среднее арифметическое и рассчитать массу аммиака. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№	$V(NH_3)$, мл	$V(HCl)$, мл	$c(HCl)$, моль/л	$t(HCl/NH_3)$, г/мл	$m(NH_3)$, г	Индикатор
1.						М-о
2.						М-о
3.						М-о
Среднее значение						

Расчеты произвести по формуле:

$m(NH_3) = t(HCl/NH_3) \cdot V(HCl)$, где
 $t(HCl/NH_3)$ – титр раствора HCl по аммиаку:

$$t(HCl/NH_3) = \frac{c(HCl) \cdot M(NH_3)}{1000}, \text{ г/мл}$$

$m(NH_3) = t(HCl/NH_3) \cdot V(HCl)$, где

$V(HCl)$ – объем раствора HCl , затраченный на титрование раствора NH_3 . Расчеты также можно произвести и по формуле:

$$c(NH_4OH) = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NH_4OH)}$$

$$t(NH_4OH) = \frac{c(NH_4OH) \cdot M(NH_3)}{1000}$$

$$m(NH_3) = t(NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Для каких целей рассчитывают и строят кривые титрования?
2. Где находится точка эквивалентности на скачке титрования?
3. В каких случаях точка эквивалентности на кривой титрования совпадает с точкой нейтральности? лежит ниже линии нейтральности; лежит выше линии нейтральности?

4. Содержание аммиака в растворе составляет 0,4 – 0,5% (масс.). Вычислите, сколько мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1025 моль/л израсходовано на титрование 20,00 мл раствора аммиака ($\rho = 1,0 \text{ г/мл}$).

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

Цель занятия: Научиться на основе знания закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций проводить количественные определения методом перманганометрии биологических объектов и лекарственных препаратов, а также объектов санитарно-гигиенического характера.

Значимость изучаемой темы: Методы окислительно-восстановительного титрования широко применяются в клиническом, санитарно-гигиеническом анализе лекарственных препаратов. Используя высокую окислительную способность перманганата калия, можно с его помощью проводить определение восстановителей в биологических объектах. Например, методом перманганометрии определяют содержание мочевой кислоты в моче, Ca^{2+} в кровяной сыворотке, сахара, активность фермента каталазы в крови и др. Окислительные свойства $KMnO_4$ используются в медицинской практике при применении его в качестве антисептического средства наружно в водных растворах для промывания ран – 0,1 – 0,5% (масс.), полоскания рта и горла – 0,01 – 0,1% (масс.), промывания желудка при отравлениях – 0,02 – 0,1% (масс.).

Исходный уровень знаний:

1. Закономерности протекания окислительно-восстановительных реакций.
2. Составление уравнения окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев Б.М. Количественный анализ. М., 1972., стр.378.
2. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр.135
3. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр.271.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

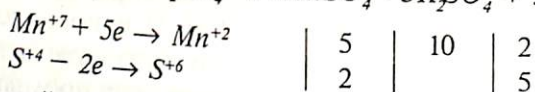
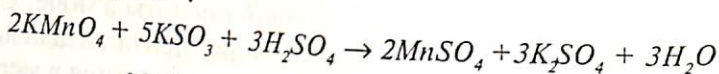
1. Теоретические основы методов окислительно-восстановительного титрования.

2. Расчет молекулярных масс эквивалента окислителей и восстановителей.
3. Теоретические основы метода перманганатометрии:
 - 3.1. Восстановление перманганата в кислой, щелочной и нейтральной средах.
4. Теоретические основы лабораторной работы:
 - 4.1. Уравнение химической реакции.
 - 4.2. Методика выполнения лабораторной работы.
 - 4.3. Расчетные формулы.
 - 4.4. Оформление экспериментальных данных.
5. Лабораторные работы.

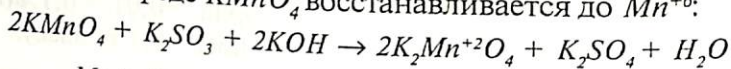
БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Метод перманганатометрического титрования

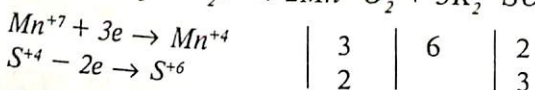
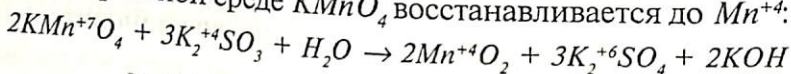
Метод перманганатометрии основан на реакции окисления восстановителей перманганатом калия, который проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах. Являясь сильным окислителем, $KMnO_4$ в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} :



В щелочной среде $KMnO_4$ восстанавливается до Mn^{+6} :



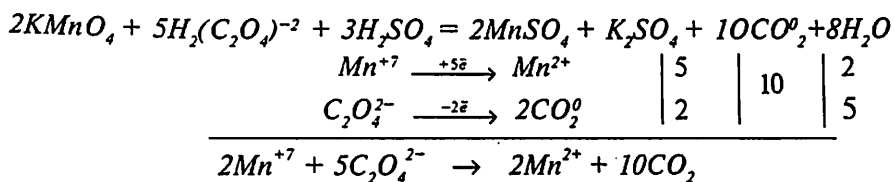
В нейтральной среде $KMnO_4$ восстанавливается до Mn^{+4} :



В титриметрическом анализе окисление проводят в кислой среде, так как в этой среде наиболее ярко проявляются окислительные свойства $KMnO_4$. При титровании ион Mn^{+7} , входящий в его состав и имеющий малиновую окраску, восстанавливается почти до бесцветного Mn^{2+} . После достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля $KMnO_4$ окрашивает титруемую жидкость в бледно-розовый цвет, что дает возможность проводить

титрование без индикаторов. В щелочной или нейтральной среде в процессе восстановления Mn^{+7} выпадает темно-бурый осадок MnO_2 или K_2MnO_4 , присутствие которого в растворе затрудняет установление точки эквивалентности. Так как в окислительно-восстановительной реакции эквивалентом называют количество вещества, эквивалентное одному электрону, вычисление молярной массы эквивалента окислителей и восстановителей исходит из числа электронов, приобретаемых или теряемых одной молекулой вещества. Таким образом, для нахождения эквивалентной молярной массы окислителя (восстановителя) необходимо его молярную массу разделить на число электронов, приобретаемых (теряемых) одной молекулой вещества в реакции, в которой участвует вещество.

Установление концентрации раствора $KMnO_4$ проводят стандартным раствором щавелевой кислоты, взаимодействие с которым протекает по уравнению:



Поскольку в результате реакции Mn^{+7} присоединяет 5 электронов, его молярная масса эквивалентна равна $1/5$ молярной массы:

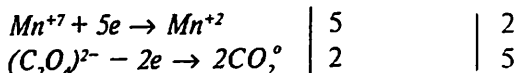
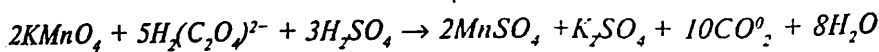
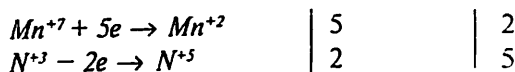
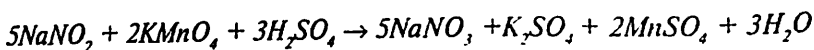
$$M(1/5 KMnO_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

Щавелевая кислота в реакции отдает два электрона, поэтому молярная масса эквивалента равна $1/2$ молярной массы:

$$M(1/2 H_2C_2O_4) = \frac{126,07}{2} = 63,03 \text{ г/моль}$$

В случае, когда при проведении определений методом перманганометрии возникают побочные процессы, применяют методы обратного титрования.

Например, при определении молярной концентрации эквивалента и титра раствора нитрита натрия. Сущность метода обратного титрования заключается в том, что к подкисленному раствору, взятому в избытке, добавляют точный объем раствора нитрита натрия и избыток перманганата калия оттитровывают стандартным раствором щавелевой кислоты по реакции:



Обучающие задачи и эталоны их решения

Задача №1. Рассчитайте навеску шавелевой кислоты, необходимую для приготовления 500,00 мл 0,0500 моль/л раствора, используемого для установления концентрации раствора KMnO_4 .

Дано:

$$V(p-p) = 500,00 \text{ мл}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,0 \text{ г/моль}$$

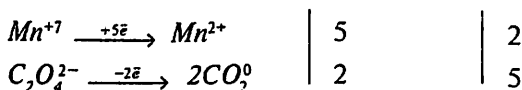
$$M(\text{KMnO}_4) = 158,0 \text{ г/моль}$$

$$c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0500 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = ?$$

Эталон решения:

1. Составляем уравнение происходящей реакции:



Из уравнения следует, что молярная масса эквивалента $M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ равна:

$$M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126,0}{2} \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 63,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

2. Находим массу шавелевой кислоты, содержащуюся в 500,00 мл ее раствора:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000}$$

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{63,0 \cdot 0,050 \cdot 500,0}{1000} \frac{г \cdot \text{моль} \cdot л}{\text{моль} \cdot л} = 1,575 \text{ г.}$$

Ответ: $m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1,575 \text{ г}$

Задача №2. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $KMnO_4$, если 0,8 г его растворили в 500,00 мл воды и на титрование 20,00 мл 0,04741 моль/л раствора шавелевой кислоты израсходовано в среднем 18,30 мл раствора $KMnO_4$.

Дано:

$$m(\text{образец}) = 0,8 \text{ г}$$

$$V(p-p) = 500,00 \text{ мл}$$

$$V(H_2C_2O_4) = 20,00 \text{ мл}$$

$$c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) = 0,0474 \text{ моль/л}$$

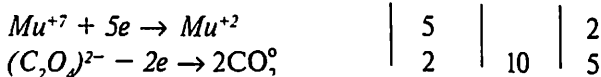
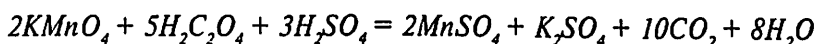
$$V(KMnO_4) = 18,30 \text{ мл}$$

$$M(KMnO_4) = 158,01 \text{ г/моль}$$

$$c(\frac{1}{5} KMnO_4) = ? \quad t(KMnO_4) = ?$$

Эталон решения:

1. Уравнение протекающей реакции:



$$M(\frac{1}{5} KMnO_4) = 31,61 \text{ г/моль}$$

2. По закону эквивалентов находим молярную концентрацию эквивалента раствора:

$$c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) = c(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)$$

$$c(\frac{1}{5} KMnO_4) = \frac{c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)}$$

$$c(\frac{1}{5} KMnO_4) = \frac{0,04741 \cdot 20,0}{18,30} \frac{\text{моль} \cdot \text{мл}}{\text{л} \cdot \text{мл}} = 0,05181 \text{ моль/л}$$

3. Исходя из значения $c(\frac{1}{5} KMnO_4)$, вычислим титр этого раствора:

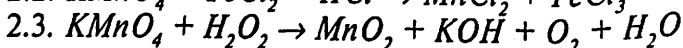
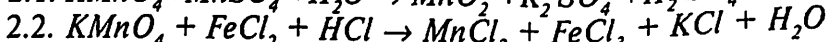
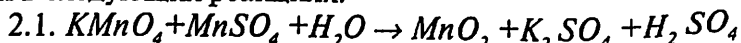
$$t(KMnO_4) = \frac{c(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{5} KMnO_4)}{1000}$$

$$t(KMnO_4) = \frac{0,05181 \cdot 31,61 \text{ моль} \cdot \text{г}}{1000 \text{ мл} \cdot \text{моль}} = 0,001638 \text{ г/мл}$$

Ответ: $c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,05181 \text{ моль/л}$; $t(KMnO_4) = 0,001638 \text{ г/мл}$.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. В чем сущность перманганатометрического титрования?
2. Почему в этом методе не применяется индикатор?
3. Рассчитайте молярные массы окислителей и восстановителей в следующих реакциях:



Ответ: 2.1. $M(\frac{1}{3} KMnO_4) = 52,67 \text{ г/моль}$, $M(\frac{1}{2} MnSO_4) = 75,5 \text{ г/моль}$,

2.2. $M(\frac{1}{5} KMnO_4) = 31,6 \text{ г/моль}$, $M(FeCl_2) = 127 \text{ г/моль}$;

2.3. $M(\frac{1}{3} KMnO_4) = 52,67 \text{ г/моль}$, $M(\frac{1}{2} H_2O_2) = 17 \text{ г/моль}$

Ситуационные задачи

1. В медицине препараты железа, в частности $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяются для лечения гипохромной (железодефицитной) анемии различной этиологии. Доза для взрослых 0,3–0,5 г препарата 3–4 раза в день. Рассчитайте массу железа в одной таблетке медицинского препарата «БЛО», содержащей 0,28 г. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Какой концентрации следует приготовить раствор $KMnO_4$, чтобы проанализировать раствор, полученный растворением этой таблетки в мерной колбе на 100,0 мл?

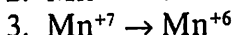
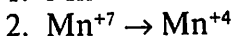
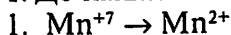
Ответ: $m = 0,055 \text{ г}$; $c(KMnO_4) = 0,0100 \text{ моль/л}$.

2. Определить массовую долю H_2O_2 в медицинском препарате, если 1,00 мл H_2O_2 разбавить в мерной колбе водой до метки 100,0 мл ($\rho H_2O_2 = 1,0$ г/мл). При титровании на каждые 20,00 мл разбавленного раствора H_2O_2 израсходовано в среднем 16,90 мл 0,0198 моль/л раствора $KMnO_4$.

Ответ: $\omega\% (H_2O_2) = 2,84\%$

Тестовые вопросы

1. До каких ионов восстанавливается Mn^{+7} в щелочной среде:

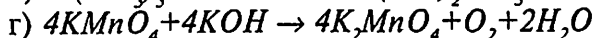
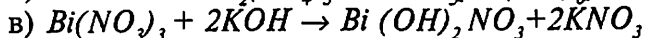
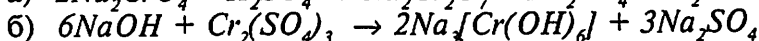
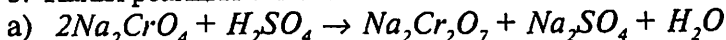


а) 1 и 2; б) 1,3; в) 3; г) 1.

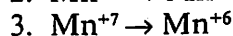
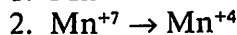
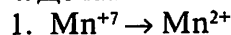
2. Какой индикатор используют в методе перманганатометрии?

а) метилоранж; б) фенолфталеин; в) крахмал; г) не используется.

3. Какая реакция относится к окислительно-восстановительной?



4. До каких ионов восстанавливается Mn^{+7} в нейтральной среде?

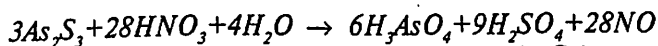


а) 1 и 2; б) 1,3; в) 3; г) 2.

5. Одинаковы ли молярные массы эквивалента $KMnO_4$ в разных средах?

а) да; б) нет; в) при низкой температуре; г) при высокой температуре.

6. У какого элемента понижается степень окисления в данной реакции?

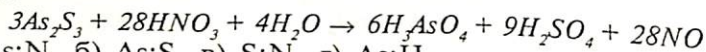


а) S; б) As; в) N; г) H; д) As, S

7. Какую роль выполняет $KMnO_4$ в окислительно-восстановительных реакциях?

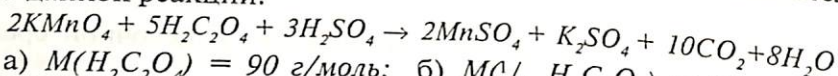
а) окислитель; б) восстановитель; в) окислитель и восстановитель; г) не окислитель, и не восстановитель.

8. Какие элементы повышают степень окисления в данной реакции?



а) As; N б) As; S в) S; N г) As; H

9. Определите молярную массу эквивалента шавелевой кислоты в данной реакции:



а) $M(H_2C_2O_4) = 90 \text{ г/моль}$; б) $M(\frac{1}{4} H_2C_2O_4) = 22,5 \text{ г/моль}$;
в) $M(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) = 45 \text{ г/моль}$; г) $M(\frac{1}{3} H_2C_2O_4) = 30 \text{ г/моль}$.

10. Какие свойства проявляет H_2O_2 в химических реакциях?

а) окислитель; б) восстановитель; в) и окислитель, и восстановитель; г) донор протонов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Определение концентрации раствора перманганата калия

Методика работы. В колбу для титрования влить 4,000 мл раствора H_2SO_4 (1:4), добавить 2,00 мл насыщенного раствора $MnSO_4$ (катализатор), отмерить пипеткой 20,00 мл стандартного раствора шавелевой кислоты и титровать раствором $KMnO_4$ до появления от одной капли бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Титрование повторить еще 2 раза. Экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия.

№	$V(H_2C_2O_4)$, мл	$c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4)$, моль/л	$V(KMnO_4)$, мл	$c(\frac{1}{5} KMnO_4)$, моль/л	$t(KMnO_4)$ г/моль
1.					
2.					
3.					
Среднее значение					

Расчеты произвести по формуле:

$$c(\frac{1}{5} KMnO_4) = \frac{c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)}, \text{ моль/л}$$

$$t(KMnO_4) = \frac{c(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{5} KMnO_4)}{1000}, \text{ г/мл}$$

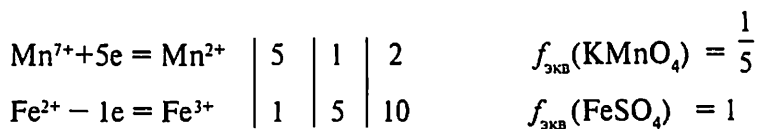
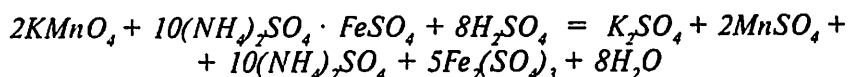
$M(\frac{1}{5} KMnO_4)$ – молярная масса эквивалента $KMnO_4$;

$M(\frac{1}{5} KMnO_4) = 31,61 \text{ г/моль}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение содержания Fe(II) в соли Мора (NH_4)₂SO₄ · FeSO₄ · 6H₂O

Определение содержания Fe(II) в соли Мора основано на том, что ион Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} . В колбу для титрования влить 10 мл раствора соли Мора, добавить столько же раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л. Бюретку заполнить рабочим раствором $KMnO_4$ с молярной концентрацией эквивалента 0,0196 моль/л. Титрование вести на холоде до появления не исчезающего слабо-розового окрашивания. Реакция между солью Мора и $KMnO_4$ в кислой среде выражается уравнением:



Титрование повторить два раза. Для расчета пользоваться средним значением объема $V(KMnO_4)$, затраченного на титрование.

№ опыта	$V(p\text{-ра соли Мора}), \text{ мл}$	$V(H_2SO_4), \text{ мл}$	$V(KMnO_4), \text{ мл}$	$c(FeSO_4), \text{ г-экв/л}$	$t(Fe(II)) \text{ г/мл}$	$c(Fe(II))$
1.						
2.						
3.			-			
Среднее значение						

При определении количественного содержания Fe(II) в соли Мора следует помнить, что Fe(II) в состав соли Мора входит в виде $FeSO_4$, поэтому молярная концентрация эквивалента исследуемого раствора вычисляется относительно $FeSO_4$.

Например, если на титрование 10,00 мл раствора соли Мора в среднем затрачено 9,80 мл раствора $KMnO_4$, с молярной концентрацией эквивалента $0,0196 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ то расчеты ведутся по формулам: атомная масса $Fe = 55,84$.

$$c(FeSO_4) = \frac{c(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{V(\text{соли Мора})} = \frac{0,0196 \cdot 9,8 \frac{\text{моль} \cdot \text{мл}}{\text{л}}}{10} = 0,0192 \text{ моль/л}$$

$$i(Fe(II)) = \frac{c(FeSO_4) \cdot M(Fe) \cdot f_{\text{экв}}(Fe)}{1000} = \frac{0,0192 \cdot 55,84 \frac{\text{моль} \cdot \text{г}}{\text{мл} \cdot \text{моль}}}{1000} = 0,00107 \text{ г/мл}$$

Исследуемый раствор соли Мора приготовлен растворением навески 0,3456 г соли Мора в мерной колбе на 50,00 мл. Следовательно, в 50,00 мл раствора соли Мора содержится $Fe(II)$:

$$m(Fe) = i(Fe(II)) \cdot 50 \text{ мл} = 0,00107 \text{ г/мл} \cdot 50 \text{ мл} = 0,0536 \text{ г.}$$

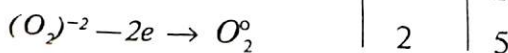
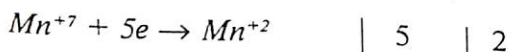
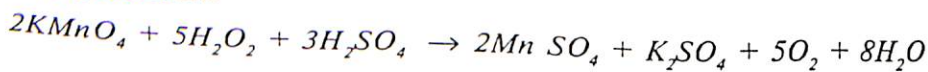
Тогда, массовая доля ($\omega\%$) в навеске 0,3456 г соли Мора будет равна:

$$\omega\% Fe(II) = \frac{0,0536 \cdot 100\% \text{ г} \cdot \%}{0,3456 \text{ г}} = 15,19\%$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Контрольно-аналитическое определение массы пероксида водорода в растворе

Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях с $KMnO_4$ проявляет свойства восстановителя. Процесс протекает по реакции:



Методика работы. Колбу для титрования наполнить определенным объемом раствора H_2O_2 (преподаватель дает в виде контрольной работы), добавить 3,0 мл раствора H_2SO_4 (1:4), 2 мл $MnSO_4$ и титровать раствором $KMnO_4$ до появления не исчезающей

розовой окраски. Титрование повторить еще два раза. Экспериментальные данные внести в таблицу.

№.	$V(H_2O_2)$, мл	$c(\frac{1}{5}KMnO_4)$, моль/л	$V(KMnO_4)$, мл	$m(H_2O_2)$, г
1.				
2.				
3.				
Среднее значение				

Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и произвести расчет по формуле:

$$m(H_2O_2) = \frac{M(\frac{1}{2}H_2O_2) \cdot V(KMnO_4) \cdot c(\frac{1}{2}KMnO_4)}{1000}, \text{ где}$$

$c(\frac{1}{5}KMnO_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $KMnO_4$;

$M(\frac{1}{2}H_2O_2)$ – молярная масса эквивалента H_2O_2 ;

$$M(\frac{1}{2}H_2O_2) = 17 \text{ г/моль.}$$

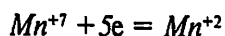
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение окисляемости воды (обратное титрование)

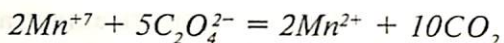
В питьевой воде в незначительном количестве содержатся восстановители (закисное железо, соли сернистой, азотистой кислот, органические кислоты).

Качество водопроводной воды для питья контролируется органами санитарного надзора. Одна из проб – проба на окисляемость. Окисляемость выражается числом миллиграммов перманганата калия, израсходованного на окисление веществ в одном литре воды.

Сущность метода заключается в том, что перманганат калия, являясь сильным окислителем, реагирует с восстановителями, присутствующими в воде по следующей схеме:



Избыток внесенного $KMnO_4$ титруется шавелевой кислотой:



Не вступившая в реакцию шавелевая кислота титруется перманганатом калия по приведенному выше уравнению.

Методика работы. В колбу для титрования помещают 100,00 мл водопроводной воды, добавляют 5,00 мл раствора разбавленной (1:3) серной кислоты, точно 10,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л и взбалтывают в течение 10 мин. Затем в колбу вносят точно 10,00 мл раствора шавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л и перемешивают **круговым взбалтыванием.**

Обесцвеченный раствор титруют раствором перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/л до появления слабо-розового окрашивания. Титрование проводят три раза, экспериментальные данные вносят в таблицу:

№	$V(H_2O)$, мл	$c(1/5 KMnO_4)$, моль/л	$V(KMnO_4)$, мл	$c(1/2 H_2C_2O_4)$, моль/л	$x(H_2O)$
1.					
2.					
3.					
Среднее значение					

Из сходящихся результатов вычисляют среднее арифметическое значение и определяют окисляемость воды по следующей формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,32 \cdot 1000}{V_3}$$

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ. ЙОДОМЕТРИЯ

Цель занятия: На основе знания закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций научиться проводить количественные определения лекарственных препаратов методом йодометрии.

Значимость изучаемой темы: Методы окислительно-восстановительного титрования широко применяются в клиническом, санитарно-гигиеническом анализе, анализе лекарственных препаратов.

Методом йодометрического титрования можно определять количество как восстановителей, так и окислителей, что делает его весьма широко применяемым в титриметрическом анализе.

С помощью этого метода также определяют содержание альдегидной и кетонной групп, ацетона, хинона, антипирина, пероксида водорода, свободного хлора в воде, меди(II), нитритов в растворах и др.

Йодное число важно для оценки пищевой пригодности жиров.

Исходный уровень знаний:

1. Закономерности протекания окислительно-восстановительных реакций.
2. Составление окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972, стр.395.
2. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1976, стр. 142.
3. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр.282.

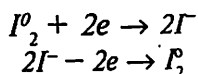
На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Теоретические основы метода йодометрии.
 - 1.1. Йодометрическое определение восстановителей.
 - 1.2. Йодометрическое определение окислителей.
2. Теоретические основы лабораторной работы.
 - 2.1. Уравнение химической реакции.
 - 2.2. Принцип действия индикатора.
 - 2.3. Методика выполнения лабораторной работы.
 - 2.4. Расчетные формулы.
 - 2.5. Выводы результатов анализа.
3. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

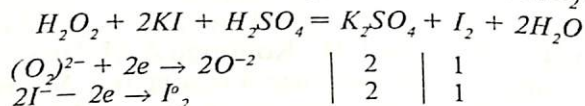
Метод йодометрического титрования

Метод основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением I_2 до ионов I^- или окислением I^- ионов до I_2 :

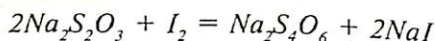


Свободный йод является относительно слабым окислителем, а анион I^- сильным восстановителем. В титриметрическом анализе раствором йода пользуются для определения восстановителей (прямое титрование) и раствором KI — определения окислителей (метод замещения). Раствор йода в присутствии крахмала приобретает синюю окраску. Следовательно, в первом случае при титровании раствора-восстановителя раствором йода в точке эквивалентности раствор с крахмалом от одной лишней капли раствора йода приобретает синюю окраску.

При определении окислителей методом замещения к раствору окислителей добавляют избыток KI . При этом выделяется молекулярный йод в эквивалентном количестве окислителю. Его затем определяют стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Таким образом, количество окислителя вычисляют по объему $Na_2S_2O_3$, который эквивалентен количеству выделившегося I_2 по реакции:



Выделившийся в реакции йод оттитровывают стандартизированным раствором тиосульфата натрия:



Индикатором метода замещения также является крахмал, образующий с йодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно синего цвета.

Определение восстановителей методом йодометрического титрования можно проводить по методу обратного титрования. При этом к исследуемому раствору добавляют в избытке титрованный раствор йода. С определяемым веществом реагирует эквивалентное его количество. Избыток йода оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия. Таким образом, зная общее количество йода и неотреагировавшего избытка, рассчитывают количество йода, эквивалентное исследуемому веществу.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача №1. Количественное определение мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) проводят йодометрическим титрованием. Этот препарат используется как некротизирующее средство при кожных

заболеваниях, в стоматологии, внутрь — при малокровии, истощении, неврастении. Определите массовую долю (%) As_2O_3 в препарате, 1,40 г которого растворили в мерной колбе на 250,00 мл. На окисление 25,00 мл полученного раствора израсходовано в среднем 24,10 мл с молярной концентрацией эквивалента 0,0980 моль/л раствора I_2 .

Дано:

$$m(\text{препарата}) = 1,40 \text{ г}$$

$$V(p-p) = 250,0 \text{ мл}$$

$$V(As_2O_3) = 25,00 \text{ мл}$$

$$V(I_2) = 24,10 \text{ мл}$$

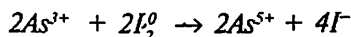
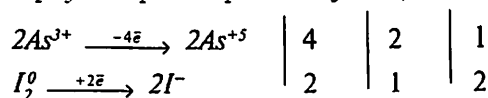
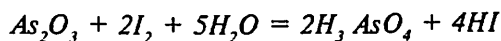
$$c\left(\frac{1}{2} I_2\right) = 0,0980 \text{ моль/л}$$

$$M(As_2O_3) = 197,80 \text{ г/моль}$$

$$\omega\% (As_2O_3) = ?$$

Эталон решения:

Уравнение протекающей реакции:



Следовательно, молярная масса эквивалента мышьяковистого ангидрида равна:

$$M\left(\frac{1}{4} As_2O_3\right) = \frac{M(As_2O_3)}{4} = \frac{197,82}{4} = 49,46 \text{ г/моль}$$

Молярная масса эквивалента йода равна:

$$M\left(\frac{1}{2} I_2\right) = \frac{M(I_2)}{2} = \frac{253,8}{2} = 126,9 \text{ г/моль}$$

По закону эквивалентов находим молярную концентрацию эквивалента раствора As_2O_3 :

$$\frac{1}{4} As_2O_3 \cdot V(As_2O_3) = c\left(\frac{1}{2} I_2\right) \cdot V(I_2)$$

$$c\left(\frac{1}{4} As_2O_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} I_2\right) \cdot V(I_2)}{V(As_2O_3)} = \frac{0,0980 \cdot 24,10 \text{ моль} \cdot \text{г}}{25,00 \text{ л} \cdot \text{мл}} = 0,09565 \text{ моль/мл}$$

Находим титр полученного раствора:

$$t(As_2O_3) = \frac{c(\frac{1}{4} As_2O_3) \cdot M(\frac{1}{4} As_2O_3)}{1000} = \frac{0,09565 \cdot 49,46}{1000} \frac{\text{моль} \cdot \text{г}}{\text{мл} \cdot \text{моль}} = 0,004731 \text{ г/мл}$$

Определяем массу As_2O_3 в 250,00 мл раствора:

$$m(As_2O_3) = t(As_2O_3) \cdot V(p-p) = 0,004731 \cdot 250,0 = 1,1827 \text{ г}$$

и массовую долю (%) As_2O_3 в медицинском препарате:

$$\omega\%(As_2O_3) = \frac{m(As_2O_3)}{m(\text{препар.})} \cdot 100\% = \frac{1,1827 \cdot 100}{1,40} \frac{\text{г} \cdot \%}{\text{г}} = 84,48\%$$

Ответ: $\omega\%(As_2O_3) = 84,48\%$.

Задача №2. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора H_2O_2 , применяемого в качестве дезинфицирующего средства для промываний и полосканий. На титрование 15,00 мл этого раствора израсходовано в среднем 13,80 мл с молярной концентрацией эквивалента 0,0180 моль/л раствора тиосульфата натрия:

Дано:

$$V(H_2O_2) = 15,00 \text{ мл}$$

$$V(Na_2S_2O_3) = 13,80 \text{ мл}$$

$$c(Na_2S_2O_3) = 0,0180 \text{ моль/л}$$

$$M(H_2O_2) = 34,0 \text{ г/моль}$$

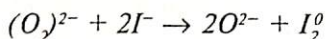
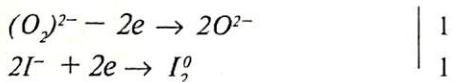
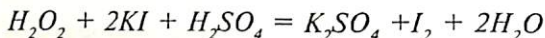
$$M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248,21 \text{ г/моль}$$

$$\rho(p-p) = 1,00 \text{ г/мл}$$

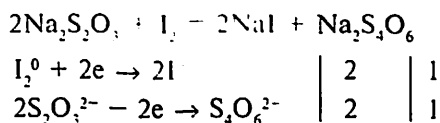
$$c(^{1/2} H_2O_2) = ? \quad t(H_2O_2) = ?$$

Эталон решения:

Уравнение происходящей реакции:



Затем выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия по реакции:



Следовательно, молярная масса эквивалента пероксида водорода равна:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = \frac{M(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}$$

1. По закону эквивалентов находим молярную концентрацию эквивалента раствора H_2O_2 :

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = \frac{0,0180 \cdot 13,80 \frac{\text{моль} \cdot \text{мл}}{\text{л} \cdot \text{мл}}}{15,00} = 0,01656 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

2. Находим титр раствора H_2O_2 :

$$t(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right)}{1000} = \frac{0,01656 \cdot 17,0 \frac{\text{моль} \cdot \text{г}}{\text{мл} \cdot \text{моль}}}{1000} = 0,0002815 \text{ г/мл}$$

Ответ: $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = 0,01656 \text{ моль/л}$; $t(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0002815 \text{ г/мл}$.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

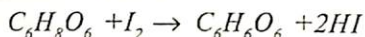
1. На чем основано йодометрическое определение восстановителей, окислителей?

2. Какие условия следует соблюдать при йодометрическом определении?

3. Почему при йодометрическом определении окислителей употребляют большой избыток KI ?

4. Аскорбиновая кислота (витамин С) содержится в свежих овощах, фруктах, ягодах. Она регулирует окислительно-восстановительные процессы в организме. Недостаток витамина С или его отсутствие приводит к развитию гипо- или авитаминоза, что

является причиной возникновения цинга. Аскорбиновая кислота входит в состав многих поливитаминных препаратов. Анализ ее проводят йодометрическим методом:



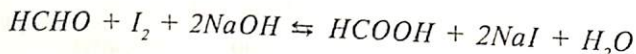
Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора аскорбиновой кислоты, если 1,20 г ее препарата растворено в 100,00 мл воды. На титрование 15,00 мл этого раствора в присутствии крахмала израсходовано 21,00 мл раствора йода с молярной концентрацией 0,09730 моль/л.

Ситуационные задачи

1. Массовая доля йода в водно-спиртовом растворе йода, применяемого в медицине в качестве антисептического средства, составляет 5% (масс.). Определите молярную концентрацию эквивалента этого раствора ($\rho = 1,00$ г/мл).

Ответ: $c\left(\frac{1}{2} I_2\right) = 0,3937$ моль/л

2. Количественное определение формальдегида основано на реакции окисления его до муравьиной кислоты щелочным раствором йода:



Определение проводят способом обратного титрования, оттитровывая избыток добавленного йода раствором тиосульфата натрия. Рассчитать массовую долю (%) формальдегида в формалине, если 2,00 мл **растворено в мерной колбе на 100,00 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 40,00 мл раствора I_2 с молярной концентрацией 0,01940 моль/л.**

Титрование остатка йода потребовало 16,00 мл 0,01980 моль/л раствора $Na_2S_2O_3$ ($\rho = 1,00$ г/мл).

Ответ: $\omega\%(HCHO) = 1,72\%$

Тестовые вопросы

1. Какой индикатор используется в йодометрическом титровании?

а) лакмус; б) метилоранж; в) метил красный; г) крахмал.

2. Количество каких веществ определяется методом прямого титрования?

а) окислителей; б) восстановителей; в) окислителей и восстановителей; г) правильного ответа нет.

3. Количество каких веществ определяется методом замещения?

а) окислителей; б) восстановителей; в) окислителей и восстановителей; г) правильного ответа нет.

4. Количество, каких веществ определяется методом обратного титрования?

а) кислот; б) оснований; в) кетонов и альдегидов; г) правильного ответа нет.

5. В каком органе накапливается йод?

а) в костях; б) печени; в) щитовидной железе; г) поджелудочной железе.

6. Какова концентрация раствора йода, применяемого в медицине?

а) 2%; б) 5%; в) 10%; г) 8%

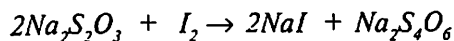
7. Какую функцию выполняет молекулярный йод?

а) окислитель; б) восстановитель; в) слабый окислитель; г) слабый восстановитель.

8. Какую функцию выполняет ион йода?

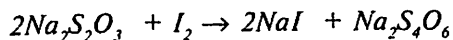
а) окислитель; б) восстановитель; в) слабый окислитель; г) слабый восстановитель.

9. Чему равна молярная масса эквивалента $Na_2S_2O_3$ в следующей реакции:



а) $M(Na_2S_2O_3)$; б) $M(1/2 Na_2S_2O_3)$; в) $M(1/3 Na_2S_2O_3)$; г) $M(1/5 Na_2S_2O_3)$.

10. Чему равна молярная масса эквивалента I_2 в следующей реакции:



а) $M(I_2)$; б) $M(1/2 I_2)$; в) $M(1/3 I_2)$; г) $M(1/5 I_2)$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора йода

Методика работы. В колбу для титрования поместить 20,00 мл стандартного раствора тиосульфата натрия и титровать его раствором йода в присутствии 1,0 мл крахмала до появления бледно-синей окраски. Повторить титрование еще 2 раза. Данные внести в таблицу:

№	$V(Na_2S_2O_3),$ мл	$V(I_2),$ мл	$c(\frac{1}{2}I_2),$ мо.лб/л	$t(I_2),$ г/мл	Индикатор
1.					
2.					
3.					

Взять среднее арифметическое значение и произвести расчеты по формуле:

$$c(\frac{1}{2}I_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}$$

$$t = \frac{c(\frac{1}{2}I_2) \cdot M(\frac{1}{2}I_2)}{1000}$$

Водно-спиртовой раствор йода используется в медицине в качестве антисептического средства.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Определение массы аскорбиновой кислоты в водных растворах (Контрольно-аналитическое определение)

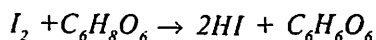
Методика работы. В колбу для титрования взять определенный объем раствора аскорбиновой кислоты (преподаватель дает в виде контрольной работы), добавить 1,00 мл раствора крахмала и титровать раствором йода до появления синего окрашивания от одной капли этого раствора. Титрование повторить еще два раза. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№	$V(C_6H_8O_6)$, мл	$V(\text{крахмал})$, мл	$V(I_2)$, мл	$m(C_6H_8O_6)$	Индикатор
1.					Крахмал
2.					
3.					
Среднее значение					

Из соходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и произвести расчеты по уравнению:

$$m(C_6H_8O_6) = \frac{c(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6)}{1000}$$

Количественное определение аскорбиновой кислоты основано на проявлении ее восстановительных свойств. Йод от действия витамина С обесцвечивается. Титрование проводится на основании следующей реакции:



Аскорбиновая кислота широко распространена в природе. Она способствует ускорению свертывания крови и повышает сопротивляемость организма к инфекциям.

Витамин С содержится в свежих овощах — салате, капусте, свекле, картофеле, яблоках, из ягод — черной смородине, шиповнике, барбарисе и др. Большое количество этого витамина содержится в хвое, крапиве.

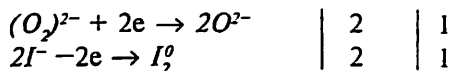
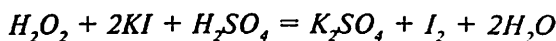
Методы косвенного титрования

Иногда в объемном анализе невозможно получить точные данные непосредственным титрованием анализируемого вещества. В таких случаях применяют один из следующих косвенных методов: обратное титрование и титрование методом замещения.

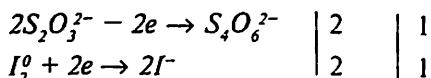
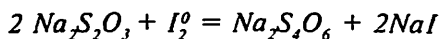
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Контрольно-аналитическое определение массы пероксида водорода в растворе (метод замещения)

Определение массы пероксида водорода методом замещения основано на реакции:



Выделившийся в реакции иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Методика работы. В колбу для титрования поместить определенный объем пероксида водорода (преподаватель дает в виде контрольной работы), добавить 3,0 мл серной кислоты (H_2SO_4) прилить 5,0 мл 5% (масс.) раствора KI и 3 капли 30% (масс.) раствора молибдата аммония (катализатор). Для полного завершения реакции раствор оставить на 5 мин в темном месте, после чего выделившийся йод оттитровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Когда раствор приобретет соломенно-желтую окраску, добавить крахмал и продолжить титрование. Появившееся синее окрашивание раствора должно обесцветиться от одной капли тиосульфата натрия. Титрование повторить еще два раза. Экспериментальные данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и вычислить массу пероксида водорода в анализируемом растворе.

№	$V(H_2O_2)$, мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	$c(Na_2S_2O_3)$, моль/л	$m(H_2O_2)$, г	Индикатор
1.					Крахмал
2.					
3.					
Среднее значение					

Расчеты произвести по формуле:

$$m(H_2O_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(\frac{1}{2}H_2O_2)}{1000} (г), \text{ где}$$

$c(Na_2S_2O_3)$ – молярная концентрация раствора $Na_2S_2O_3$;

$M(\frac{1}{2}H_2O_2)$ – молярная масса эквивалента H_2O_2 ;

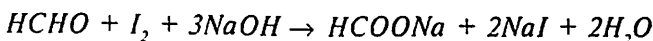
$M(\frac{1}{2}H_2O_2) = 17,0$ г/моль.

Пероксид водорода широко применяется в медицинской практике в виде раствора для полоскания и смазывания при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек (стоматитах, ангине), для лечения гнойных ран. При кожных заболеваниях его применяют в качестве депигментирующего средства.

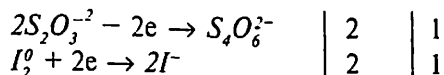
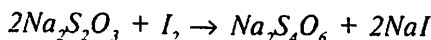
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение молярной концентрации эквивалента и титра формальдегида в растворе (обратное титрование)

Определение содержания формальдегида в растворе методом йодометрии основано на реакции:



К раствору анализируемого вещества добавляют в заведомом избытке точный объем титрованного раствора йода, а затем этот избыток оттитровывают стандартизированным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Из уравнения видно, что молярная масса эквивалента I_2 равна:

$$M(1/2 \text{I}_2) = \frac{M(\text{I}_2)}{2} = 127 \text{ г/моль.}$$

Методика работы. В колбу для титрования отмерить 5,00 мл раствора формальдегида, добавить 20,00 мл титрованного раствора йода, а затем по каплям раствор NaOH с молярной концентрацией 2,0 моль/л. Добавлять до тех пор, пока раствор не окрасится в соломенно-желтый цвет. Колбу закрыть стеклом и выдержать в темноте 4–5 мин. Затем добавить к раствору 3 мл HCl с молярной концентрацией 2 моль/л и избыток йода титровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора; добавить 2 капли крахмала, после чего раствор окрасится в синий цвет, и продолжить титрование до исчезновения синей окраски от одной капли. Отмерить точный

объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование. Титрование повторить еще два раза. Данные внести в таблицу. Из сходящихся результатов взять среднее арифметическое значение и произвести расчеты.

№	$V(\text{CH}_2\text{O})$, мл	$c(\frac{1}{2}I_2)$, моль/л	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, моль/л	$c(\text{CH}_2\text{O})$, моль/л	$\rho(\text{CH}_2\text{O})$, г/мл	Индикатор
1.						Крах-мал
2.						
3.						
Среднее значение						

Молярная концентрация эквивалента раствора формальдегида рассчитывается по формуле:

$$c(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{V(I_2) \cdot c(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{CH}_2\text{O})} \text{ моль/л}$$

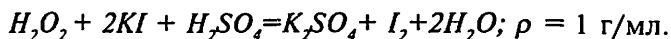
$$\rho(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{c(\text{CH}_2\text{O}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{O})}{1000} \text{ г/мл}$$

Формальдегид широко применяется в медицине в качестве исходного сырья для получения многих лекарственных веществ. Его 40% (масс.) раствор называется формалином. Действуя на белок, формалин делает его плотным, нерастворимым, и, главное, предохраняет от гниения. Поэтому его применяют для консервирования анатомических препаратов.

Формалин также используется как дезинфицирующее средство для мытья рук, обмывания кожи, при повышенной потливости (0,5-1% масс. раствор), дезинфекции инструментов (0,5% масс. раствор), для спринцеваний (1:2000-1:3000).

Задачи для самостоятельного решения

Задача №1. Определите молярную концентрацию эквивалента 3% раствора H_2O_2 для реакции:



Задача №2. Водно-спиртовой раствор йода 5% (масс.) применяют как антисептическое средство. Какова молярная концентра-

ция эквивалента этого раствора, количественно анализируемого с помощью стандартизованного раствора $Na_2S_2O_3$?

МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Цель занятия: Научиться методу количественного определения ионов галогенов.

Значимость изучаемой темы: Знание закономерностей протекания реакций образования осадков и их растворения, умение применять их к биологическим системам необходимо для управления биохимическими процессами, протекающими в живых организмах, часть которых представляют системы осадок – раствор. Методы осаждения широко применяются в клиническом анализе для количественного определения хлоридов в моче, желудочном соке, крови, при анализе различных галогенидов, содержащихся в лекарственных препаратах и т.д. В санитарно-гигиенической практике используют для количественного определения хлора в питьевой, природной и технической водах. Поэтому знание количественного определения галогенид-ионов имеет большое значение для будущих врачей.

Исходный уровень знаний:

1. Соли, типы солей.
2. Растворимость солей.
3. Влияние различных факторов на растворимость солей.
4. Электролитическая диссоциация солей. Электролиты.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1980.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Высшая школа. 1989.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Произведение растворимости
2. Растворы – ненасыщенные, насыщенные, пересыщенные.
3. Теоретические основы методов осадительного титрования.
4. Количественные методы определения галогенид-ионов. Методы Мора и Фольгарда.
5. Теоретические основы лабораторной работы.
6. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Согласно теории растворов сильных электролитов, плохо растворимые сильные электролиты в раствор переходят не в виде молекул, а в виде полностью продиссоциированных ионов. Поэтому в насыщенных растворах этих соединений между ионами растворенного вещества и твердой фазой возникает динамическое равновесие. Например, в насыщенном растворе $AgCl$ между ионами и осадком $AgCl$ устанавливается равновесие:



Для данного динамического равновесия согласно закону действующих масс константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)}{c(AgCl)} \quad [1]$$

Поскольку при данной температуре концентрация твердой фазы $AgCl$ имеет постоянное значение, уравнение [1] можно записать в виде:

$$K \cdot c(AgCl) = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-).$$

Так как $K \cdot c(AgCl)$ имеет постоянное значение, то произведение $c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)$ тоже будет постоянным:

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = const \quad [2]$$

Методы осадительного титрования основаны на применении реакций протекающих с образованием малорастворимых соединений.

Следовательно, в насыщенных растворах плохорастворимых электролитов при определенной температуре произведение концентрации свободных ионов имеет постоянное значение. Это значение называется *произведением растворимости* (PP_{AgCl}). Для электролита $AgCl$ произведение растворимости равно:

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = PP_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

Если произведение концентрации ионов в растворе плохорастворимого электролита равно произведению растворимости данного электролита, такой раствор называется *насыщенным*:

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = PP_{AgCl}$$

Если же произведение концентрации ионов в растворе плохорастворимого электролита будет меньше произведения растворимости

мости данного электролита, то такой раствор называется *ненасыщенным*:

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) < \text{PP}_{\text{AgCl}}$$

В случае, когда произведение концентрации ионов в растворе плохорастворимого электролита будет больше произведения растворимости электролита, раствор называется *пересыщенным*:

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > \text{PP}_{\text{AgCl}}$$

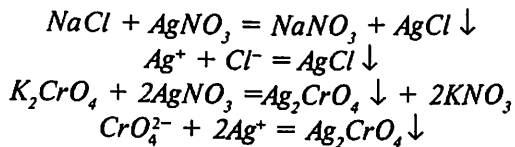
На основе этих закономерностей можно определить, в каком случае образуется осадок или условия перехода осадка в раствор. Пользуясь значением константы произведения растворимости, можно рассчитать растворимость электролитов, определить произведение их растворимости.

Количественное определение исследуемого вещества по методу осаждения основано на том, что в момент полного осаждения количества прореагировавших веществ эквивалентны друг другу. Поэтому, зная объем истраченного рабочего раствора, можно вычислить количество вещества, содержащегося в исследуемом растворе. Чаще всего в качестве рабочего раствора используется раствор AgNO_3 и метод в этом случае называется *аргентометрическим*.

Данный метод в исследуемых растворах позволяет определить количественное содержание галогенид-ионов, т.к. ионы Ag^+ с галогенид-ионами образуют труднорастворимые соединения.

Эквивалентная точка при титровании определяется либо по прекращению выпадения осадка, либо с помощью индикатора. В зависимости от среды исследуемого раствора и присутствия в нем других ионов количественное определение галогенидов проводят методами Мора или Фольгарда.

При количественном определении методом Мора в качестве рабочего раствора используется раствор AgNO_3 , в качестве индикатора — K_2CrO_4 . При этом протекают следующие реакции:

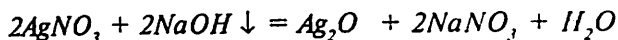


Как видно из реакции, AgCl и Ag_2CrO_4 — труднорастворимые вещества. Однако в данном случае вначале в осадок выпадает AgCl (осадок белого цвета), затем Ag_2CrO_4 (осадок кирпично-красного

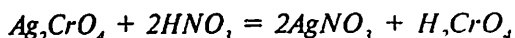
цвета). Это объясняется тем, что произведение растворимости $AgCl$ ($1,25 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) меньше, чем у Ag_2CrO_4 ($6,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л).

Количественное определение галогенид-ионов методом Мора проводится только в нейтральной среде.

В щелочной среде образуется осадок бурого цвета (Ag_2O):



В кислой среде образовавшийся осадок Ag_2CrO_4 растворяется и определить эквивалентную точку титрования невозможно:



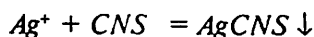
В аммиачной среде осадки $AgCl$ и Ag_2CrO_4 растворяются, образуя аммиачные комплексы $-[Ag(NH_2)_2]^+$.

Кроме того, титрование необходимо проводить при комнатной температуре, т.к. при повышении температуры растворимость осадка Ag_2CrO_4 увеличивается, а и чувствительность индикатора к ионам Ag^+ уменьшается.

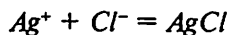
Помимо этих недостатков при титровании в растворе не должны присутствовать такие ионы как Ba^{2+} , Pb^{2+} , B^{3+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , CNS^- .

Поэтому при количественном определении галогенид-, роданид-ионов предпочтение отдается методу Фольгарда.

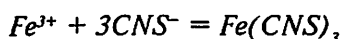
Метод Фольгарда основан на реакции образования труднорастворимого белого осадка роданида серебра при взаимодействии ионов серебра с роданид-ионами:



С помощью этого метода количество галогенид-ионов определяется обратным титрованием. При этом раствор $AgNO_3$ берется в избытке. Ионы хлора полностью связываются с ионами серебра:



Оставшиеся в избытке ионы серебра титруются в присутствии индикатора железоаммонийных квасцов ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) раствором роданида аммония. При титровании ионы роданида полностью связываются с ионами серебра, образуя белый осадок $AgCNS$. После того, как ионы Ag^+ полностью выпадают в осадок, от одной капли NH_4CNS за счет взаимодействия роданид-ионов с ионами Fe^{3+} , присутствующих в железоаммонийных квасцах, образуется осадок кирпично-красного цвета — роданид железа:



Преимущество данного метода заключается в том, что определение можно проводить как в нейтральной, так и в кислой среде, присутствие каких-то либо других посторонних ионов не оказывает нежелательного влияния на результаты анализа.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача 1. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $AgNO_3$, если на титрование 10 мл 0,0900 М раствора $NaCl$ израсходовано 8,90 мл $AgNO_3$.

Дано:

$$V(NaCl) = 10,00 \text{ мл}$$

$$c(NaCl) = 0,0900 \text{ моль/л}$$

$$V(AgNO_3) = 8,90 \text{ мл}$$

$$c(AgNO_3) = ? \quad t(AgNO_3) = ?$$

Эталон решения:

Эквивалентная молярная концентрация определяется по уравнению:

$$c(AgNO_3) = V(NaCl) \cdot c(NaCl) / V(AgNO_3) \text{ моль/л}$$

$$c(AgNO_3) = \frac{10,00 \cdot 0,0900 \text{ мл} \cdot \text{моль}}{8,9 \text{ л} \cdot \text{мл}} = 0,1011 \text{ моль/л}$$

Титр раствора определяется по формуле:

$$t(AgNO_3) = \frac{(AgNO_3) \cdot M(AgNO_3)}{1000 \text{ г/мл}}$$

$$t(AgNO_3) = \frac{0,1011 \cdot 170}{1000} = 0,01719 \text{ г/мл}$$

Задача 2. Определить количество $NaCl$ в моче, если на титрование 9,00 мл 0,0100 М раствора $AgNO_3$, содержащегося в 4,00 мл исследуемой мочи, израсходовано 4,50 мл 0,0198 М раствора NH_4CNS .

Дано:

$$V(AgNO_3) = 9,00 \text{ мл}$$

$$c(AgNO_3) = 0,0100 \text{ м/л}$$

$$V(NH_4CNS) = 4,50 \text{ мл}$$

$$c(NH_4CNS) = 0,0198 \text{ м}$$

$$n(NaCl) = ?$$

Эталон решения:

1. Определим $V(\text{AgNO}_3)$, израсходованного на реакцию с NH_4CNS :

$$c(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NH}_4\text{CNS}) \cdot V(\text{NH}_4\text{CNS})}{c(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,0198 \cdot 4,50 \frac{\text{моль} \cdot \text{мл} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{моль}}}{0,0100} = 8,91 \text{ мл}$$

2. Найдем объем AgNO_3 , который прореагировал с хлорид ионами, присутствовавшими в растворе:

$$9 - 8,91 = 0,09 \text{ мл}$$

3. Определим концентрацию исследуемого раствора:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})} = \frac{0,0100 \cdot 0,09}{4} = 0,0002 \text{ моль/л}$$

4. Вычислим титр исследуемого раствора:

$$t(\text{NaCl}) = \frac{0,0002 \cdot 58,5 \frac{\text{моль}}{\text{мг}} \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1000} = 0,0000117 \text{ г/мл}$$

5. Определим массу ионов хлора, которое содержится в 1300 мл мочи выделяемой в течение суток:

$$m(\text{NaCl}) = 0,0000117 \cdot 1300 \frac{\text{г} \cdot \text{мл}}{\text{мл}} = 0,015 \text{ г}$$

Перед анализом моча была разбавлена в 10 раз, поэтому

$$m(\text{NaCl}) = 0,015 \cdot 10 = 0,15 \text{ г}$$

Количество NaCl , выделяемого вместе с мочой из организма женщин и мужчин, определяется следующим образом:

$$Q_{\text{женщ}} = t \cdot 1200 \cdot 10 = 0,0000117 \cdot 1200 \cdot 10 = 0,14 \text{ г}$$

$$Q_{\text{муж}} = t \cdot 1300 \cdot 10 = 0,0000117 \cdot 1300 \cdot 10 = 0,15 \text{ г}$$

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Значение метода осаждения.
2. Написать уравнение реакции и объяснить принцип действия индикатора в методе Мора.
3. Написать уравнение реакции и объяснить принцип действия индикатора в методе Фольгарда.
4. Объяснить недостатки метода Мора и преимущества метода Фольгарда.

5. Указать принципы невозможности титрования методом Мора в щелочной и кислой среде.

Ситуационные задачи

1. 1л насыщенного раствора содержит $6,3 \cdot 10^{-3}$ г $CaCO_3$. Определите ПР ($CaCO_3$).

2. Какой объем 0,1 M($AgNO_3$) раствора необходим для осаждения 0,2 г из его раствора.

3. Почему при прибавлении $AgNO_3$ к раствору, содержащему ионы Cl^- и CrO_4^{2-} , вначале выпадает осадок $AgCl$.

Тестовые вопросы

1. Укажите правильную формулу определения ПР ($Ca_3(PO_4)_2$):

а) ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $c(Ca^{2+}) \cdot c(PO_4^{3-})$

б) ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $c^3(Ca^{2+}) \cdot c^2(PO_4^{3-})$

в) ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $c^2(Ca^{2+}) \cdot c^2(PO_4^{3-})$

г) ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $c^2(Ca^{2+}) \cdot c^2(PO_4^{3-})$

д) ПР ($Ca_3(PO_4)_2$) = $c^3(Ca^{2+}) \cdot c(PO_4^{3-})$

2. Пользуясь приведенными выражениями, определите ненасыщенный раствор:

I. $c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) < ПР(AgCl)$

II. $c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = ПР(AgCl)$

III. $c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) > ПР(AgCl)$

а) I; б) II; в) III; г) I,III; д) III,II.

3. Выпадет ли в осадок $AgBr$, если концентрация ионов в растворе $c(Ag^+)$, $c(Br^-)$ равна 0,005 моль/л.

а) осадок образуется;

б) осадок не образуется;

в) реакция не идет.

4. В каком из уравнений выпадет осадок?

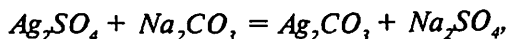
I. $AgNO_3 + H_2S \rightarrow ПР(Ag_2S) = 1,6 \cdot 10^{-49}$

II. $Cu(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow ПР(CuS) = 8,5 \cdot 10^{-45}$

III. $Zn(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow ПР(ZnS) = 1,2 \cdot 10^{-29}$

а) I; б) II; в) III; г) II,III; д) I,III.

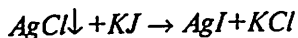
5. Определите, в каком направлении пойдет реакция:



если: $ПР(Ag_2SO_4) = 7,7 \cdot 10^{-5}$, $ПР(Ag_2CO_3) = 6,2 \cdot 10^{-2}$

- а) влево;
- б) обратимая;
- в) вправо;
- г) реакция не пойдет;
- д) только влево.

6. Определите, в каком направлении пойдет реакция:



если: $PP(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $PP(AgJ) = 1,5 \cdot 10^{-16}$

- а) влево;
- б) обратимая;
- в) вправо;
- г) реакция не пойдет;
- д) только влево.

7. Количественное определение галогенид-ионов методом Мора необходимо проводить:

- а) в щелочной среде;
- б) в кислой среде;
- в) в нейтральной среде;
- г) в щелочной и кислой среде;
- д) в щелочной и нейтральной среде.

8. Количественное определение галогенид-ионов методом Фольгарда необходимо проводить:

- а) в щелочной среде;
- б) в кислой среде;
- в) в нейтральной среде;
- г) в щелочной и кислой среде;
- д) в щелочной и нейтральной среде.

9. Количественное определение галогенид-ионов методом Мора необходимо проводить:

- а) при повышенной температуре;
- б) при комнатной температуре;
- в) при пониженной температуре;
- г) при слабом нагревании;
- д) при постепенном нагревании.

10. Количественное определение галогенид-ионов методом Фольгарда необходимо проводить:

- а) при повышенной температуре;
- б) при комнатной температуре;
- в) при пониженной температуре;
- г) при слабом нагревании;
- д) при постепенном нагревании.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Работа 1. Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора $AgNO_3$ методом Мора.

В колбу для титрования пипеткой отмерить 5,00 мл раствора $NaCl$, добавить 2 – 3 капли индикатора K_2CrO_4 и титровать раствором $AgNO_3$ до появления телесного окрашивания. Титрование повторить два раза, данные записать в таблицу:

№	$V(NaCl)$, мл	$c(NaCl)$	Капли индикатора	$V(AgNO_3)$, моль/л	$c(AgNO_3)$, мл	$t(AgNO_3)$, г/мл
1.						
2.						
3.						
Среднее значение						

По среднему значению определить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора по формулам:

$$c(AgNO_3) = \frac{V(NaCl) \cdot c(NaCl)}{V(AgNO_3)} \text{ моль/л}$$

$$t(AgNO_3) = \frac{c(AgNO_3) \cdot M(AgNO_3) \cdot t(AgNO_3)}{1000} \text{ г/мл}$$

Работа 2. Определение хлорида натрия в моче методом Фольгарда.

В колбу для титрования отмерить 4,00 мл мочи. Раствор подкислить 2,00 мл раствора HNO_3 с молярной концентрацией эквивалента 4,0000 моль/л и с помощью пипетки прилить 8,00 мл раствора $AgNO_3$. Затем в эту же колбу добавить 5 капель индикатора $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (железо-аммонийные квасцы), в результате образуется белый осадок. Далее титровать раствором NH_4CNS до появления бледно-розовой окраски. В точке эквивалентности появится осадок кирпично-красного цвета, что будет означать конец титрования.

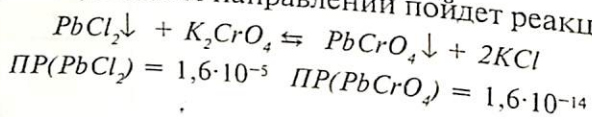
Титрование провести три раза. Результаты записать в таблицу:

№	$V \text{ моча}$, мл	$c(AgNO_3)$	Индикатор	$c(NH_4CNS)$	$V(NH_4CNS)$, мл	$t(NaCl)$, г/мл	$Q(NaCl)$, г
1.	4,0						
2.	4,0						
3.	4,0						
Среднее значение							

По среднему значению производится расчет (см. решение задачи 2)

Задачи для самостоятельного решения

1. Почему при прибавлении $AgNO_3$ к раствору, содержащему ионы Cl^- и CrO_4^{2-} , вначале выпадает осадок $AgCl$?
2. Какой объем $0,1000\text{ M } AgNO_3$ необходим для осаждения $0,20\text{ г } NaCl$ из его раствора?
3. Титр раствора равен $0,0084\text{ г/мл}$. Какова массовая доля (%) в 100 мл этого раствора? $\rho = 1,00\text{ г/мл}$.
4. Определите, в каком направлении пойдет реакция:



КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Цель занятия: Ознакомиться с явлениями, основанными на коллигативных свойствах растворов. Научиться количественно рассчитывать осмотическое давление биологических жидкостей и растворов лекарственных препаратов, а также на основе знания законов разбавленных растворов определять относительную молекулярную массу неэлектролитов.

Значимость изучаемой темы: Явления осмоса играют большую роль в жизни растительных и животных организмов. Поверхности клеток и тканей организмов, их оболочки обладают свойствами полупроницаемых мембран.

Осмотическое давление внутри организма является важным фактором, определяющим распределение воды между различными его частями. У человека также поддерживается постоянство осмотического давления крови и других биологических жидкостей. Осмотическое давление крови имеет значение в пределах $760\text{--}800\text{ кПа (7,7 атм)}$ при температуре 37° .

В организм человека и животных можно вводить в больших количествах только изотонические растворы, чтобы не изменить значения осмотического давления биологических жидкостей.

Криометрический метод анализа широко применяется в медицине для определения относительных молекулярных масс лекарственных препаратов, осмотической концентрации, осмотического давления различных биологических жидкостей. Этот метод используется также для определения степени и константы диссоциации слабых электролитов, константы устойчивости комплексных соединений, являющихся лекарственными препаратами.

Исходный уровень знаний:

1. Виды растворов.
2. Электролиты и неэлектролиты.
3. Температура кипения и замерзания.
4. Способы выражения концентрации растворов.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр.44
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1960, стр. 215,227.
3. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М., 1979, стр.114
4. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В.. Физическая и коллоидная химия. М., 1975, стр.37.

На занятия будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Коллигативные свойства растворов.
2. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант—Гоффа.
3. Гипертонические, гипотонические и изотонические растворы.
4. Плазмолиз и гемолиз.
5. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах.
6. Явление изоосмии.
7. Давление пара над раствором. Закон Рауля и следствия, вытекающие из него.
8. Значение осмоса в медицине.
9. Лабораторные работы

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Коллигативные свойства растворов

Растворы имеют ряд свойств, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от его молярной концентрации. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами являются осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора. Эти свойства обычно называют *коллигативными*, поскольку все они обусловлены некоторыми общими причинами.

Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов определения молярной массы растворенного вещества, а также степени его диссоциации или показателя ассоциации.

Представим U-образную трубку, снабженную внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (растворитель), но не молекулы или ионы растворенного вещества.

Заполним правое колено прибора чистым растворителем, а левое раствором сахарозы в воде так, чтобы вначале уровни жидкостей в обоих коленах были одинаковыми. При отсутствии полупроницаемой перегородки за счет диффузии происходит выравнивание концентраций раствора в обеих частях прибора. Однако в данном случае диффузии молекул сахарозы в правую часть прибора препятствует полупроницаемая перегородка. Выравнивание концентрации осуществляется в одностороннем порядке только за счет медленного перехода части молекул воды из правой стороны прибора в левую, где концентрация растворенного вещества выше. В итоге уровень жидкости в правом колене начинает снижаться, а в левом — возрастать, пока не установится некоторая разность гидростатических столбов, отвечающая давлению $P_{осм}$, при котором эта односторонняя диффузия прекратится.

Процесс самопроизвольного перехода (диффузии) растворителя через полупроницаемую перегородку из той части системы, где концентрация растворенного вещества ниже, в ту часть, где она выше, называется *осмосом*.

Через некоторое время скорость диффузии воды из правого колена в левое уравнивается скоростью обратного перехода ее из левой части прибора в правую.

Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, т.е. проникновение в него через полупроницаемую перегородку чистого растворителя, называется *осмотическим давлением*, а прибор, измеряющий это давление *осмометром*.

Вант-Гоффом был предложен объединенный закон для осмотического давления в растворах: осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации (c), коэффициенту пропорциональности (R) и абсолютной температуре (T):

$$P_{осм.} = cRT,$$

где R — газовая постоянная = 8,31 л · кПа/моль · К

Для разбавленных растворов электролитов его можно применять с введением поправочного множителя — изотонического коэффициента: $P_{осм} = icRT$. Изотонический коэффициент (i) показывает, во сколько раз осмотическое давление электролита выше осмотического давления неэлектролита той же концентрации (i) определяется по формуле:

$$i = \frac{P_{осм.эл.}}{P_{осм.неэл.}}$$

$$i = 1 + \alpha (n-1),$$

где α — степень диссоциации электролита, n — число ионов в растворе.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, иначе говоря, растворы с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению раствора, взятого за стандарт, называются *изотоническими*.

Растворы с более высоким осмотическим давлением, чем в стандарте называются *гипертоническими*, с меньшим давлением — *гипотоническими*.

Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека представляют собой водные растворы многих веществ. Их суммарное осмотическое давление при 37°C равно 7,7 атм.

Такое давление имеет 0,86% (масс.) раствор NaCl, который называется физиологическим раствором и является изотоничным плазме крови.

Если в дистиллированную воду поместить эритроциты, происходит перемещение воды в эритроциты, в результате чего эритроциты набухают, что ведет к разрыву их оболочки. Этот процесс называют *гемолизом*. В концентрированных растворах солей отмечается, наоборот, сморщивание клеток — *плазмолиз*, обусловленный потерей воды.

Человеческий организм характеризуется большим постоянством ряда физико-химических показателей внутренней среды, в том числе и осмотического давления крови. Постоянство этого показателя называют *изоосмией*. Нарушение изоосмии оказывается губительным для организма гораздо раньше, чем наступает плазмолиз или гемолиз клеток.

В организме изоосмию поддерживают ткани печени, подкожной клетчатки, особенно почка, регулируют — нервная система и железы внутренней секреции.

В организм человека и животных можно вводить в больших количествах (литрами) только изотонические растворы, которые не изменяют осмотического давления организма. Такие растворы вводят, например, при тяжелых операциях для возмещения потерь крови.

В хирургии применяют гипертонические повязки, представляющие собой марлевые полоски, смоченные в гипертонических растворах $NaCl$ и введенные в гнойные раны; согласно явлению осмоса ток раневой жидкости направляется по марле наружу. Это способствует очищению раны от гноя, микроорганизмов и др.

В медицине в качестве слабительных средств используют гипертонический раствор $MgSO_4$ и Na_2SO_4 . Слабительное действие растворов этих солей объясняется переходом большого количества воды из слизистой оболочки в просвет кишечника.

Небольшое количество гипертонического раствора вводят внутривенно при глаукоме, вызванной вследствие повышения внутриглазного давления, чтобы «оттянуть» избыточное количество влаги из передней камеры глаза.

Давление пара над раствором и закон Рауля

Давление пара, при котором в условиях определенной температуры наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации жидкости, носит название *давления насыщенного пара*.

Давление насыщенного пара над жидким растворителем (водой) выше, чем над раствором малолетучего вещества. Это объясняется тем, что в первом случае вся поверхность испарения со стороны жидкой фазы занята только молекулами растворителя, а во втором — часть этой поверхности занята молекулами растворенного вещества, которые могут удерживать близлежащие молекулы растворителя силами химической связи.

В 1886 г. Ф.М. Рауль установил закон:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества, т.е. отношению количества молей растворенного вещества к суммарному количеству молей растворенного вещества и растворителя:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

где P_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем, P — давление насыщенного пара над раствором, n и N — число молей растворенного вещества и растворителя в определенном объеме раствора.

Закон Рауля, как и закон Вант-Гоффа, справедлив только для идеальных растворов.

Для раствора электролитов формула будет следующей:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{in}{in + N}, \text{ где}$$

i — изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

Повышение температуры кипения раствора — *эбуллиоскопия*, понижение температуры кристаллизации раствора — *криоскопия*.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, причем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над данной жидкостью равно внешнему. При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса конденсации). Обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени.

Температура кипения жидкости при давлении 101325 Па, называют нормальной температурой кипения.

Замерзание представляет собой фазовый переход, при котором жидкость превращается в твердое вещество, частицы которого образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающим из нее кристаллами твердой фазы. При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазами (скорость кристаллизации равна скорости плавления), способными сосуществовать в течение длительного времени.

Давление насыщенного пара для раствора меньше, чем для чистого растворителя.

Температура кипения раствора малолетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя.

Температура кристаллизации раствора вещества всегда ниже, чем температура кристаллизации чистого растворителя.

Из закона Рауля вытекает следствие:

Повышение температуры кипения, а также понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов прямо пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot \varphi(x) \quad \Delta t_{\text{крист}} = K \cdot \varphi(x), \text{ где}$$

$\varphi(x)$ — моляльность раствора, E и K — эбуллиоскопические и криоскопические константы, значения которых зависят от природы растворителя.

Для расчета повышения температуры кипения и понижения точки замерзания электролитов в качестве множителя должен быть введен изотонический коэффициент Вант-Гоффа (i):

$$t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot \varphi(x); \quad t_{\text{крист}} = i \cdot K \cdot \varphi(x)$$

Закон Рауля лежит в основе экспериментальных методов определения молярных масс растворенных веществ при повышении точки кипения или понижении точки замерзания растворителя.

Методы эбуллиоскопии и криоскопии широко используются в физико-химическом изучении биологических объектов.

Зная повышение температуры кипения раствора определенной моляльности, можно заранее сказать, какими будут понижение температуры кристаллизации, относительное понижение давления насыщенного пара и осмотическое давление для полученного раствора.

Значение осмоса в медицине

Каждая живая клетка имеет оболочку, или поверхностный слой протоплазмы, обладающий свойством полупроницаемости. Оболочка эритроцитов непроницаема для ряда катионов, зато она свободно пропускает анионы и воду.

В медицине в качестве лечебных препаратов широко используются изотонические и гипертонические растворы. Изотоническими растворами пользуются для внутривенного введения лекарственных препаратов.

Чем ближе осмотическое давление вводимого раствора к осмотическому давлению крови, тем меньше наблюдается побочных явлений. При больших потерях крови, после операции, когда нельзя много пить, капельным методом в организм вводится изо-

тонический раствор. При холере большие потери жидкости приводят к сгущению крови, что приводит, в свою очередь, к смерти. При этом заболевании рекомендуется введение большого количества изотонического раствора. Гипертонические растворы используются при лечении воспалительных процессов в организме, травмах, гнойных ранах. Введение 40% раствора глюкозы способствует откачиванию жидкости из организма. При травмах, ранах, особенно гнойных, используют повязку, смоченную гипертоническим раствором, которую накладывают на рану. В результате этого жидкость из раны впитывается повязкой. Изотонический раствор Рейгера содержит питательные компоненты, по составу близкие к клеточной жидкости. В этом растворе изолированное сердце чувствует себя как в организме.

Останавливаясь на осмотическом давлении в организме, необходимо подчеркнуть, что знание его необходимо для понимания всасывания продуктов пищеварения из желудочно-кишечного тракта, процессов передвижения веществ из межклеточных пространств и полостей к тканям и клеткам и т.п.

Осмотическое давление плазмы крови при 37°C равно 7,7 атм.

Большая часть осмотического давления крови обусловлена хлоридом натрия. Часть осмотического давления крови, обусловленная высокомолекулярными соединениями, главным образом белками (альбумин, глобулин), называют онкотическим давлением.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача №1. Осмотическое давление раствора глюкозы при 37°C равно 760 кПа. Определить объем раствора, если известно, что в растворе содержится 1,0 моль глюкозы.

Дано:

$$n(\text{глюк.}) = 1,0 \text{ моль}$$

$$P_{\text{осм.}} = 760 \text{ кПа}$$

$$t = 37^\circ\text{C} \quad T = 310^\circ\text{C}$$

$$R = 8,31 \text{ л кПа/моль} \cdot \text{K}$$

$$V(p-pa) = :?$$

Эталон решения:

По закону Вант-Гоффа: $P_{\text{осм.}} = c \cdot R \cdot T$

$$c = \frac{n(v-v_0)}{V(p-p)}, \text{ таким образом } P_{\text{осм.}} = \frac{n(v-v_0)}{V(p-p)} \cdot R \cdot T$$

Отсюда:

$$V_{p-p} = \frac{1,0 \cdot 8,31 \cdot 310 \text{ моль} \cdot \text{л} \cdot \text{кПа} \cdot \text{К}}{760 \text{ кПа} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} = 3,389 \text{ л}$$

Ответ: $V_{p-p} = 3,389 \text{ л}$.

Задача №2. Раствор, содержащий 27,00 г растворенного вещества в 750,0 г бензола, замерзает при $3,5^{\circ}$. Чистый бензол замерзает при $5,5^{\circ}$. Криоскопическая константа бензола 5,2. Определить относительную молекулярную массу вещества в бензоле.

Дано:

$$m(\text{в-во}) = 27,00 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 750,0 \text{ г}$$

$$t^{\circ}_{\text{замер}(p-p)} = 3,5^{\circ}$$

$$t^{\circ}_{\text{замер}(\text{бензо.})} = 5,5^{\circ}$$

$$K(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,2 \text{ град/моль}$$

$$M(\text{в-во}) = ?$$

Эталон решения:

1. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым бензолом составляет:

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}(p-p)} - t_{\text{зам}(\text{бензо.})}$$
$$\Delta t_{\text{зам}} = 5,5^{\circ} - 3,5^{\circ} = 2,0^{\circ}$$

2. Исходя из значения $\Delta t_{\text{зам}}$, рассчитаем относительную массу растворенного в бензоле вещества по формуле:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \frac{m(\text{в-во}) \cdot 1000}{M(\text{в-во}) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)}$$

$$M(\text{в-во}) = K \frac{m(\text{в-во}) \cdot 1000}{m(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot \Delta t_{\text{зам}}}$$

$$M(\text{в-во}) = 5,2 \cdot \frac{27,00 \cdot 1000}{750,0 \cdot 2,0} \frac{\text{град} \cdot \text{г} \cdot \text{г}}{\text{моль} \cdot \text{г} \cdot \text{град}} = 93,6 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M(\text{в-во}) = 93,6 \text{ г/моль}$.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Какие свойства растворов называют коллигативными?
2. Что такое осмос?

3. Как определяется осмотическое давление разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов?

4. Объяснить закон Рауля.

5. От чего зависит изменение температуры кипения и замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем?

6. Можно ли вводить в организм человека в больших количествах гипертонический раствор?

7. Как формулируется закон Рауля?

8. Что называется криоскопической и эбуллиоскопической константой и от каких факторов они зависят?

Ситуационные задачи

1. Являются ли 0,1 моль/л растворы сахара и соли NaCl изотоническими? Ответ обоснуйте.

Ответ: Нет, не являются, так как сахароза неэлектролит, а соль — электролит, изотонический коэффициент которой равен 2. Следовательно, осмотическое давление соли в 2 раза больше осмотического давления сахарозы.

2. В хирургии применяются «гипертонические повязки». Это марлевые полоски, смоченные в гипертоническом растворе NaCl и введенные в гнойные раны. Рассчитайте осмотическое давление 10% (масс.) гипертонического раствора NaCl ($\rho = 1,05$ г/мл, $\alpha = 0,89$, $t = 37^\circ\text{C}$). Объясните, на чем основано действие гипертонической повязки.

Ответ: $P_{\text{осм.}} = 8715$ кПа. Так как повязка смочена гипертоническим раствором согласно явлению осмоса, жидкость будет переходить на повязку.

3. Вычислите осмотическое давление 0,86% (масс.) раствора NaCl, полностью диссоциированного при 37°C ($\rho = 1,04$ г/мл). Является ли этот раствор изотоничным крови? Какова молярная концентрация данного раствора?

Ответ: ($P_{\text{осм.}} = 787,71$ кПа, $c(\text{NaCl}) = 0,1528$ моль/л, следовательно, этот раствор является изотоническим и его можно вводить в организм в больших объемах.

4. Можно ли вводить внутривенно в больших объемах (литрами) 3% (масс.) раствор глюкозы ($\rho = 1,011$ г/мл)?

Ответ: нет, так как $P_{\text{осм.}} = 434$ кПа, этот раствор является гипотоническим и введение его внутривенно в больших объемах приведет к гемолизу.

5. 125 мл раствора, содержащего 1,5 г сахарозы, имеет осмотическое давление при 12°C, равное 83,14 кПа. Определите относительную молекулярную массу сахарозы.

Ответ: $M_r = 341,83$ г/моль.

Тестовые вопросы

1. От какого параметра зависит величина осмотического давления?

- а) параметра сосуда;
- б) количества растворителя;
- в) внешнего давления;
- г) температуры.

2. Какую зависимость выражает закон Вант-Гоффа?

- а) растворимости газов от концентрации;
- б) растворимости газов в жидкости от температуры;
- в) осмотического давления от количества растворенного вещества;
- г) растворимости газов от внешнего давления.

3. Объясните явление плазмолиза в организме?

- а) разрыв оболочки клетки, обусловленный проникновением в неё воды;
- б) миграция молекулы воды из раствора в клетку;
- в) миграция молекулы воды из клетки в раствор;
- г) сморщивание клетки, обусловленное потерей воды.

4. Объясните явление гемолиза в организме?

- а) разрыв оболочки клетки, обусловленный проникновением в неё воды;
- б) миграция молекулы воды из раствора в клетку;
- в) миграция молекулы воды из клетки в раствор;
- г) сморщивание клетки, обусловленное потерей воды.

5. Какой ответ характеризует изотонический коэффициент?

- а) показывает во сколько раз измеренное осмотическое давление превышает расчетное значение;
- б) для электролитов он равен единице;
- в) показывает во сколько раз рассчитанное осмотическое давление превышает наблюдаемое;
- г) для неэлектролитов он больше единицы.

6. В каких единицах измеряется осмотическое давление?

- а) моль/л;
- б) кПа;
- в) кДж.;
- г) кДж/моль.

7. Какой концентрации раствор NaCl можно вводить внутривенно в больших количествах?

а) 5%; б) 0,86%; в) 10%; г) 20%.

8. Какие органы участвуют в поддержании изоосмии?

а) ткани печени, подкожной клетчатки, почки;

б) ткани печени, почки, сердце;

в) ткани подкожной клетчатки, сердце, легкие;

г) ткани печени, почки, легкие.

9. Укажите математическое выражение закона Рауля:

а) $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$;

б) $p = cRT$;

в) $M = \frac{mRT}{PV}$;

г) $PV = nRT$.

10. Укажите гипертонический раствор:

а) 0,86% раствор NaCl; б) 10% раствор NaCl; в) 0,5% раствор NaCl; г) 0,85% раствор глюкозы.

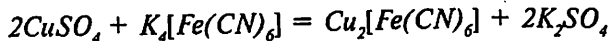
11. Чему равно осмотическое давление крови при 37°C?

а) 2,9 – 3,9 кПа; б) 755 – 780 кПа; в) 70 – 120 кПа; г) 800 – 850 кПа

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Рост искусственной клетки “Траубе” древовидных образований

В сосуд емкостью 10,0 мл почти доверху наливают 5% раствор $CuSO_4$ и бросают в него несколько кристаллов желтой кровяной соли – гексациано (II) феррата калия. Через некоторое время наблюдают причудливые образования, которые возникают в сосуде. Кристаллы $K_4[Fe(CN)_6]$, растворяясь в растворе, вступают во взаимодействие с $CuSO_4$ по уравнению:



Получаемая в результате этой реакции плёнка гексациано (II) феррата меди обволакивает кристаллы желтой кровяной соли с прилегающим к ним раствором, образуется “искусст-

венная клетка”, способная к дальнейшему росту, т.к. её стенки обладают полупроницаемостью. Молекулы воды, проникая во внутрь “клетки”, увеличивают её объём, плёнка разрывается, и раствор желтой кровяной соли изливается наружу. Затем процесс вновь повторяется, “клетка” как бы растёт, образуя своеобразные отростки и разветвления.

Время – 10 минут.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Исследование осмотических свойств плазмы

Опыт 1. Для опыта взять три пробирки: в первую добавить 10 капель изотонического раствора $NaCl$, во вторую – 10 капель гипертонического раствора $NaCl$, в третью – 10 капель гипотонического раствора $NaCl$. Затем в каждую внести по 1 капле крови. Наблюдать происходящие явления. Обосновать научные выводы. Объясните, какие растворы можно вводить в организм человека в больших количествах (объёмах)? Какие растворы недопустимо вводить в организм человека и к каким патологиям это может привести?

Опыт 2. К 10 каплям изотонического раствора $NaCl$ в пробирке добавить по 1 капле крови, 0,5 М раствора H_2SO_4 . Научно обосновать выводы происходящего явления. К каким последствиям может привести необоснованно большое вливание кислот в живой организм.

Опыт 3. В три пробирки внести по 10 капель изотонического раствора и по 1 капле крови. В первую пробирку добавить 1 каплю 10 % раствора $NaCl$, во вторую – 1 каплю 10% раствора $CuSO_4$, третью пробирку оставить для сравнения. Научно обосновать происходящие явления. На основании выводов сделать предположения о действии ионов меди на кровь и организм человека при болезни Вильсона.

Задачи для самостоятельного решения

1. Можно ли вводить в организм человека в больших количествах гипотонический раствор?

2. Вычислите осмотическое давление 5% (масс.) раствора глюкозы при 37°C ($\rho = 1,04$ г/мл). Является ли этот раствор изотоничным крови? Какова молярная концентрация данного раствора?

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель занятия: Научиться количественно рассчитывать и экспериментально определять рН растворов биологических жидкостей и лекарственных препаратов.

Значимость изучаемой темы: Постоянство концентрации ионов водорода является одной из существенных констант внутренней среды живых организмов. Например, рН крови человека равно $7,4 \pm 0,04$, желудочного сока — $0,9 - 2,0$, слюны — $6,60 \pm 0,30$, мочи $5,0 - 8,0$ и т.д.

Значительные изменения рН биологических систем, в первую очередь крови, могут привести к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма и в конечном счете к гибели.

Изменение реакции среды в кислую сторону в живом организме называется *ацидозом*, в щелочную — *алкалозом*. Для жизни опасен и ацидоз, и алкалоз. Отклонение рН от нормы снижает активность ферментов, нарушая нормальный ход реакций в клетках, что может явиться причиной возникновения некоторых заболеваний. При ряде заболеваний происходит нарушение кислотно-щелочного равновесия в организме человека. Например, при тяжелых формах диабета наблюдается ацидоз, при циррозе печени — алкалоз.

Определение рН различных биологических жидкостей является необходимостью в медицинской практике.

Исходный уровень знаний:

1. Основные положения теории электролитической диссоциации.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Ионные равновесия в растворах электролитов.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Глинка Н.Л. Общая химия., Л., 1980, стр.251.
2. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М., 1979, стр.131.
3. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр.25.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Основы протолитической теории кислот и оснований.
2. Ионное произведение воды.
3. Водородный показатель.
4. Роль концентрации водородных ионов в течении биохимических процессов.
5. Лабораторные работы.

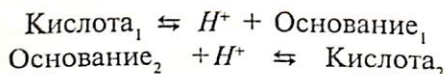
БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Основы протолитической теории кислот и оснований

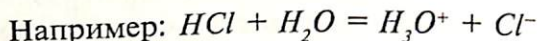
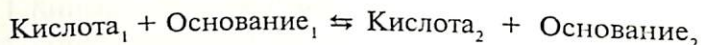
Согласно этой теории к кислотам относят вещества (или ионы), способные отдавать протоны, а к основаниям — вещества (или ионы), способные их присоединять. И те, и другие называются *протолитами*. Так как отдача протона — процесс обратимый, то получившийся при этом остаток основания может снова присоединить протон и, следовательно, образовывать опять кислоту:



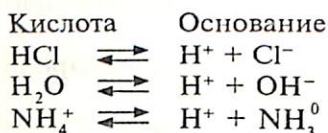
Протоны в растворах самостоятельно не существуют, а переходят только от кислоты к основанию. Поэтому в растворе всегда протекает два процесса:



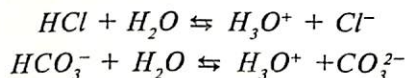
Равновесие между ними можно выразить уравнением:



Таким образом, согласно протолитической теории, из исходных кислот и основания всегда получаются новые кислота и основание, которые в таких процессах называются сопряженными. Кислотами и основаниями могут быть нейтральные молекулы, положительные и отрицательные ионы:

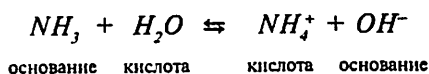


Следует помнить, что в водных растворах все ионы гидратированы, в том числе и катионы водорода. Гидратированные катионы водорода H_3O^+ называют гидроксоний ионами. Таким образом, уравнения диссоциации электролитов более правильно следует писать так:

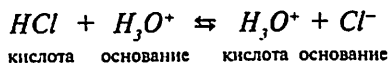


Однако часто для упрощения в уравнениях реакции пишут H^+ , а не H_3O^+ . В зависимости от условий некоторые вещества (или

ионы) могут проявлять свойства кислот и оснований. Например, вода при взаимодействии с NH_3 проявляет кислотные свойства:



а при взаимодействии с HCl выполняет функцию основания:



Реакции нейтрализации согласно протолитической теории, рассматриваются как переход протона от кислоты к основанию.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь весьма слабым электролитом, очень мало диссоциирует на ионы: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Константа диссоциации H_2O равна:

$$K_{\text{дисс.}} = c(H^+) \cdot c(OH^-) / c(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Считая концентрацию недиссоциированных молекул воды величиной постоянной $c(H_2O) = 55,55$ моль/л, можно написать выражения:

$$K \cdot c(H_2O) = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

$$K_{H_2O} = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14},$$

где K_{H_2O} — ионное произведение воды.

Таким образом, в воде или в разбавленном водном растворе произведение концентрации ионов H^+ и OH^- — есть величина постоянная. Она имеет значение 10^{-14} при 22°C . Реакция раствора характеризуется концентрацией ионов H^+ :

нейтральные растворы: $c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л,

кислотные растворы: $c(H^+) > c(OH^-) > 10^{-7}$ моль/л,

щелочные растворы: $c(H^+) < c(OH^-) < 10^{-7}$ моль/л.

Более удобно и просто реакцию раствора характеризовать водородным показателем — рН: $\text{pH} = -\lg C(H^+)$:

нейтральные растворы: $\text{pH} < 7$.

кислотные растворы: $\text{pH} < 7$.

щелочные растворы: $\text{pH} > 7$.

Отрицательный логарифм концентрации гидроксидных ионов pOH равен $-\lg c(OH^-)$. Следовательно, $pH + pOH = 14$, отсюда $pH = 14 - pOH$; $pOH = 14 - pH$.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача № 1. Вычислить $c(H^+)$ для растворов, в которых $c(OH^-) = 10^{-4}$ моль/л и $c(OH^-) = 10^{-11}$ моль/л.

Дано:

$$c(OH^-) = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$c(OH^-) = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$c(H^+) = ?$$

Эталон решения:

$$c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14}$$

$$c(H^+) = \frac{10^{-14}}{c(OH^-)}$$

$$1) c(H^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$2) c(H^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Задача №2. Вычислить pH растворов, в которых $c(H^+)$ равна:

а) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б) $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л;

в) $9 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Дано:

$$c(H^+) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$c(H^+) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$c(H^+) = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$pH = ?$$

Эталон решения:

$$pH = -\lg c(H^+)$$

а) $pH = -\lg(2 \cdot 10^{-4}) = 4 - 0,3 = 3,70$; $pH = 3,70$.

б) $pH = -\lg(5 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0,69 = 5,31$; $pH = 5,31$.

в) $pH = -\lg(9 \cdot 10^{-9}) = 9 - 0,95 = 8,05$; $pH = 8,05$.

Вопросы и задачи для самостоятельного усвоения темы

1. Какие соединения с точки зрения протолитической теории являются основаниями, какие — кислотами?
2. Укажите значения pH и pOH в кислой, нейтральной и щелочной средах?
3. От каких факторов зависит ионное произведение воды?
4. Вычислите значение pH дистиллированной воды при $25^{\circ}C$?
5. Какие выводы можно сделать о здоровье человека, если pH желудочного сока у него оказался равным 2,3?
6. Определите $c(H^+)$ и $c(OH^-)$ у больной в моче, pH которой равен 6,0.
7. Вычислите $c(H^+)$ и pH раствора соляной кислоты 3% (масс.), используемой в качестве медицинского препарата при пониженной кислотности желудочного сока.

Ситуационные задачи

1. Вычислить $c(H^+)$ и pH раствора при $c(OH^-) = 10^{-5}$ моль/л.

Ответ: $pH 9$; $c(H^+) = 10^{-9}$ моль/л.

2. $c(H^+)$ применяемого в медицине препарата гидрокарбоната натрия равна $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определите pH этого раствора.

Ответ: $pH 11,31$.

3. pH желудочного сока и крови больного равны соответственно 3,0 и 8. Определить $c(H^+)$ желудочного сока и крови.

Ответ: $c(H^+) = 10^{-3}$ моль/л и 10^{-8} моль/л

Тестовые вопросы

1. Произведение концентрации водородных и гидроксидных ионов равно:

а) 7; б) 14; в) 10^{-7} ; г) 10^{-14} .

2. Как изменяется концентрация водородных ионов в воде при добавлении кислот?

- а) концентрация ионов водорода повышается;
- б) концентрация ионов водорода уменьшается;
- в) концентрация ионов водорода не изменяется;
- г) концентрация ионов водорода повышается, а затем понижается.

3. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,001 молярном растворе HCl ?

- а) 10^{-2} ; б) 10^{-3} ; в) 10^{-4} ; г) 10^{-11} .

4. Рассчитайте концентрацию гидроксид ионов в 0,001 молярном растворе HCl :

- а) 10^{-2} ; б) 10^{-3} ; в) 10^{-4} ; г) 10^{-11} .

5. Рассчитайте величину рН в 0,01 молярном растворе HCl :

- а) 2; б) 3; в) 11; г) 12.

6. Рассчитайте величину рОН в 0,01 молярном растворе HCl :

- а) 2; б) 3; в) 11; г) 12.

7. Согласно протолитической теории, к основаниям относят:

- а) вещества, способные присоединять протон;
б) вещества, способные отдавать протон;
в) вещества, способные как присоединять, так и отдавать протон;
г) доноры протонов.

8. Согласно протолитической теории, к кислотам относят:

- а) вещества, способные присоединять протон;
б) вещества, способные отдавать протон;
в) вещества, способные как присоединять, так и отдавать протон;
г) акцепторы протонов.

9. Определить $c(OH^-)$, если $c(H^+) = 10^{-3}$:

- а) 10^{-5} ; б) 10^{-11} ; в) 10^{-12} ; г) 10^{-6} .

10. Определить рН, если $c(OH^-)$ равен 10^{-5} :

- а) 5; б) 9; в) 6; г) 10.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Колориметрическое определение рН растворов (безбуферный метод)

При определении рН растворов безбуферным методом пользуются ящиком Михаэлиса, который состоит из:

- 1) четырех склянок с исходными индикаторами нитрофенола;
- 2) универсального индикатора, имеющего зону перехода рН (1^{-10}), с цветной таблицей;
- 3) четырех рядов эталонов в запаянных пробирках;

4) фарфоровой чашечки или предметного стекла, стеклянных палочек и пипеток;

5) компаратора с 6-ю гнездами и пробирками.

Методика работы. Определение рН с помощью пробирок Михаэлиса сводится к следующему:

1) при помощи универсального индикатора и цветной шкалы определяют приблизительное значение рН желудочного сока. Для этого несколько капель желудочного сока помещают на предметное стекло и смачивают с окраской цветной шкалы, по которой определяют приблизительное значение рН;

2) из ящика Михаэлиса выбирают индикатор так, чтобы найденное значение рН раствора находилось внутри зоны перехода окраски индикатора;

3) в пробирки такого же диаметра, как и эталонные, наливают 0,6 мл желудочного сока и добавляют 0,1 мл выбранного индикатора и смешивают их;

4) вставляют в компаратор, сравнивают окраску пробирки с желудочным соком с пробирками-эталоном, содержащими тот же индикатор. Совпадение интенсивности окраски свидетельствует о равенстве рН растворов и эталона.

Подобным образом можно определить рН любой биологической жидкости в организме человека и сделать выводы о состоянии его здоровья.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какие выводы можно сделать о здоровье человека, если рН желудочного сока у него оказался равным 0,5?
2. Определить pOH раствора, если $c(H^+) = 10^{-6}$.
3. Определить рН раствора, если $pOH = 4$.
4. Какое значение рН имеет ацетатная буферная система?

СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель занятия: Научиться прогнозировать механизм действия буферных растворов в биологических системах, а также количественно рассчитывать и экспериментально определять их рН.

Значимость изучаемой темы: Знание свойств буферных систем и умение применять их для решения конкретных практических задач в медицинской практике совершенно необходимо, так как

эти системы играют важную роль в поддержании кислотно-основного равновесия в организме, регулируют кислотность крови, клеточной и межклеточной жидкости и т.д., обеспечивая тем самым оптимальные условия для проявления высокой активности ферментов и гормонов. Нормальное значение pH крови в живом организме 7,36. Оно поддерживается как бикарбонатной буферной системой, так и мощными системами — гемоглобиновым и оксигемоглобиновым буфером, которые составляют 75% всей буферной емкости крови. Система оксигемоглобин — гемоглобин поддерживает постоянство pH крови в артериях. В моче, пищеварительном соке важен фосфатный буфер.

Исходный уровень знаний:

1. Закон действия масс.
2. Химическое равновесие; смещение химического равновесия.
3. Ионное произведение воды; водородный показатель.
4. Теория сильных и слабых кислот и оснований.
5. Способы выражения концентрации растворов.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972, стр. 280.
2. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М, 1979, стр. 135.
3. Селезнев К.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр.30.
4. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М.,1985, стр.31.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Буферные системы.
2. Уравнение Гендерсона — Гассельбаха.
3. Механизм буферного действия.
5. Буферная емкость и ее значение.
6. Значение буферных систем в медицине.
7. Лабораторные работы.

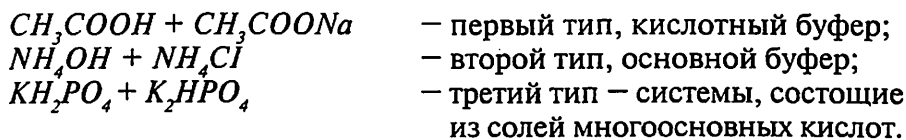
БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Буферные системы

Буферными системами называют растворы, обладающие способностью достаточно стойко сохранять постоянство концентрации ионов водорода как при добавлении небольшого количества сильной кислоты или щелочи, так и при разведении. По составу они бывают трех основных типов:

- 1) системы, состоящие из смеси слабой кислоты и ее соли;
- 2) системы, состоящие из смеси слабого основания и ее соли;
- 3) системы, состоящие из смеси солей многоосновных кислот.

Например:



pH буферных систем можно рассчитать по уравнению Гендерсона–Гассельбаха:

$$pH = pK_{к-ты} - \lg \frac{c_{к-ты}}{c_{соли}} \quad \text{— для кислотного буфера (1),}$$

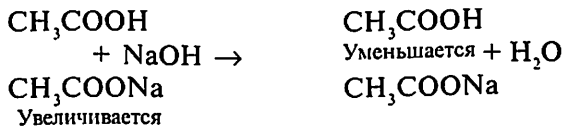
$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{c_{осн.}}{c_{соли}} \quad \text{— для щелочного буфера (2),}$$

где $pK_{к-ты} = -\lg K_{к-ты}$, $pK_{осн.} = -\lg K_{осн.}$

При добавлении к буферам небольших количеств сильных кислот или щелочей их pH практически не изменяется, так как сильная кислота (щелочь) заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты, добавляемая щелочь заменяется эквивалентным количеством соли по уравнению:



При этом часть CH_3COONa переходит в CH_3COOH . Вследствие этого ионы водорода полностью связываются со слабой уксусной кислотой и не происходит увеличения $c(H^+)$ и pH. А при добавлении щелочи к этой системе:



гидроксильные ионы связываются с протоном уксусной кислоты и образуют слабый электролит H_2O . Поэтому концентрация $c(OH^-)$ так же не увеличивается, вследствие чего pH остается почти неизменным.

Разведение буферных систем до 100 раз мало отражается на их pH , так как концентрация обоих компонентов одинаково уменьшается. Как это видно из приведенных выше уравнений, величина

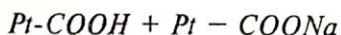
отношения $\frac{c_{к-ты}}{c_{осн}}$ при разведении не изменяется.

Способность буферных систем удерживать pH в конечном счете является ограниченной способностью и определяется количеством добавляемых к ним кислот или щелочей. Способность буферной системы противодействовать смещению реакции среды измеряется буферной емкостью. Это миллиграммовая масса эквивалента сильной кислоты или щелочи, которую следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить его pH на единицу.

Буферная ёмкость рассчитывается по формуле:
$$V = \frac{c}{pH_2 - pH_1},$$

где c — концентрация добавляемой кислоты или щелочи, pH_1 и pH_2 — значения pH до и после добавления небольшого количества кислоты и щелочи. С увеличением концентрации составляющих буфер кислоты (щелочи) и соли увеличивается буферная емкость системы. Таким образом, pH буферной смеси зависит только от соотношения компонентов и $K_{дисс.}$ слабой кислоты или основания, а буферная емкость от соотношения компонентов и их концентрации.

В организме человека большую роль играет белковый буфер, состоящий из протеина (Pt) и его соли, образованной сильным основанием:



При поддержании pH крови важную роль выполняют гемоглобиновый, оксигемоглобиновый и бикарбонатный буфер — $H_2CO_3 + NaHCO_3$.

В моче и соке пищеварительных желез большую роль играет фосфатный буфер — $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$.

Буферные системы важны для нормальной жизнедеятельности живого организма.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача № 1. Определить pH ацетатной буферной системы, состоящей из 0,1 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия при одинаковых соотношениях компонентов. $K(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

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

$$pH = ?$$

Эталон решения:

По уравнению Гендерсона—Гассельбаха:

$$pH = pK_{\text{к-та}} - \lg \frac{c_{(\text{к-та})}}{c_{(\text{сати})}}$$

$$pK = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,8 = 4,75$$

$$pH = \frac{4,75 - \lg 0,1}{0,1} = 4,75$$

Ответ: pH 4,75

Задача №2. Определить *pH* ацетатной буферной системы с концентрацией компонентов 0,1 моль/л после добавления 0,01 моль/л растворов *HCl* и *NaOH*. $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$K_{(\text{к-ты})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = ?$$

Эталон решения:

1) После прибавления *HCl* концентрация кислоты станет равной 0,11 моль/л, а соли - 0,09 моль/л.

$$pH = \frac{4,75 - \lg 0,11}{0,09} = 4,66; \Delta pH = 4,75 - 4,66 = 0,09$$

2) После добавления *NaOH*, концентрация кислоты станет равной 0,09 моль/л, а соли - 0,11 моль/л.

$$pH = \frac{4,75 - \lg 0,09}{0,11} = 4,88; \Delta pH = 4,75 - 4,84 = -0,13$$

Ответ: после добавления кислоты *pH* буферной системы уменьшится на 0,09 единиц, а после добавления щелочи *pH* увеличится на 0,13 единиц.

Задача №3. Определить рН аммиачной буферной системы с концентрацией компонентов 0,5 моль /л после разведения водой в 100 раз.

Дано:

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл}$$

$$pH = ?$$

Эталон решения:

После разведения водой концентрация компонентов станет равной 0,005 моль/л:

$$pH = 14 - pOH = \frac{14 - 4,75 + \lg 0,005}{0,005} = 9,25$$

Ответ: рН 9,25. После разведения водой в 100 раз рН буферной системы не меняется, т.к. концентрация компонентов уменьшается в одинаковое число раз.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Дайте определение и укажите состав буферных смесей.
2. Приведите механизм буферного действия фосфатного и бикарбонатного буферов.
3. Укажите компоненты белкового буфера.
4. В биологических жидкостях (моче, соке пищеварительных желез) осуществляется действие фосфатного буфера. Определите рН фосфатной буферной смеси, состоящей из растворов 0,1 моль/л $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, при одинаковом соотношении компонентов $K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
5. Что такое буферная емкость и от каких факторов она зависит?
6. По какой формуле определяется буферная емкость?

Ситуационные задачи

1. В крови в большой концентрации присутствует бикарбонатный буфер. Рассчитайте, изменится ли рН буферной системы, состоящей из 0,1 моль/л $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ при одинаковом соотношении компонентов при разведении ее водой в 100 раз.

Ответ: при разведении буферной системы водой в 100 раз рН буферной системы не изменяется.

Тестовые вопросы

1. Какую функцию выполняют буферные системы в организме?

- а) сохраняют постоянство осмотического давления;
- б) сохраняют постоянство рН биологических жидкостей;
- в) уменьшают рН крови;
- г) увеличивают рН биологических систем.

2. Зависит ли рН буферной системы от соотношения компонентов?

- а) да; б) нет; в) зависит от их агрегатного состояния;
- г) зависит от природы компонентов.

3. Укажите наиболее правильное выражение:

1. рН буферных систем зависит от соотношения компонентов.

2. Буферная емкость зависит от соотношения концентрации компонентов.

- а) 1; б) 1 и 2; в) 2; г) оба выражения не верны.

1. По какой формуле определяется буферная емкость?

а) $\beta = \frac{c_1 - c_2}{pH_1 - pH_0}$; б) $\beta = \frac{c}{pH_0 - pH_1}$

в) $\beta = \frac{c}{pH_1 - pH_0}$; г) $\beta = \frac{c_1 - c_2}{pH_0}$.

4. Какой процент буферной емкости крови составляет бикарбонатный буфер?

- а) 50%; б) 75%; в) 25%; г) 100%.

5. В каких биологических жидкостях имеется наибольшее значение фосфатного буфера?

- а) кровь; б) моча; в) моча и соки пищеварительных желез;
- г) сок пищеварительного тракта.

6. Определите рН ацетатной буферной системы, концентрация компонентов которой равна 0,1 моль/л после разбавления в 100 раз.

- а) 4,75; б) 4,95; в) 9,25; г) 9,55.

7. При добавлении HCl к аммиачному буферу происходит взаимодействие с:

- а) CH_3COOH ; б) CH_3COONa ; в) $NaCl$; г) не взаимодействует.

8. При добавлении $NaOH$ к аммиачному буферу происходит взаимодействие с:

а) CH_3COOH ; б) CH_3COONa ; в) $NaCl$; г) не взаимодействует.

9. Изменится ли рН фосфатной буферной системы с концентрацией компонентов 0,5 моль/л при разведении в 10 раз?

а) не изменится; б) изменится не значительно; в) увеличится в 2 раза; г) уменьшится в 2 раза.

10. Какая буферная система поддерживает рН пищеварительного органа?

а) бикарбонатная; б) аммиачная; в) фосфатная; г) ацетатная.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Приготовление буферных растворов и исследование их свойств

Для опытов использовать 0,1 моль/л растворы CH_3COOH .

Опыт 1. Приготовление буферных растворов. В семь одинаковых пробирок налить растворы уксусной кислоты и ее соли в объемах, указанных в таблице. Результаты опыта записать в таблицу:

№ пробирки	Состав буферной смеси, мл		Расчетный рН смеси	Окраска после прибавления индикатора
	$V(CH_3COOH)$	$V(CH_3COONa)$		
1.	9,0	1,0		
2.	7,0	3,0		
3.	5,0	5,0		
4.	3,0	7,0		
5.	1,0	9,0		
6.	0,5	9,5		
7.	0,2	9,8		

Опыт 2. Определение рН буферных растворов. Приготовить 5 буферных растворов с молярной концентрацией эквивалента CH_3COOH и CH_3COONa 1 моль/л в различных соотношениях, указанных в таблице: ...

В каждую пробирку добавить по три капли индикатора метилоранжа, перемешать, отметить в таблице окраску буферных смесей. Вычислить теоретическое значение рН по формуле Гендерсона — Гассельбаха.

№ п/п	Состав буферной смеси, мл		Найденное значение рН смеси	Вычисленное значение рН
	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa		
1.	10,0	10,0		
2.	15,0	5,0		
3.	12,0	8,0		
4.	8,0	12,0		
5.	5,0	15,0		

Определить рН полученных буферных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги (эксп.). Затем вычислить теоретическое значение рН по следующей формуле:

$$pH = pK + \lg \frac{V \text{ соли}}{V \text{ кислоты}}$$

Вычислить % относительной ошибки:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(pH_{\text{теор.}} - pH_{\text{эксп.}}) \cdot 100\%}{pH_{\text{теор.}}}$$

Опыт 3. Влияние разбавления на рН буферного раствора. В пробирке приготовить буферную смесь, состоящую из 5,0 мл уксусной кислоты и такого же объема раствора ее соли. Перенести в другую пробирку 3,0 мл этой смеси и разбавить 6,0 мл воды.

В каждую пробирку прибавить по 2 капли индикатора метилового красного. Какова окраска раствора? Сделайте выводы о влиянии разбавления на рН буферного раствора.

Опыт 4. Влияние кислоты и щелочи на рН буферного раствора. В трех пробирках приготовить по 10 мл буферного раствора, состоящего из 5,0 мл CH₃COOH и 5,0 мл раствора CH₃COONa. Добавить в первую пробирку 1 каплю раствора HCl (0,1 моль/л), во вторую — 1 каплю раствора NaOH (0,1 моль/л), в третью — 5 капель дистиллированной воды и в каждую по 2 капли индикатора метилового красного. Отметьте окраску растворов. Сделайте выводы о влиянии небольших количеств кислот и щелочей на рН буферного раствора.

Опыт 5. Определение буферной емкости ацетатного буфера. В одну колбу налить 10 мл буферного раствора с рН 5 (4 мл 0,1

моль/л $CH_3COOH + 6$ мл CH_3COONa), в другую — 10 мл 0,00001 моль/л раствора HCl , рН которого равен 5 и прибавить по 3 капли метилового красного. Окраска обоих растворов одинакова. Затем растворы титровать 0,1 моль/л раствором $NaOH$ до появления лимонно-желтой окраски (рН 6,3). Вычислить буферную емкость по уравнению:

$$B = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{pH_1 - pH_0} \cdot 100$$

Опыт 6. Влияние разбавления на буферную емкость. Буферный раствор с рН 5 (см. предыдущую работу) разбавить вдвое дистиллированной водой и определить буферную емкость, как указано в предыдущей работе. Разбавление буферного раствора понижает его буферную емкость, хотя при этом рН не меняется.

Опыт 7. Определение буферной емкости сыворотки крови. В две колбы налить по 5 мл сыворотки крови с рН 7,4. В одну колбу добавить две капли фенолфталеина и титровать 0,1 моль/л раствором $NaOH$ до окраски, одинаковой с окраской эталона, рН которого 8,4 (до слабо-розового окрашивания).

В другую колбу добавить две капли индикатора метилового оранжевого и титровать 0,1 моль/л HCl до окраски соответствующего эталона, рН которого 3,4 (до появления оранжево-розового окрашивания).

Вычислить буферную емкость сыворотки по отношению к щелочи и кислоте по формулам:

$$B_k = \frac{\mathcal{E} \cdot 200}{pH_0 - pH_1} \cdot z - экв / л$$

$$B_{осн} = \frac{\mathcal{E} \cdot 200}{pH_0 - pH_1} \cdot z - экв / л,$$

где B_k — буферная емкость по кислоте, $B_{осн}$ — буферная емкость по основанию, \mathcal{E} — количество добавленной кислоты или щелочи к 1 л буферного раствора г-экв/л, pH_0 и pH_1 — начальное и конечное значение водородного показателя буферного раствора.

Задачи для самостоятельного решения

1. Объясните механизм действия аммиачной буферной системы.
2. Определите рН буферной системы, состоящей из 100 мл уксусной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1

моль/л и 200 мл ацетата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

3. По какой формуле определяется рН аммиачной буферной системы?

4. Сколько грамм NH_4Cl необходимо добавить к 1 л 1,0 моль/л раствора гидроксида аммония для получения буферного раствора с рН 9,5? Вычислить молярную концентрацию NH_4Cl .

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия. Научиться системному подходу к определению возможностей применения и характеру образования продуктов реакции комплексообразования. Научиться прогнозировать образование комплексных соединений в биологических системах

Значимость изучаемой темы: Многие биохимические процессы в живых организмах протекают с участием комплексных соединений. Например, гемоглобин является комплексным соединением железа, витамин B_{12} — комплексным соединением кобальта и др. Процессы комплексообразования следует учитывать при использовании лекарственных средств, так как многие из них, имея в своем составе металл (комплексообразователь), могут образовывать прочные комплексные соединения с биополимерами организма. Комплексные соединения применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов. Например, соединения платины (антираковые препараты), замедляющие рост злокачественных опухолей. Купир ($CuCl_2 \cdot 2B_p$) используют при лечении туберкулеза, гепатита; феррамид (комплекс железа с амидом никотиновой кислоты) — анемии различной этиологии, кобавит (комплекс кобальта с витамином U) — гепатита и др. коамид (комплекс кобальта с амидом никотиновой кислоты) способствует заживлению закрытых переломов.

Исходный уровень знаний:

1. Молекулярные и ионные уравнения реакций.
2. Закон действия масс.
3. Химическое равновесие.
4. Жесткость воды.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев И.А. Количественный анализ., М., 1972, стр. 336.
2. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А. М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1989, стр 231.

3. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М., 1979, стр 94.

4. Селезнев И.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр. 222.

5. Цитович И.Н. Курс аналитической химии. М., 1985, стр. 57,263.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

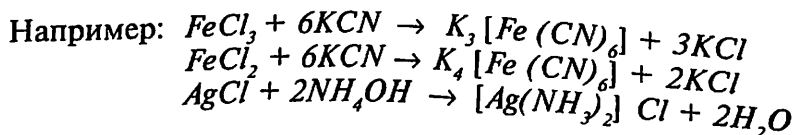
1. Комплексные соединения.
2. Получение комплексных соединений.
3. Координационная теория строения комплексных соединений А.Вернера.
4. Классификация комплексных соединений.
5. Внутриклеточные соединения.
6. Равновесие в растворах комплексных соединений.
7. Константы устойчивости и неустойчивости комплексных соединений.
8. Научное обоснование направления реакций комплексообразования.
9. Значение комплексных соединений в медицине.
11. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Все химические соединения, встречающиеся в природе, можно условно разделить на две группы:

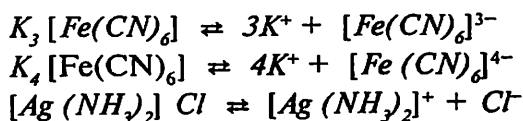
1. Простые бинарные соединения или соединения первого порядка, в молекулах которых атомы связаны ионной или ковалентной связью. Например: H_2O , NH_3 , H_2SO_4 , $Ca(NO_3)_2$ и т.д.

2. Сложные соединения или соединения высшего порядка, образованные в результате взаимодействия более простых молекул или соединений первого порядка, называют комплексными соединениями.



Комплексными называются также соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы (комплексные ионы), состоящие из центрального атома и окружающих его молекул или ионов-лигандов.

Комплексные соединения способны к самостоятельному существованию как в кристалле, так и в растворе:



Строение комплексных соединений определяет координационная теория, созданная в 1893 году шведским учёным Альфредом Вернером. Эта теория включает следующее:

1. Помимо главных валентностей у атомов существуют так же побочные валентности, которые проявляют себя при некоторых реакциях.

Насыщение главных валентностей лежит в основе образования соединений первого порядка, например простейших бинарных соединений типа HCl , H_2O , NH_3 , $CaCl_2$ и т.д.

Насыщение побочных валентностей лежит в основе образования соединений высшего порядка, например продуктов сочетания соединений первого порядка типа $[NH_4]Cl$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Al(H_2O)]Cl_3$ и т.д.

2. В комплексных соединениях центральное место занимает ион-комплексобразователь или центральный атом. Как правило, центральным атомом является положительно заряженный ион металла, за исключением соединений $[NH_4]Cl$, где центральный атом N^{-3} .

3. Вокруг центрального атома координируются противоions или полярные молекулы, называемые лигандами (аддендами). Лигандами могут быть нейтральные молекулы NH_3 , H_2O , NO , CO , а так же кислотные остатки (анионы) CN^- , CNS^- , NO_2^- , Cl^- , I^- , CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, гидроксид - OH^- ионы и др.

4. Центральный атом или ион-комплексобразователь тесно связан с лигандами и образует внутреннюю сферу комплексного соединения.

5. Внешнюю координационную сферу составляют все ионы, непосредственно не связанные с центральным атомом и находящиеся за пределами внутренней координационной сферы.

Комплексная группировка, несущая избыточный положительный или отрицательный заряд (указываемый справа от квадратной скобки), называется комплексным ионом.

В зависимости от заряда комплексный ион может быть положительным (катионный), отрицательным (анионный), а также не иметь заряда (нейтральный).

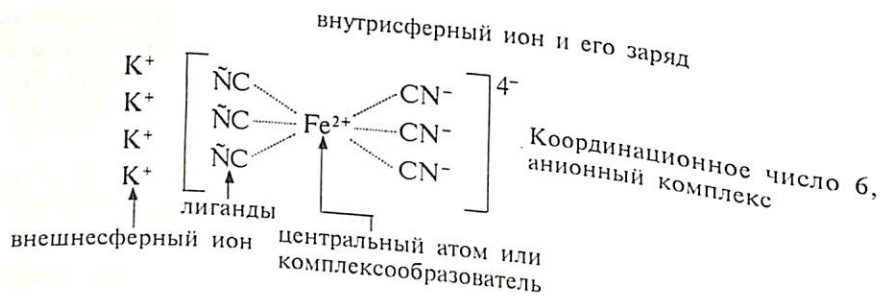
Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда центрального атома и зарядов лигандов.

6. Число лигандов, координирующихся вокруг центрального атома, называется координационным числом данного комплекссообразователя (за исключением многодентантных лигандов). Координационное число зависит от природы и геометрических размеров центрального атома и окружающих его лигандов. Оно варьирует в пределах от 1 до 12, причем наиболее часто встречающимся является 6 и 4.

Координационные числа для некоторых ионов-комплексобразователей приведены в таблице:

Координационное число	2	4	6	8
Ион-комплексобразователь	Cu ⁺ Ag ⁺ Au ⁺	Cu ⁺ , Co ²⁺ Hg ²⁺ , N·Pb ²⁺ , Rf ²⁺ , Zn ²⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ Co ³⁺ , Cr ³⁺ Al ³⁺ , M ²⁺ Pt ⁴⁺	Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺

Следовательно, зная заряд иона-комплексобразователя и лигандов, координационное число центрального атома, внешнесферное соединение, можно написать строение комплексного



Классификация комплексных соединений

I. Комплексные соединения классифицируют в соответствии с типом образующих их лигандов.

1) Комплексы, содержащие молекулярные монодентантные лиганды. Представителями этого класса комплексных соединений являются:

а) гидраты — лигандами служат только молекулы воды (аква-комплексы). Например: $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$;

б) аммиакаты — лигандами являются только молекулы аммиака. Например: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;

в) карбонилы металлов — лигандами служат молекулы монооксида углерода $[Fe(CO)_5]$, $[V(CO)_6]$.

2. Комплексы, содержащие ионные лиганды:

а) гидроксокомплексы — лигандами являются гидроксильные группы. Например: $[Al(OH)_6]Cl_3$, $[Zn(OH)_4]Cl_2$;

б) ацидокомплексы — лигандами являются кислотные остатки $K_4[Fe(CN)_6]$.

Различают также комплексы в зависимости от природы кислотного остатка — фторокомплексы — $K_2[BeF_4]$, $Na_3[AlF_6]$, цианокомплексы — ($K_3[Fe(CN)_6]$) и т.д.;

в) смешанные комплексы — соединения, в которых содержатся несколько разных лигандов. Например: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$.

II. Комплексные соединения классифицируются также по заряду комплексного иона.

Если заряд комплексного иона положительный — катионный комплекс $[Ag(NH_3)_4]Cl$, $[Cu(H_2O)_4]SO_4$.

Если заряд комплексного иона отрицательный — анионный комплекс $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$.

Если комплексный ион не имеет заряда — нейтральный комплекс $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

III. Циклические комплексные соединения, образуемые полидентантными лигандами, составляют группу так называемых хелатных комплексов. Например: трис (этиландамин) кобальт (III) хлорид.

Как правило, химическая связь между центральным атомом и лигандами в комплексных соединениях обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием. В этих соединениях лиганды являются донорами электронных пар, так как имеют свободные неподеленные пары электронов, а центральный атом — акцептором этих пар, так как имеет свободные орбитали для размещения этих электронов.

Внутрикомплексные соединения

Особо важное место занимают внутрикомплексные соединения, так как многочисленные металлопротеиды, белковая часть которых связана с ионами металлов, построены по этому типу.

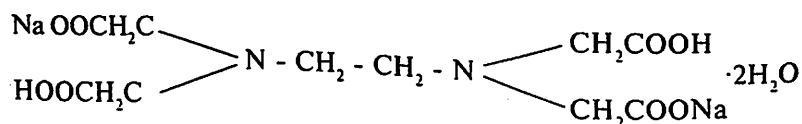
Внутрикомплексные соединения являются одной из разновидностей циклических или так называемых хелатных комплексных соединений. Они характеризуются донорно-акцепторными и ковалентно-полярными или ионными связями между лигандами и комплексообразователем.

Лиганды, являясь полидентантными, содержат одновременно две и более функциональные группы:

1. Способные к образованию ковалентно-полярных связей за счет реакций обмена: $-COOH$, $-NH_2$, $-NH$, $-OH$, $-HS$ и некоторые др.

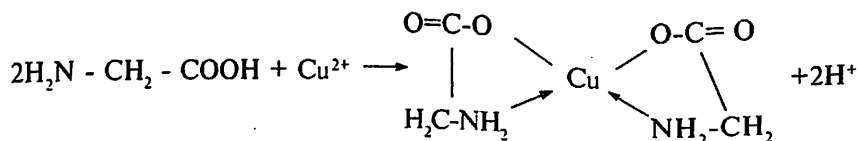
2. Доноры электронных пар: $>NH$, $>CO$, $-S-$ и др.

Лиганды внутрикомплексных соединений называют комплексонами. К ним относятся аминополикарбоновые кислоты и их производные, аминокусусная кислота (глицин), этилендиамин-тетрауксусная кислота и ее динатриевая соль, называемая трилоном Б:



и др.

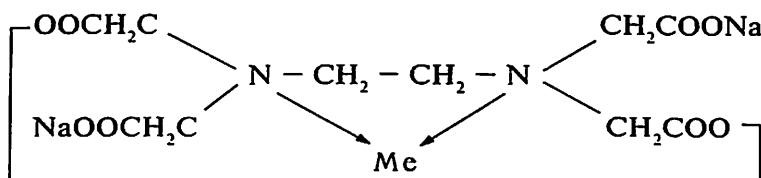
Рассмотрим процесс образования внутрикомплексного соединения на примере взаимодействия аминокусусной кислоты с ионом меди:



В полученном соединении ион Cu^{2+} с двумя кислотными остатками аминокусусной кислоты связан четырьмя связями: две из них — обычные ионные связи, образовавшиеся в результате замещения в двух карбоксильных группах ионов водорода на ион

Cu^{2+} , а две другие — за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных пар электронов двух аминогрупп $H: N: H$ со свободными орбиталями иона меди. Первые две связи обозначены сплошной чертой, а две другие — стрелкой.

Примером внутрикомплексных соединений также являются комплексные соединения комплексона III (трилона Б) с ионами металлов:



Во внутрикомплексных соединениях ионы металлов с помощью двух разных связей оказываются как бы зажатыми одной, а иногда несколькими клешнями и при переходе комплексного соединения в раствор они не сохраняют своих прежних свойств.

Внутрикомплексные соединения комплексона III с различными металлами имеют разную окраску, поэтому эти соединения приобрели большое значение для аналитической химии.

На их применении основан метод количественного определения ионов металлов, называемый комплексонометрическим методом. Этот метод введен в аналитическую химию в 1945 году ученым Г.Шварценбахом.

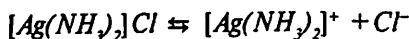
Комплексонометрический метод широко применяется для количественного определения катионов многих металлов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др., а косвенно — для анализа некоторых анионов: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- и др.

Внутрикомплексные соединения играют очень большую роль в жизнедеятельности организма, так как сложные молекулы гемоглобинов ($M_r \approx 67000$), осуществляющие перенос диатомного кислорода от легких к тканям, содержат в своем составе так называемые протетические (небелковые) группы, или гемы.

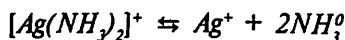
Хлорофиллы, имеющие большое значение для жизни растений, также являются внутрикомплексными соединениями, в которых комплексообразователем служат ионы магния. К внутрикомплексным соединениям относятся также молекулы многих ферментов, в которых роль комплексообразователя играют атомы таких металлов как железо, цинк, кобальт, молибден, медь и марганец.

Равновесие в растворах комплексных соединений

В водных растворах комплексные соединения способны диссоциировать. Первичная диссоциация протекает полностью по типу диссоциации сильных электролитов:



Диссоциация внутренней координационной сферы характеризуется наличием равновесия между комплексным ионом, центральным ионом и лигандами, подчиняющегося закону действия масс и характеризующегося константой равновесия, называемой константой неустойчивости комплексного иона:



$$K_{неуст} = \frac{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3^0)}{c([Ag(NH_3)_2]^+) } = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$K_{неуст}$ служит мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше значение его константы неустойчивости. В настоящее время для оценки устойчивости комплексов часто используют константу устойчивости (β), величину, обратную $K_{неуст}$:

$$\beta = \frac{1}{K_{неуст}}$$

Логарифм этой величины весьма удобен для сравнения устойчивости ряда комплексных соединений, так как представляет целые числа:

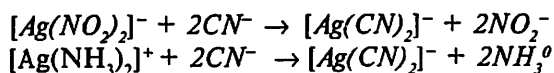
$$\lg \beta = \frac{1}{K_{неуст}}$$

Значения $K_{неуст}$, β , $\lg \beta$ приводятся в справочниках. Пользуясь значением $K_{неуст}$ координационных соединений, можно предсказать направление реакций, протекающих с образованием и разрушением комплексных соединений. Реакция направляется всегда в сторону образования соединений с наименьшим значением $K_{неуст}$.

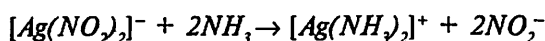
Например:

$$\begin{aligned} K_{неуст. [Ag(NO_2)_2]^-} &= 1,5 \cdot 10^{-3} \\ K_{неуст. [Ag(NH_3)_2]^+} &= 6,8 \cdot 10^{-8} \\ K_{неуст. [Ag(CN)_2]^-} &= 1 \cdot 10^{-21} \end{aligned}$$

Поскольку $[Ag(CN)_2]^-$ имеет наименьшую $K_{\text{нест.}}$, первые два комплекса взаимодействуют с KCN с образованием цианидного соединения по уравнению:



Также может иметь место реакция:



А с аммиаком соединение $[Ag(CN)_2]^-$ не взаимодействует, так как $K_{\text{нест. } [Ag(CN)_2]^-}$ меньше, чем $K_{\text{нест. } [Ag(NH_3)_2]^+}$.

Обучающие задачи и эталоны их решения

Задача № 1. Определите заряды следующих комплексных ионов, укажите среди них катионные, анионные и нейтральные комплексы:

- а) $[Co(NH_3)_5Cl]$; б) $[Cr(NH_3)_4 PO_4]$; в) $[Ag(NH_3)_2]$;
 г) $[Cr(OH)_6]$ д) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ е) $[Cu(H_2O)_4]$

Эталон решения:

а) заряд иона кобальта равен +3, заряд молекулы аммиака -0, заряд иона хлора -1. Находим алгебраическую сумму зарядов ионов, входящих во внутреннюю сферу: $(+3) + (0) \cdot 5 + (-1) = +2$
 Заряд комплексного иона +2, катионный комплекс $- [Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$.

б) $Cr = (+3)$, $PO_4 = (-3)$, $NH_3 = 0$
 $(+3) + (0) \cdot 4 + (-3) = 0$ нейтральный $- [Cr(NH_3)_4 PO_4]$

в) $Ag = (+1)$, $NH_3 = (0)$:
 $(+1) + (0) \cdot 2 = +1$ катионный $- [Ag(NH_3)_2]^+$

г) $Cr = (+3)$, $OH = (-1)$:
 $(+3) + (-1) \cdot 6 = -3$ анионный $- [Cr(OH)_6]^{3-}$

д) $Co = (+3)$, $NH_3 = 0$, $NO_2 = (-1)$:
 $(+3) + (0) \cdot 3 + (-1) \cdot 3 = 0$ нейтральный $- [Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

е) $Cu = (+2)$, $H_2O = (0)$:
 $(+2) + (0) \cdot 4 = +2$ катионный $- [Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Задача №2. Установите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами указанных веществ. Напишите уравнения реакций.

- а) $K [Ag(CN)_2]^- + NH_3$, б) $K [Ag(NO_2)_2]^- + NH_3$

Эталон решения:

а) Константа неустойчивости комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$, иона $[Ag(CN)_2]^- = 1,1 \cdot 10^{-21}$. Таким образом, комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ более прочный. Поэтому взаимодействия его с NH_3 не произойдет.

б) Константа неустойчивости иона $[Ag(NH_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$, иона $[Ag(NO_2)_2]^- = 1,5 \cdot 10^{-3}$. В этом случае более прочный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$. Реакция взаимодействия: $[Ag(NO_2)_2]^- + 2NH_3^0 = [Ag(NH_3)_2]^+ + 2NO_2^-$.

Задача №3. Вычислите концентрацию ионов Ag в $0,1 M$ растворе, содержащем в избытке $1,0$ моль/л NH_3 . Константа неустойчивости иона $[Ag(NH_3)_2]^+ = 9,9 \cdot 10^{-8}$.

Дано:

$$c[Ag(NH_3)_2]NO_3 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c(NH_3) = 1,0 \text{ моль/л}$$

$$K_{неуст.} = 9,9 \cdot 10^{-8}$$

$$c(Ag^+) = ?$$

Эталон решения:

Уравнение диссоциации комплексного соединения в растворе:



(1)

(2)

В избытке NH_3 , равновесие (2) смещается влево и количеством NH_3 , образующимся при диссоциации (2), можно пренебречь.

то считать $c(NH_3) = 1,0$ моль/л.

$$K_{неуст.} = \frac{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3^0)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)}$$

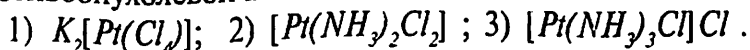
Из этого выражения находим концентрацию Ag^+ :

$$c(Ag^+) = \frac{K_{неуст.} \cdot c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c^2(NH_3^0)} = \frac{9,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{1^2} = 9,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

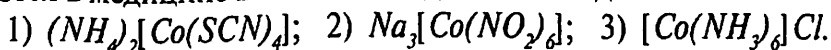
Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Известно, что координационные соединения платины, содержащие в качестве лигандов Cl^- и NH_3 , обладают противоопухолевой активностью. Причем, эти соединения являются неэлектролитами.

Какое из нижеперечисленных соединений должно обладать противоопухолевой активностью?



2. Напишите выражения константы неустойчивости для координационных соединений кобальта, многие из которых используются в медицине в качестве модельных соединений:



3. Согласно координационной теории А.Вернера, охарактеризуйте следующие комплексные соединения: $Na_3[Co(NO_2)_6]$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Ситуационные задачи

1. Из раствора комплексного соединения $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, из раствора соли $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ — только часть входящего в её состав хлора. Напишите координационные формулы солей, определите координационное число платины в каждой из них.

Ответ: из раствора соединения $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ нитрат серебра осаждает все ионы хлора, следовательно, все четыре иона хлора находятся во внешней сфере. Формула этого комплексного соединения $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

Из раствора соли $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ осаждается только 1/4 часть входящих в его состав ионов хлора. Следовательно, один ион хлора находится во внешней, остальные три — во внутренней сфере. Соединение соответствует формуле $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$. Координационное число платины в обоих соединениях равно 6.

2. Написать тип связи между центральным атомом и лигандами.

Ответ: донорно-акцепторный.

3. Укажите центральный атом, его степень окисления, лиганды, координационное число и заряд комплексного иона следующего соединения $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Ответ: Cu; +2; NH_3 ; 4, +2.

Тестовые вопросы

1. Укажите заряд комплексного иона $[Ag(SO_4)_2]$:
а) +1; б) -3; в) +2; г) -2
2. Укажите анионный комплекс:
а) $[Zn^{+2}(NH_3)_2Cl^-]$; б) $[Ag^+(NH_3)_2]$;
в) $[Pb^{+4}(OH)_6^-]$; г) $[Cr^{+3}(H_2O)_5Cl]$.
3. Назовите комплексное соединение $Na_2[Sn(OH)_4]$:
а) гексогидроксостаннат(IV) натрия;
б) гексогидроксостаннат (VI) натрия;
в) тетрагидроксостаннат(II) натрия;
г) гексогидроксостаннит (VI) натрия.
4. Укажите заряд комплексного иона $[HgJ_4]$:
а) +2; б) +3; в) -2; г) -3.
5. Лиганды – это:
а) доноры электронной пары;
б) акцепторы электронной пары;
в) кислоты;
г) амфолиты.
6. Укажите координационное число центрального атома в комплексном соединении $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.
7. Назовите комплексное соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
а) дихлорплатинат;
б) дихлордиаминоплатинат (II);
в) хлордиаминоплатинат (II);
г) диаминохлорплатинат (II).
8. Чему равен заряд комплексообразователя и координационное число в комплексном соединении $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$?
а) +2,4; б) +2,6; в) +4,6; г) +6,6.
9. К какому типу относятся комплексные соединения соответственно $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$:
а) ацидокомплекс, аммиачный комплекс, аквакомплекс;
б) аквакомплекс, ацидокомплекс, аммиачный комплекс;
в) аммиачный комплекс, ацидокомплекс, аквакомплекс;
г) ацидокомплекс, аквакомплекс, аммиачный комплекс.

10. Укажите комплексообразователь, его степень окисления, лиганды, координационное число центрального атома в соединении: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

- | | | | |
|--------|-----|-------------------|---|
| а) Pt, | +4, | Cl^- , | 4 |
| б) Cl, | +4, | K^+ , | 2 |
| в) Pt, | +2, | Cl^- , NH_3 , | 4 |
| г) Cl, | +2, | K^+ , | 4 |

11. Какова химическая связь в комплексном соединении между внутрисферным и внешнесферным ионом?

- а) ионная;
- б) донорно-акцепторная;
- в) ковалентная полярная;
- г) ковалентная неполярная.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Образование комплексных соединений и исследование их свойств

Опыт 1. Образование комплексного иона. К растворам солей Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} добавить по каплям раствор $NaOH$. Полученные осадки гидроксидов растворить в избытке реактива NH_4OH . В результате образуются комплексные соединения — аммиакаты соответствующих катионов. К полученным растворам комплексов добавить раствор щелочи. Выпадают ли осадки гидроксидов металлов? Написать уравнения реакций образования аммиакатов.

Опыт 2. Образование комплексного аниона.

а) В пробирку влить 5 капель раствора $Hg(NO_3)_2$, добавить 2 капли раствора KI . Наблюдать образование осадка. Добавить еще KI до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций.

б) К растворам солей Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} добавить раствор $NaOH$. Образующиеся осадки гидроксидов растворить в избытке реактива. Написать уравнения реакций образования гидроксокомплексов.

Опыт 3. Смещение равновесия реакций комплексообразования.

а) В пробирку поместить 5 капель раствора $AgNO_3$ и 3 капли раствора $NaCl$. Написать уравнение реакции.

б) К полученному осадку $AgCl$ добавить 10 капель раствора NH_4OH . Написать уравнение реакции растворения.

в) к полученному раствору добавить 10 капель раствора HNO_3 . Написать уравнение реакции образования осадка $AgCl$.

Опыт 4. Устойчивость комплексных соединений. К раствору соли $FeCl_3$ добавить раствор NH_4SCN . Отметить окраску образовавшегося раствора. Добавить раствор NaF . Объяснить происходящее явление. $K_{неуст. [Fe(SCN)_6]^{3-}} = 5,9 \cdot 10^{-4}$; $K_{неуст. [FeF_6]^{3-}} = 3,6 \cdot 10^{-7}$.

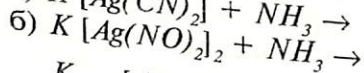
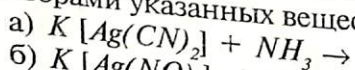
Опыт 5. Обменные реакции в растворах комплексных соединений. К раствору соли $FeCl_3$ добавить раствор $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметить окраску образовавшихся осадков, написать уравнение реакций их образования. В отдельной пробирке смешать по несколько капель растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Почему в этом случае осадок не образуется?

Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите выражения константы неустойчивости для следующих координационных соединений: $Na_3[Co(NO_2)_6]$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

2. Охарактеризуйте согласно координационной теории А. Вернера комплексные соединения: $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

3. Укажите, в каком случае произойдет взаимодействие между растворами указанных веществ:



$$K_{неуст. [Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}; \quad K_{неуст. [Ag(NO)_2]_2^-} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель занятия: Научиться на основе знания закономерностей протекания реакций комплексообразования количественно определять содержание ионов металлов в биожидкостях, в частности — общую жесткость воды.

Значимость изучаемой темы: Метод комплексонометрического титрования широко применяется в медико-биологических исследованиях при проведении клинических, санитарно-гигиенических анализов, анализе фармацевтических и лекарственных препаратов. Разработаны методики определения более 80 элементов. Этим

методом определяют присутствие кальция, магния и др. катионов в живых организмах, биологических жидкостях, органах. В санитарно-гигиеническом анализе его используют для установления общей жесткости воды. Реакции комплексообразования с использованием в качестве лигандов комплексонов широко применяются в медицине для лечения отравлений тяжелыми металлами путем выведения их из организма в виде растворимых комплексных соединений.

Исходный уровень знаний:

1. Условия образования комплексных соединений.
2. Устойчивость комплексных ионов.
 - 2.1. Константы неустойчивости комплексных соединений.
 - 2.2. Определение направления реакций комплексообразования.
3. Жесткость воды: временная, постоянная, общая.
4. Способы устранения временной и постоянной жесткости воды.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев Н.А. Количественный анализ. М., 1972, стр. 336.
2. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр.151.
3. Селезнева Н.А. Аналитическая химия. М., 1973; стр.222.
4. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр.263.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

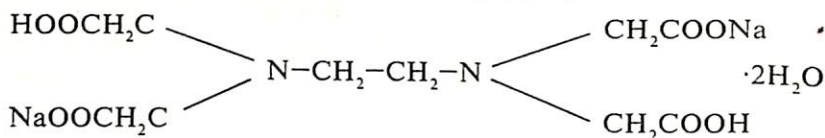
1. Теоретические основы метода комплексонометрии.
 - 1.1. Уравнение химической реакции.
 - 1.2. Принцип действия индикатора.
2. Жесткость воды и способы ее устранения.
3. Хелатотерапия.
4. Лабораторная работа.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

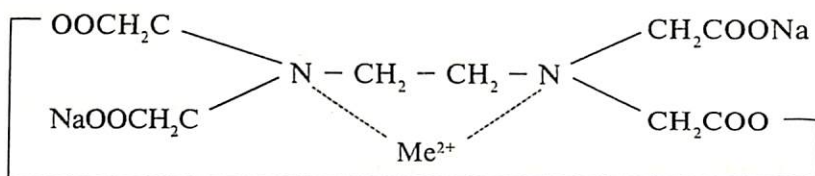
Метод комплексонометрического титрования

В основе метода комплексонометрического титрования лежат реакции образования внутриклеточных соединений ионов металлов с комплексонометрическими соединениями, в частности, с наиболее широко при-

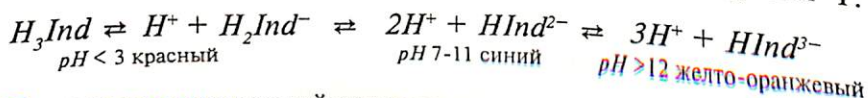
меняемым комплексом III. Комплекс III — двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) :



Внутрикомплексные соединения комплексона III с ионами металлов образуются за счет замещения ионов водорода карбоксильных групп и образования координационной связи с атомами азота. Комплексные соединения, как правило, отвечают соотношению металл: лиганд = 1:1.

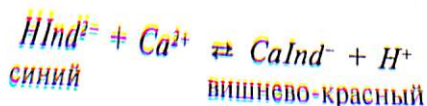


Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соединения (соли), что позволяет его использовать для количественного их определения. Точку эквивалентности при комплекснометрическом титровании определяют с помощью металл-индикаторов, которые являются органическими красителями, образующими с катионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексы тех же катионов с комплексом III. Например, индикатором при определении ионов кальция и магния является слабая органическая кислота эриохром черный Т:



При титровании солей комплексом III в присутствии эриохрома черного Т протекают следующие реакции:

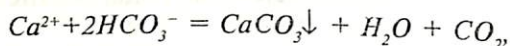
1. При pH 10 эриохром черный Т образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} окрашенный вишнево-красный комплекс:



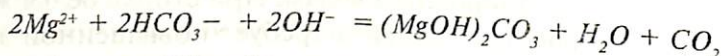
Жесткая вода непригодна для использования в паровых котлах: растворенные в ней соли при кипячении образуют на стенках котлов слой накипи, который плохо проводит теплоту. Это вызывает перерасход топлива, преждевременный износ котлов, а иногда в результате их перегрева — аварии. Жесткость воды вредна для металлических конструкций, трубопроводов, кожухов охлаждаемых машин.

Катионы кальция Ca^{2+} обуславливают кальциевую, а катионы магния Mg^{2+} — магниевую жесткость воды. Общая жесткость складывается из кальциевой и магниевой, т.е. из суммарной концентрации в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

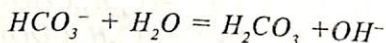
Различают также жесткость карбонатную и некарбонатную. Карбонатной называется жесткость с присутствием той части катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде гидрокарбонатным ионам HCO_3^- . Иными словами, карбонатная жесткость вызвана присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок, и общая жесткость уменьшается на значение карбонатной жесткости. Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. При кипячении катионы кальция Ca^{2+} осаждаются в виде карбоната кальция:



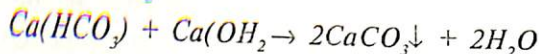
а катионы магния Mg^{2+} — в виде основного карбоната или гидроксида магния (при $pH > 10,3$):



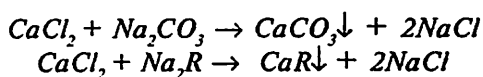
гидроксид-ионы OH^- образуются за счет взаимодействия ионов HCO_3^- с водой:



Также временную жесткость можно устранить химическим методом с помощью добавления извести. При этом в осадок выпадает $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$:



Остальная часть жесткости, сохраняющаяся после кипячения воды, называется некарбонатной. Она определяется содержанием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. При кипячении эти соли не удаляются и поэтому некарбонатную жесткость называют также постоянной жесткостью. Карбонатную жесткость устраняют с помощью добавления соды или катионов (Na_2R):



Количественно жесткость воды характеризуется степенью жесткости.

Рассмотрим количественную характеристику жесткости воды. Степень жесткости воды выражается по-разному. В нашей стране ее выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Так как 1 мэкв жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+} , то согласно определению, общую жесткость воды Ж (мэкв/л) можно вычислить по формуле

$$Ж = \frac{c(Ca^{2+})}{20,04} + \frac{c(Mg^{2+})}{12,16},$$

где $c(Ca^{2+})$, $c(Mg^{2+})$ – концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/л.

Основы хелатотерапии

Распределение ионов металлов в биосредах определяется как прочностью образующихся комплексов металлов с лигандами, так и концентрациями этих лигандов. Поступление, метаболизм, накопление и выделение катионов металлов регулируются специальной системой элементарного гомеостаза. Нарушение металлолигандного гомеостаза возможно из-за поступления катионов токсичных металлов, дефицита или избытка катионов биометаллов и т.д.

Для поддержания металлолигандного гомеостаза и выведения из организма ионов токсичных металлов в медицине сложилось специальное направление, имеющее отношение к использованию комплексонов для связывания металло-лигандного баланса – хелатотерапия.

Например, при попадании в организм ионы неорганических элементов с ферментом карбоангидразой образуют более устойчивое комплексное соединение и поэтому вытесняют ион Zn^{2+} , входящий в состав фермента, из организма. В результате фермент полностью теряет активность.

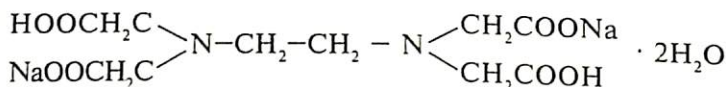
Для выведения иона неорганического элемента в организм вводят лиганды, которые образуют более устойчивые комплексы с ионами неорганического элемента.

Лиганды, применяемые в хелатотерапии, называются антидотами (противоядие). Они содержат множество различных функциональных групп, которые способны образовывать с ионами неорганических элементов устойчивые пяти- и шестичленные

хелаты. Эти свойства антидотов обуславливают способность их к образованию устойчивых комплексных соединений.

Клиническое проявление токсического действия неорганогенных элементов проявляется в течение 8–12 ч после острого отравления. Защитное действие антидотов зависит от скорости их введения в организм.

В медицине широкое применение нашли такие антидоты как унитиол, димеркапрол (БАЛ), димеркаптоянтарная кислота, пенициламин, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль, пентацин и др:

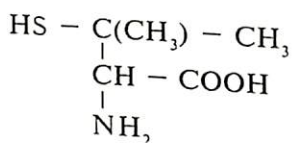
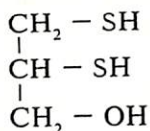


Этилендиаминтетраацетат динатриевая соль (ЭДТА)



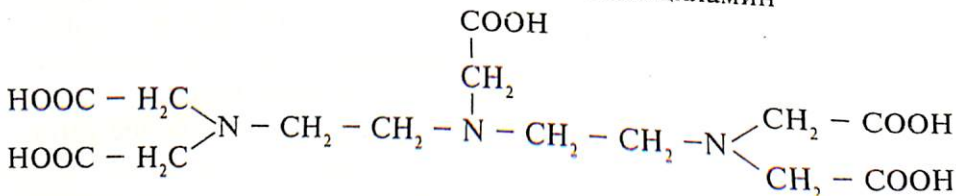
Димеркаптоянтарная кислота

Унитиол



Димеркапрол (БАЛ)

Пенициламин



Пентацит

В некоторых случаях для выделения из организма тяжелых металлов используют макроциклические лиганды, например, криптанды. Преимущество этих антидотов заключается в том, что они образуют устойчивые комплексные соединения с определенными металл-ионами, т.е. их действие избирательно. Например, антидот криптанд с биоактивными ионами Zn^{2+} и Ca^{2+} не образует комплексные соединения, а с ионами неорганогенных элементов, та-

кими как Cd^{2+} , As^{3+} , образует очень устойчивые комплексные соединения и выводит их из организма.

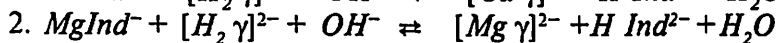
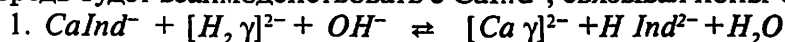
В медицинской практике для лечения отравлений, вызванных увеличением в организме количества ионов неорганических элементов, возможно применение одновременно двух и более различных антидотов.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача №1. Константы неустойчивости комплексных ионов $[Ca \gamma]^{2-} = 2 \cdot 10^{-11}$, $[Mg \gamma]^{2-} = 2 \cdot 10^{-9}$. Установите, какая из нижеприведенных реакций осуществляется в первую очередь при титровании Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии в растворе (устойчивость комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с индикатором считать одинаковой).

Эталон решения:

Константа неустойчивости $[Ca \gamma]^{2-}$ меньше, чем $[Mg \gamma]^{2-}$, т.е. этот комплексный ион более прочный, и комплексон III в первую очередь будет взаимодействовать с $CaInd^{-}$, связывая ионы Ca^{2+} :



Задача №2. На титрование 50,00 мл воды в присутствии эриохрома черного Т затрачено 4,86мл 0,5050 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте жесткость анализируемой воды.

Дано:

$$V_{(компл. III)} = 4,86 \text{ мл}$$

$$C_{(компл. III)} = 0,5050 \text{ моль/л}$$

$$V(H_2O) = 50,00 \text{ мл}$$

$$Ж = ?$$

Эталон решения:

Жесткость воды определяется по формуле:

$$Ж = \frac{C_{(компл. III)} \cdot V_{(компл. III)}}{V(H_2O)} \cdot 1000$$

$$Ж = \frac{4,86 \cdot 0,5050}{50,00} \cdot 1000 \frac{\text{мл} \cdot \text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мл}} = 4,910 \text{ мг / л}$$

Ответ: $X = 4,910$ мг/л.

Задача №3. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ обладает антисептическим свойством; 0,5% (масс.) раствор его применяется в виде глазных капель. Вычислите объем 0,0500 моль/л раствора комплексона III, затраченного на титрование 20,00 мл этого раствора.

Дано:

$$\omega\% (ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,5\%$$

$$c_{(компл. III)} = 0,0500 \text{ моль/л}$$

$$V(ZnSO_4) = 20,00 \text{ мл}$$

$$M(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 287,54 \text{ г/моль}$$

$$\rho = 1,0 \text{ г/мл}$$

$$V_{(компл. III)} = ?$$

Эталон решения:

Комплексон III образует с ионами цинка внутрикомплексное соединение с соотношением Me: лиганд = 1:1.

1. Поскольку $\rho = 1$ г/мл, то содержание $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 20,00 мл находим пропорцией:

$$\begin{array}{l} 100,00 \text{ мл} - 0,5 \text{ г } ZnSO_4 \cdot 7H_2O \\ 20,00 \text{ мл} - x \text{ г } ZnSO_4 \cdot 7H_2O \end{array}$$

$$x = \frac{20,00 \cdot 0,5 \text{ мл} \cdot \text{г}}{100,00 \text{ мл}} = 0,10 \text{ г}$$

2. По закону эквивалентов определяем объем 0,0500 моль/л раствора комплексона III, затраченного на титрование 0,10 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:

$$V_{(компл. III)} = \frac{m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot 1000}{c_{(компл. III)} \cdot M(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)} = \frac{0,10 \cdot 1000 \text{ г} \cdot \text{мл} \cdot \text{моль}}{0,0500 \cdot 287,3 \text{ моль} \cdot \text{г}} = 6,96 \text{ мл}$$

Ответ: $V_{(компл. III)} = 6,96$ мл.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. К какому классу соединений относятся комплексоны и для каких целей они применяются?

2. Укажите реакции, которые лежат в основе комплексометрического определения общей жесткости воды.

3. Укажите принцип действия металл-индикаторов.
4. Укажите виды жесткости воды и способы ее устранения.
5. На титрование 50,00 мл воды в присутствии эриохрома черного Т затрачено 4,58 мл 0,0511 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте общую жесткость анализируемой воды.

Ситуационные задачи

1. При гипертонических кризах внутримышечно или внутривенно вводят 10–20 мл 20–25% (масс.) раствора сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Рассчитайте объем раствора 0,5235 моль/л комплексона III, израсходованного на титрование 2,00 мл 20% (масс.) раствора этого вещества.

$$\rho (MgSO_4) = 1,235 \text{ г/мл}$$

$$\text{Ответ: } V_{(\text{компл. III})} = 3,84 \text{ мл.}$$

2. В медицинской практике широко применяется раствор хлорида кальция ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) при различных патологических состояниях. Определение иона кальция в нем проводят комплексонометрическим методом в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего. Рассчитайте, какой массовой доли (%) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ применяется раствор для внутривенного введения препарата, если на титрование его 5,00 мл затрачено 4,50 мл 0,5028 моль/л раствора комплексона III. $\rho (CaCl_2 \cdot 6H_2O) = 1,125 \text{ г/мл}$,

$$\text{Ответ: } \omega\% (CaCl_2 \cdot 6H_2O) = 8,81\%.$$

Тестовые вопросы

1. С какой целью при комплексонометрическом титровании добавляется аммиачный буфер?

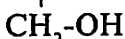
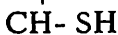
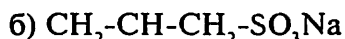
- а) для создания слабокислой среды;
- б) для создания кислой среды;
- в) для создания щелочной среды;
- г) для создания слабо-щелочной среды.

2. Какие соли обуславливают временную жесткость воды?

- а) $CaCl_2, MgCl_2$
- б) $Ca(HCO_3)_2, Mg(HCO_3)_2$
- в) $CaSO_4, MgSO_4$
- г) $CaSO_4, MgSO_4, MgCl_2, CaCl_2$

3. Какие соли обуславливают постоянную жесткость воды?
- $CaCl_2, MgCl_2$
 - $Ca(HCO_3)_2, Mg(HCO_3)_2$
 - $CaSO_4, MgSO_4$
 - $CaSO_4, MgSO_4, MgCl_2, CaCl_2$
4. Как устраняется временная жесткость воды?
- кипячением и добавлением $Ca(OH)_2$;
 - добавлением Na_2CO_3 ;
 - добавлением $Na_2CO_3, NaOH, Na_2R$;
 - добавлением $Na_2CO_3, NaOH, Ca(OH)_2, Na_2R$;
5. Как устраняется постоянная жесткость?
- кипячением и добавлением $Ca(OH)_2$;
 - добавлением Na_2CO_3 ;
 - добавлением $Na_2CO_3, NaOH, Na_2R$;
 - добавлением $Na_2CO_3, NaOH, Ca(OH)_2, Na_2R$.
6. Как устраняется общая жесткость?
- кипячением;
 - добавлением Na_2CO_3 ;
 - добавлением $Na_2CO_3, NaOH, Na_2R$;
 - добавлением $Na_2CO_3, NaOH, Ca(OH)_2, Na_2R$.
7. Количество чего определяют методом комплексонометрии в живых организмах?
- металл-ионов;
 - кислот;
 - оснований;
 - солей.
8. Укажите формулу унитиола:
- $$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \\ | \quad | \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

9. Укажите формулу антидота БАЛ:



10. Как называются соединения, применяемые в медицине для лечения отравлений тяжелыми металлами путем выведения их из организма в виде растворов комплексных соединений?

- а) комплексоны;
- б) антидоты;
- в) ингибиторы;
- г) промоторы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Контрольно-аналитическое определение общей жесткости воды

Методика работы. В колбу для титрования отмерить бюреткой 100,00 мл водопроводной воды, добавить 5,0 мл аммонийной буферной смеси (рН10), на кончике шпателя – индикатор эриохром черный Т (в смеси с сухим NaCl) и титровать стандартным раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленым оттенком). В конце титрования раствор комплексона III добавлять медленно, по каплям до тех пор, пока красноватый оттенок совершенно не исчезнет. Титрование повторить еще 2 раза, из сходящихся результатов взять среднее арифметическое и вычислить общую жесткость водопроводной воды. Экспериментальные данные внести в таблицу:

№ опр.	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$V_{(\text{компл. III})}$, мл	$C_{(\text{компл. III})}$, моль/л	Индикатор
1.				
2.				
3.				
Среднее значение				

Общую жесткость воды (содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л.) вычислить по следующей формуле в тысячных долях массы эквивалента:

$$Ж = \frac{c_{(кальц. III)} \cdot V_{(кальц. III)} \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ мг} \cdot \text{ экв} / \text{ л}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Какие индикаторы используются в методе комплексонометрии?
2. Как устраняется общая жесткость воды?
3. На титрование 50,00 мл воды в присутствии эриохрома черного Т затрачено 4,05 мл 0,0515 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте жесткость анализируемой воды.
4. На титрование 100 мл водопроводной воды в присутствии эриохрома черного Т затрачено 8,55 мл комплексона III с молярной концентрацией эквивалента 0,0542 моль/л. Рассчитайте общую жесткость воды.

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Цель занятия: Познакомить студентов с разделом бионеорганической химии — химией биогенных элементов, основами качественного анализа.

Значимость изучаемой темы: Бионеорганическая химия возникла на стыке неорганической химии, биологии и биохимии. Химия биогенных элементов, изучающая поведение химических элементов в биологических системах, является одним из разделов бионеорганической химии.

В организме человека синтезируется огромное количество химических соединений. Часть этих соединений используется в качестве строительных материалов для источников энергопитания и обеспечивает организму рост и развитие, другая часть в виде отходов этого процесса выводится из организма.

Шесть элементов: углерод, кислород, водород, азот, сера и фосфор синтезируются в организме в результате его жизнедеятельности. Кроме этих элементов в обмене веществ (метаболизме) участвуют такие жизненно важные макроэлементы как кальций, калий, натрий, хлор, магний, железо, фтор, некоторые

микроэлементы — бор, алюминий, кремний, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк, йод, бром, стронций, молибден и др.

В основу живых организмов входит более 78 элементов, причем более 99% массы человеческого тела приходится на долю макроэлементов.

Большинство s- и d-элементов является жизненно важными физиологически активными биогенными элементами. Существует большое количество лекарственных препаратов s-элементов I и II группы, а также d-элементов, особенно семейства железа.

Методы качественного анализа широко применяются в медицинской практике для анализа биологических объектов: органов, тканей, биологических жидкостей и т.д., лекарственных препаратов, санитарно-гигиенических объектов и продуктов питания.

Исходный уровень знаний:

1. Закономерность изменений свойств элементов и их соединений в связи с расположением в периодической системе Д.И. Менделеева.
2. Электронная структура атомов.
3. Типы химических связей в молекулах.
4. Составление уравнений химических реакций в молекулярной и ионной форме.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973, стр. 121-344.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М., 1984, стр. 543-652.
3. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия, М., 1979, стр. 241-372
4. Селезнев К.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр. 71-98
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр. 102-131.
6. Хакимов Х.Х., Татарская А.З. Периодическая система и биологическая роль элементов. Т., 1985, стр. 16-64.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Химия биогенных элементов — основа изучения биологической роли химических элементов в живых организмах.
2. Биологически важные s-элементы.

3. Биологически важные d-элементы
4. Биологически важные p-элементы.
5. Химические свойства s-элементов.
6. Химические свойства d-элементов.
7. Химические свойства p-элементов.
8. Применение соединений s- p- и d- элементов в медицине.
9. Основы качественного анализа.
10. Аналитические реакции на катионы и анионы биогенных s-, d- и p- элементов.
11. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Элементы, необходимые для нормальной жизнедеятельности организма и составляющие основу органических и неорганических соединений называются *биогенными*.

Изучением химических реакций, протекающих в организме с участием биогенных элементов, занимается наука, которая возникла на основе биологии, биохимии и неорганической химии — *бионеорганическая химия*.

Биологическая роль элементов определяется их физико-химическими свойствами. Сопоставление биологического действия элементов показывает определенную взаимосвязь его с расположением элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева. По степени важности для жизнедеятельности их можно разделить на три группы:

1. Биогенные элементы — элементы, составляющие основу живых организмов, дефицит которых приводит к патологическим состояниям. К ним относятся: *H, O, N, C, P, S, F, Cl, I, Se, Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cr, V, Cu, Zn, Mo, Ti, B, Si*.

2. Элементы, не являющиеся биогенными, но входящие в состав лекарственных препаратов — *Ag, Au, Al, Pb, Sb, Bi, Pt, Sn*.

3. Элементы, в настоящее время не входящие в состав лекарственных препаратов.

В организме человека различные органы удерживают и накапливают определенные элементы в определенных количествах, необходимых для нормальной жизнедеятельности данного органа. Отклонение от этих норм приводит к патологическим состояниям. Поэтому введение (или выведение) в живой организм необходимого элемента является важной задачей медицинской науки.

В настоящее время известно более 110 химических элементов, из них 92 встречаются в природе. Более половины из этих эле-

ментов входит в состав биологических систем. Наиболее важную функцию в организме выполняют 18 элементов. Из них 6 (*H, C, O, P, S, N*) входят в состав белков, нуклеиновых кислот и составляют основу жизнедеятельности организма. Остальные 12 элементов (*Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, I*) также участвуют в жизнедеятельности организма, из них 10 металлов называют биометаллами, или металлами жизни. Эти элементы отличаются друг от друга как строением атомов и химическими свойствами, так и количественным содержанием их в организме.

Элементы с четными порядковыми номерами составляют более 85%, с нечетными — 15% массы организма.

В процессе жизнедеятельности растительные и животные организмы усваивают, накапливают и используют различные химические элементы.

На содержание химических элементов в организме влияют следующие факторы:

- распространенность элементов в земной коре;
- агрегатное состояние их природных соединений;
- растворимость природных соединений элементов в воде и других растворителях.

В организм человека химические элементы попадают из окружающей среды — воздуха, почвы, природных вод и т.д.

В состав живых организмов в больших количествах входят только те элементы, которые наиболее распространены в земной коре (кислород, углерод, водород, азот, кальций, магний, натрий, фосфор, сера, хлор).

Классификация биогенных элементов проводится по электронному строению атома:

- биогенные s-элементы — *H, Li, Na, K, Mg, Ca*, и др;
- биогенные p-элементы — *O, C, S, Cl, P, B* и др.
- биогенные d-элементы — *Mn, Fe, Zn, Co, Cu, Ni, Cr, Mo* и др.

В зависимости от количества этих элементов в организме их разделяют на:

- макробиогенные — общее содержание в организме 0,01% и более. К ним относятся *O, C, H, N, S, P, Ca, Na, K, Mg* и др.;
- микробиогенные — содержание в организме 10^{-3} – 10^{-5} % — *Mn, Co, Cu, Mo, Zn, F, I, Br* и др.;
- ультрамикробиогенные — содержание в организме менее 10^{-5} % — *Au, Se, Bi, Hg* и др.

По значению выполняемой в организме функции различают:

- элементы, необходимые для жизнедеятельности организма, недостаток которых приводит к серьезным патологиям. Это все макробиогенные и некоторые микробиогенные элементы;
- элементы, которые могут иметь жизненно важное значение, содержатся в биологических системах, но участие их в биохимических процессах еще не изучено до конца. К ним относятся *Cr, Ni, Cd* и др;
- элементы, биологическое значение которых еще не выявлено. Они встречаются в организме, но в каких органах и тканях — пока не изучено. К ним относятся *Tl, In, La, Te, W* и др.

Биологически важные s-элементы

Макроэлементы **натрий** и **калий**, относящиеся к s-элементам I группы, чрезвычайно важны для нормальной жизнедеятельности организма. Они распределены по всему организму человека. Натрий в виде иона входит в состав различных биомолекул. Совместно с ионами калия, кальция, магния, хлора он отвечает за передачу нервных импульсов и состояние мышц. Ионы натрия входят в состав межклеточных, калий — внутриклеточных жидкостей. Шок при тяжелых ожогах обусловлен потерей ионов калия из клеток. Ионы натрия и калия ответственны за поддержание осмотического давления по обеим сторонам клетки. Катионы натрия в виде противоионов в соединениях с фосфорной кислотой и органическими кислотами поддерживают кислотно-основное равновесие в биожидкостях организма. Калий необходим для функционирования ферментов, катализирующих фосфолирование карбоксильных групп или енольных анионов, а также реакций элиминирования с образованием енолов.

Биогенные s-элементы II группы **магний** и **кальций** являются макроэлементами живого организма. Существует около полутора десятков ферментов, которые активируются ионами Mg^{2+} . Этот элемент участвует в важной реакции превращения системы АДФ в АТФ, оказывает **антисептическое, сосудорасширяющее** действие на организм, **понижает артериальное давление**. Велика его роль в растительном мире — в хлорофилле содержится около 2%(масс.) магния.

Необходимое количество солей магния в организме создается за счет фруктов и овощей. Особенно много магния содержится в абрикосах, персиках, цветной капусте, картофеле и помидорах. Организм усваивает не более 40% этого микроэлемента, нахо-

дящегося в пище, так как его соединения плохо всасываются кишечником. Усвоенный магний накапливается в печени, а затем переходит в мышцы и кости. В мышцах он усиливает процессы обмена углеводов, а в костях вместе с кальцием является одним из важнейших компонентов. При нарушении магний-кальциевого равновесия весь магний переходит в мышцы и кости, вытесняя из них кальций и вызывает рахит.

Магний участвует в образовании и распаде углеводов и жиров. Он играет большую роль в деятельности мозга. Его недостаток вызывает судорожные приступы в результате повышенной возбудимости двигательных и чувствительных нервов, повышает предрасположенность к инфарктам.

Кальций — жизненно необходимый элемент, который находится в организме в виде ионов и в связанном состоянии с белками и липидами. Ионы кальция попадают в организм с растительной пищей и молоком.

Кальций составляет около 2% от массы тела человека. Основная масса кальция у человека находится в костной и зубной тканях в виде фосфата, карбоната, фторида. В тканях его концентрация мала. В крови при нормальном росте и развитии человека содержание кальция в пределах 9 — 11 мг%. Уменьшение этой концентрации сопровождается повышением возбудимости нервной системы. Ионизированный кальций участвует в процессах свертывания крови, сокращения и расслабления мышц и др. Ионы кальция выкачиваются из большинства клеток. Так, из слизистой кишечника выделен кальций-связывающий белок, синтез которого зависит от витамина D и сходен с мышечным кальций-связывающим белком. Витамин D регулирует обмен кальция в организме. При его введении в организм увеличивается содержание кальций-связывающих белков, способствующих всасыванию кальция в кишечнике. Недостаток витамина D ухудшает усвоение кальция, что способствует рахиту.

Ионы Ca^{2+} могут замещаться ионами ряда щелочноземельных металлов, например ионами стронция, что приводит к тяжелым профессиональным заболеваниям.

В больших количествах кальций может оказывать токсическое действие. При некоторых патологических процессах, когда нарушается обмен кальция, может происходить отложение его соединений на стенках клеток, кровеносных сосудов, суставов, костей, что способствует возникновению глаукомы, атеросклероза, мочекаменной болезни, подагры.

Биологически важные d-элементы

Являясь физиологически активными, многие d-элементы считаются жизненно необходимыми, так как стимулируют процесс кроветворения или оказывают выраженное влияние на него. Они входят в состав многих ферментов, участвуют в биоредокс-процессах в живой клетке. Среди них важное место принадлежит переходным элементам, т.е. элементам, которые имеют незаполненные d-подуровни. К ним относятся *Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Mo* и др.

Медь является d-элементом I группы имеет важнейшее значение для жизнедеятельности организма. Ее физиологическим депо служат печень, кости, головной мозг. В организме содержится 10^{-4} % (масс.) меди. Суточная потребность ее составляет 2 — 3 мг. Из этого количества 30% усваивается организмом. В живых клетках медь почти целиком находится в комплексе с белком.

Медь входит в состав многих тканевых белков и ферментов, например, оксидазы, тирозиназы, лактазы, гемоцианина, способных переносить кислород подобно гемоглобину, а также в состав окислительно-восстановительного фермента — цитохромоксидазы, является неотъемлемой частью молекулы церулоплазмينا. Изменение ее содержания приводит к патологическим состояниям. Так, болезнь Вильсона возникает вследствие накопления избыточного количества меди в печени и мозге. При этом блокируется ферментативный процесс, способствующий переходу меди из плазмы в церулоплазмин, поступление меди в печень и включение ее в церулоплазмин резко снижается, а количество меди, связанной с альбумином, увеличивается

Медь является незаменимым микроэлементом. В живом организме она оказывает специфическое действие на процессы кроветворения. Высказываются мнения, что медь необходима для превращения неорганического железа в гемоглобиновое. Она стимулирует созревание ретикулоцитов и переход их в эритроциты. Ее недостаток в организме ведет к развитию острой анемии, диареи у грудных детей, синдрому Менкеса, который у детей связан с генетически обусловленным дефектом всасывания иона меди, характерным признаком которого являются умственная отсталость, гипотермия, разрушение концов длинных трубчатых костей и др.

Наряду с тем, что ионы меди могут участвовать в ферментативных процессах в роли переносчика электронов, они способны

усиливать процесс образования комплексов и сохранить третичную структуру ферментов. Медь может инактивировать фермент, катализирующий разрушение инсулина — инсулиназу.

Она повышает активность некоторых гормонов, участвует в ферментном окислении, тканевом дыхании, иммунных процессах, пигментации.

Цинк — биогенный d-элемент I группы. В организме человека содержится 10^{-3} % (масс.) цинка. Суточная потребность его составляет 10–15 мг. Цинк, поступающий в организм вместе с пищей, всасывается в верхних отделах тонкой кишки. Затем он поступает в печень, где депонируется и расходуется по необходимости.

Наибольшее количество цинка обнаруживается в сетчатой оболочке глаза, железах внутренней секреции, печени, мышцах.

Катион цинка является кофактором целого ряда ферментов, например, карбоангидразы, карбоксипептидазы, алкогольдегидрогеназы и др. Цинк оказывает нормализующее действие на сахарный обмен, поэтому входит в состав инсулина. Недостаток цинка в питании приводит к замедлению роста, выпадению волос, угнетению половых функций.

Цинк является незаменимым для жизни микроэлементом. Он активно участвует в таких жизненно важных процессах как обмен углеводов, белков и жиров.

Ионы цинка активируют щелочную фосфатазу. Полагают, что они сохраняют структуру фермента и фиксируют определенные остатки аминокислот. Цинк активирует гормоны гипофиза, а также половые гормоны, участвует в кроветворении и деятельности желез внутренней секреции, содействует удалению из организма CO_2 .

Марганец является биогенным d-элементом VII группы. В организме человека содержится 10^{-3} % (масс.) марганца. Из пищевых продуктов особенно богаты им красная свекла, помидор, соя, горох, картофель.

Больше всего марганца содержится в мышцах, головном мозге, почках, печени, щитовидной железе, селезенке, костях и т. д. Суточная потребность человека составляет около 6 мг. Дети нуждаются в больших количествах этого элемента, так как он способствует нормальному развитию и росту.

Марганец принадлежит к числу немногих элементов, способных существовать в восьми различных состояниях окисления, однако в биологических системах реализуются только два: Mn^{2+} и

Mn^{3+} , иногда Mn^{4+} . Вероятность образования и существования в организме анионных форм марганца практически незначительна из-за очень ярко выраженных их окислительных свойств. Ввиду сходства Mn^{3+} может заменять Mg^{2+} в комплексах с ДНК. Многие комплексы Mn^{3+} , например оксалатный $(Mn(C_2O_4)_3)^{3-}$, вполне устойчивы.

Марганец благотворно влияет на рост и развитие организма, процессы размножения и клеточного деления, окислительного фосфорилирования в тканях печени, усиливает действие гормонов (инсулина и др.) Фотосинтез во многих растениях невозможен в его отсутствии. В крови человека и большинства животных содержится около 0,02 мг/л марганца. В сочетании с железом, медью и кобальтом он влияет на процессы кроветворения, ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков. Марганец снижает содержание сахара в крови и благоприятно влияет на состояние больных диабетом. Кроме того, он оказывает липотропное действие и тормозит развитие атеросклероза. Марганец необходим для активации ряда ферментов, например дегидрогеназы и декарбоксилазы. Без ферментов, содержащих марганец, невозможны специфические метаболические процессы, например образование мочи.

Он входит в состав таких ферментов, как аргиназа, фосфатрансфераза в качестве незаменимого металлокомпонента. Металлоферменты, содержащие марганец, катализируют как гидролитические, так и окислительно-восстановительные процессы. При его участии в организме синтезируется аскорбиновая кислота (витамин С).

Марганец играет значительную роль в обмене веществ. Он влияет на обмен витаминов В₁ и Е. Принимает участие в белковом (повышает распад тканевых белков, понижает отложение жира в организме) и минеральном (способствует усвоению фосфора, кальция, йода) обмене. Его недостаток в рационе может вызвать патологическое ожирение и нарушение процесса окостенения, способствует возникновению эндемического зоба, так как участвует в синтезе гормонов щитовидной железы.

Также марганец принимает участие в формировании скелета, реакциях иммунитета, кроветворении и тканевом дыхании.

Его избыточное количество действует как яд, вызывая различные расстройства нервной системы.

Железо, кобальт и никель относятся к d-элементам семейства железа. Эти элементы являются физиологически активными и незаменимыми.

Железо — самый распространенный элемент. В организме человека его содержится 10^{-5} % (масс.). Железо выполняет важную функцию в физиологии растений, животных и человека. Недостаток железа у растений нарушает азотистый и минеральный обмены, у животных вызывает микроцитарную анемию, у человека — алиментарную анемию (снижение уровня гемоглобина). Это жизненно важный элемент. Основным депо в организме являются эритроциты, печень, селезенка. Уже тот факт, что 60 — 72% содержащегося в организме человека железа находится в гемоглобине, свидетельствует о чрезвычайно важной функции его в процессе кроветворения. В гемоглобине железо находится в виде хелатного комплекса с протопорфирином — гема. Гемоглобин выполняет две биологические функции: своими атомами железа связывает молекулы кислорода и переносит из легких к мышцам, где они передаются молекулам миоглобина, после чего гемоглобин, используя несколько аминок групп для связывания молекул углекислого газа, переносит их обратно в легкие.

В зависимости от связанного лиганда железо находится в том или ином валентном состоянии: Fe^{2+} — в гемоглобине, миоглобине; Fe^{3+} — в каталазе, оксидазах.

Железосодержащие белки оказывают различное действие: гемоглобин транспортирует кислород, миоглобин запасает его в связанном виде, цитохром-с-оксидаза восстанавливает кислород до воды, цитохром P_{450} катализирует окисление кислородом, в переносе электрона участвуют цитохромы в и с.

В природе известно большое число железосодержащих белков. Они участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, осуществляют перенос электронов при фотосинтезе, фиксации азота, кислорода и т.д. Эти белки называются ферридоксинами. В них входит от одного до восьми атомов железа, связанных через цистеиновые остатки с полипептидными цепями. Железо участвует в процессе кроветворения, дыхания и окислительно-восстановительных реакциях.

Высокой биологической активностью обладает и **кобальт**. Это жизненно необходимый микроэлемент. Кобальт составляет 10^{-6} % (масс.) организма. Основным депо являются печень, почки, кровь, селезенка, поджелудочная железа, гипофиз, щитовидная железа, яичники, костная ткань. Суточная потребность организма в кобальте составляет около 0,001 мг. Он входит в состав витамина B_{12} (цианокобаламина) и составляет 4,0%. Кобальт участвует в

синтезе ряда ферментов (глициндипептидазы, холинстеразы, ацилазы), гемоглобина, гормона щитовидной железы и др., стимулирует процесс кроветворения, регулирует углеводный обмен. Его недостаток вызывает злокачественную анемию. Кобальт принимает участие в активации многих ферментов, входит в состав этаноламиноксидазы, глицинпептидазы и др.

Соли кобальта усиливают накопление никотинамида и пиридоксина в организме, положительно влияют на белковый обмен, участвуют в углеводном, минеральном обмене. Избыток кобальта в организме понижает функцию щитовидной железы, избыток его в почве и продуктах питания влияет на распространение эндемического зоба у человека и животных.

Никель по своему поведению в биосистемах близок к кобальту. В организме человека содержится 10^{-6} % (масс.) никеля. Он концентрируется в печени, почках, поджелудочной железе, гипофизе, коже, роговице глаз. В настоящее время появляются данные о специфическом влиянии никеля на ферментативные процессы, например, он обнаружен в составе уреазы, участвующей в расщеплении мочевины. Никель активирует фермент ангидразу, влияет на окислительные процессы и углеводный обмен. Он входит в состав инсулина. Есть сведения о жизненной необходимости этого элемента.

Хром и молибден являются физиологически активными d-элементами VI группы. Хром широко распространен в растительном и животном мире, однако о его физиологической роли в настоящее время известно немного. В организме человека содержится 10^{-5} % (масс.) хрома. Он концентрируется в волосах и ногтях. Хром участвует в обмене глюкозы, влияет на углеводный баланс при диабете, входит в активный центр фермента трипсина, а также активирует окислительные процессы. Имеются данные о сходстве его биологического действия с марганцем.

Молибден имеет физиологическое значение и для растений, и для человека. В организме человека содержится 10^{-5} % (масс.) молибдена. Он концентрируется в печени, почках, надпочечниках, пигментной оболочке глаза. У растений он способствует усвоению азота, входит в состав фермента нитратредуктазы. В животном организме молибден входит в состав тканевых белков и многих ферментов: ксантинооксидазы, гидрогеназы, ксантиндегидрогеназы, сульфитоксидазы, альдегидоксидазы. Молибден ускоряет рост, избыток его приводит к молибденовой подагре.

Биологически важные р-элементы

Углерод — основа органического мира всех живых организмов. В организм человека углерод поступает с продуктами питания растительного происхождения, а также с питьевой водой в виде карбонатов и бикарбонатов. Из организма он выделяется в основном с выдыхаемым воздухом (около 90% углерода, поступающего в организм ежедневно с естественными продуктами питания). Углерод — один из важнейших макробиогенных элементов. В организме человека содержится 20,2% (масс.) углерода. Он входит в состав белков (около 52%), молекул ДНК и РНК (около 37%), ферментов, гормонов, витаминов. В то же время при длительном поступлении в легкие угольной пыли возникает антракоз. При выраженном антракозе происходит раздражение ткани, а также блокада пылевыми частицами лимфатической системы легких с нарушением тока лимфы.

Азот — один из основных биогенных макроэлементов. Такие важные части клеток, как протоплазма и ядро, построены из белковых веществ. Белок не может существовать без азота, а без белка нет жизни. Первичными же структурными элементами белков являются аминокислоты, само название которых говорит о том, что это азотсодержащие соединения.

В состав белков в среднем входит 15–17% азота. Катализаторы жизненных процессов — ферменты, а также большинство гормонов и витаминов содержат азот. В живом организме постоянно происходит и разрушение клеток, и воспроизводство их (непрерывающийся распад и синтез белков).

Азот составляет приблизительно 3% массы тела человека. Человек получает азот не из воздуха, а из азотсодержащей пищи. Длительное безбелковое питание неизбежно приводит к смерти. Потребность в белке взрослого человека, занимающегося умственным трудом, составляет около 100 г, физическим — около 130–150 г ежедневно. Это количество человек получает с пищей при нормальном питании. Белки пищи, прежде чем усваиваются организмом, расщепляются до составляющих их аминокислот. Фонд аминокислот расходуется на биосинтез белков и многих других соединений, на энергетические затраты и образование конечных продуктов обмена, подлежащих выведению. Функциональные группы аминокислот широко вовлекаются в различные реакции обмена веществ.

Все антибиотики — природные соединения, способные убивать микроорганизм или подавлять их развитие. также содержат азот.

Многие лечебные препараты — аминокислоты, витамины, гормоны — содержат азот в такой форме, в которой он необходим для жизнедеятельности.

Фосфор, как и азот, необходимый элемент в живых организмах. Большое его количество находится в почве, из нее он попадает в растения, из них переходит в организм человека и животных.

В организме человека содержится около 1,16% фосфора (86% его находится в виде трудно растворимого фосфата кальция в костях и зубах). Кости человека состоят в основном из гидроксил-апатита, эмаль зубов содержит гидроксил-апатит с примесью фторапатита. Часть фосфора находится в мягких тканях. Фосфорная кислота и ее соединения принимают участие почти во всех физиологических процессах. Фосфат-ион играет важную роль в образовании высокоэнергетических соединений (например, АТФ), в углеводном обмене, входит в состав РНК, фосфолипидов, является предшественником в синтез генетически важных соединений (например, ДНК), принимает участие в создании буферной емкости жидкостей и клеток организма.

Суточная потребность организма в фосфоре — 2,94 г. Большое его количество поступает в организм с молоком, мясом, птицей, рыбой, мукой, хлебом, овощами и другими продуктами. В организм всасывается около 70% потребляемого с пищей фосфора.

Кислород — это один из наиболее жизненно важных макроэлементов. В организме человека содержится около 65% (масс.) кислорода. Он является важной составной частью углеводов, жиров, белков, всех органов, тканей, биологических жидкостей и др.

Взрослый человек в состоянии покоя использует для дыхания около 0,5 м³ воздуха в час, и только пятая часть кислорода, содержащаяся в этом количестве воздуха, удерживается в организме. Остальное количество кислорода необходимо для поддержания парциального давления, способствующего диффузии через легочные альвеолы.

Наиболее распространенным в живом организме кислородным соединением является вода. Вода это не только среда, в которой протекают жизненные процессы, но и соединение, которое активно участвует не только в реакции гидролиза, но и в других жизненно важных процессах.

Снижение содержания кислорода в организме уменьшает его защитные свойства. Кислород с угольной кислотой (карbogen) возбуждает дыхательный и сосудодвигательный центры. Он применяется в аппаратах различной конструкции для обеспечения дыхания водолазов, пожарных, в горнорудном (в частности, спасательном) деле, в медицине и т. д.

В организме человека содержится 0,16%(масс.) серы. Это незаменимый компонент живых организмов, который входит в состав многих белков и важных аминокислот, являющихся составной частью белковых молекул. Сера входит также в состав гормонов, витаминов и нуклеиновых кислот. В живом организме сера, входящая в состав серосодержащих аминокислот, ферментативно окисляется до сульфатов, частично образуя тиосульфаты, поли-тиоловые кислоты и атомарную серу.

Фтор — распространенный элемент земной коры. Он встречается в основном в виде соединений. Наибольшее значение имеют минералы: плавиновый шпат (флюорит), криолит, фторапатит. В организме человека содержится 10^{-50} %(масс.) фтора, с пищей в организм поступает около 1 мг в сутки. Содержание фтора в питьевой воде влияет на состояние зубов у человека и животных. Нормой считается содержание 1 мг фтора в 1 л воды; при содержании его меньше 0,5 мг/л развивается кариес, а свыше 1,2 мг/л наблюдается крапчатость эмали, то есть в обоих случаях зубы быстро разрушаются. Фтор в организме образует комплексные соединения с кальцием, магнием и другими элементами — активаторами ферментных систем. При введении его в организм в больших количествах замещает йод, содержащийся в гормоне тироксине, и тем самым угнетает деятельность щитовидной железы. Он угнетающе действует на многие ферменты, влияет на обмен витаминов. Фтор входит в состав нейрорепитических препаратов. Например, фторфеназин эффективен при шизофрении с длительным течением заболевания. Фторацизин оказывает антидепрессивное действие; фторурацил, фторафур, фторбензотэф используются при злокачественных новообразованиях; фторотан — средство для снятия ингаляционного наркоза; фторокорт — мазь, применяемая наружно при воспалительных и аллергических кожных заболеваниях. Смесью хлорида и фторида кальция в суспензии желатина фторируют воду.

Хлор — макроэлемент, необходимый для нормальной жизнедеятельности организма. Хлор — активный металлоид. Это газ жел-

то-зеленого цвета с резким удушливым запахом. Он вызывает раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, жжение во рту и кашель, а вдыхание больших его количеств может привести к смерти от удушья, так как этот элемент, вдыхаемый вместе с воздухом, даже в малых количествах разъедает слизистую оболочку легких (она становится проницаемой для воды, и плазма крови проникает через нее в альвеолы, в результате чего наступает отек легких). Поэтому предельно допустимая концентрация хлора в воздухе — 0,001 мг/л.

В организме человека содержится 10^{-2} % (масс.) хлора. Преимущественно он сосредоточен во внеклеточной жидкости, участвует в образовании соляной кислоты, которая составляет 0,4 — 0,5% желудочного сока и ускоряет гидролиз белков, а также обеспечивает высокую активность протеолитических ферментов и обладает бактерицидными свойствами. В организме человека содержится примерно 0,25% аниона хлора. Он необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности, так как создает благоприятную среду для действия протеолитических ферментов желудочного сока, влияет на электропроводность клеточных мембран, принимает участие в образовании буферной системы крови, водно-солевом обмене. Содержание соляной кислоты в желудочном соке отклоняется от нормы при различных заболеваниях, поэтому с диагностической целью следует определять ее количество в желудочном соке.

В природе **бром** встречается в основном в виде бромидов щелочных и щелочноземельных элементов вместе с соединениями хлора, но в меньших количествах. Кроме того, он содержится в морских, грунтовых и подземных водах. Это активный металлоид, при комнатной температуре подвижная темно-бурая жидкость легко испаряясь, образует красно-бурые пары с резким удушливым запахом, которые вызывают сильные ожоги кожи и раздражают слизистую глаза, слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание его паров опасно. Органические соединения брома (бромацетон, бромбензил-цианид), вызывающие сильное слезотечение (лакриматоры), применяются как отравляющие вещества раздражающего действия.

Бром обнаруживается во многих органах, но наиболее активное действие его проявляется в гипофизе.

В организм бром попадает с пищей (7,5 мг в сутки) и концентрируется в основном в мягких тканях и крови. В организме чело-

века содержится 10^{-4} % (масс.) брома. Он принимает участие в биосинтезе половых гормонов и регулировании функции половых желез. Основная положительная функция брома в живом организме состоит в том, что бром, усиливая процессы торможения, оказывает целительное действие на центральную нервную систему. Поэтому в медицине находят применение многие соли и органические соединения брома (карбромал, бромизовал, бромурал, бромитал, бромкамфора), оказывающие успокаивающее и снотворное действие.

В природе йод встречается в виде йодидов натрия и кальция. До 0,3% йода содержится в виде примеси йодатов в чилийской селитре. Кроме того, йод концентрируется в различных морских организмах. Его получают из буровых вод и морских водорослей. Он имеет один природный изотоп ^{127}I . Йод — твердое вещество со слабым металлическим блеском. При нагревании возгоняется без плавления, образуя фиолетовый пар. При охлаждении пары йода кристаллизуются, минуя жидкое состояние. Он отличается слабой растворимостью. В полевых условиях йодом пользуются для обеззараживания воды. Растворимость его в воде составляет всего 0,3 г/л, поэтому для получения йодной воды обычно в воде растворяют небольшое количество *KI*.

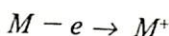
В организме человека содержится 10^{-6} % (масс.) йода. Он играет важную роль в регулировании обмена веществ. В организме йод главным образом накапливается в щитовидной железе (15 мг из общего количества 25 мг). Йодом богаты лук и морская рыба. Он является обязательным компонентом тироксина и трийодтиронина — гормонов, вырабатываемых щитовидной железой. Избыточное длительное поступление йода в организм сначала тормозит функцию щитовидной железы, и она резко сокращает продукцию гормонов, затем активность ее чрезмерно возрастает, что может привести к развитию тиреотоксикоза. Обычно этим заболеванием страдает население тех местностей, в которых воздух, вода и пища содержат мало йода.

Молекулярный йод оказывает противомикробное действие, его растворы используются для обработки ран, подготовки операционного поля и т. д. Всасываясь, он активно влияет на обмен веществ (в частности липидный и белковый), усиливает процесс диссимиляции, влияет на функцию щитовидной железы, участвуя в синтезе тироксина. Суточная потребность организма в йоде составляет около 200 — 220 мкг.

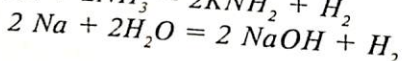
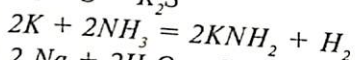
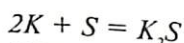
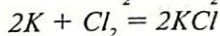
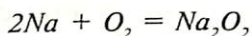
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОГЕННЫХ S-ЭЛЕМЕНТОВ

s-элементы I группы и свойства их соединений

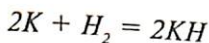
S-элементы I группы — **натрий, калий**, называют щелочными металлами. На внешнем электронном слое атомы щелочных металлов имеют по одному электрону — ns^1 . По сравнению с другими элементами они имеют наибольшие радиусы атомов и ионов и наименьшее значение энергии ионизации. Это химически активные металлы, очень сильные восстановители, проявляют только положительную степень окисления +1:



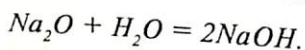
Их химическая активность растет от натрия к калию. Они очень реакционноспособны по отношению к электроотрицательным элементам, многим сложным веществам:



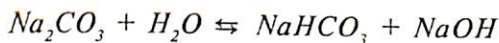
С неметаллами они образуют ионные соединения: $NaCl$, $NaBr$, Na_2S и др. С водородом легко образуют гидриды:



Оксиды щелочных металлов — реакционноспособные вещества, которые энергично взаимодействуют с водой и образуют растворимые в воде гидроксиды — щелочи:

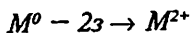


Соли этих металлов практически известны для всех кислот. Как правило, это соединения с преобладанием ионного типа связи, многие из них растворимы в воде. Соли, образованные слабыми кислотами, в воде гидролизуются, создавая щелочную среду:



Кальций и магний относятся к биогенным s-элементам II группы. Магний типический элемент, кальций — щелочноземельный. На внешнем электронном слое у атомов имеется 2 электрона — ns^2 . Они имеют ярко выраженные металлические свойства, уступая в активности только щелочным металлам. Являются сильными вос-

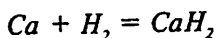
становителями, проявляя только положительную степень окисления +2:



Кальций, в отличие от магния, характеризуется относительно большим атомным радиусом и низким значением энергии ионизации. На воздухе он быстро окисляется, взаимодействует со многими электроотрицательными элементами:



Кальций непосредственно взаимодействует с водородом:



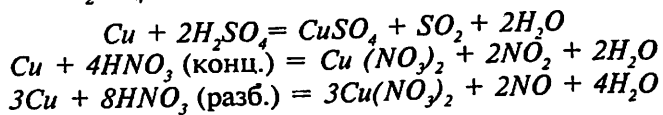
Сила оснований увеличивается в ряду: $Mg(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2$. В этом ряду возрастает растворимость в воде этих гидроксидов. Напротив, если большинство солей магния растворимы в воде, то у кальция растворимы кислые соли, хлориды, нитраты, а большинство солей трудно растворимы.

Магний, в отличие от кальция, образует комплексное соединение: $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

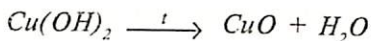
Химические свойства d-элементов

К d-элементам I группы относится медь. Электронная конфигурация ее атома $3d^{10}4s^1$. Ее химическая активность невелика. Медь является слабым восстановителем и окисляется с трудом. В образовании связи у атома этого элемента участвуют электроны как внешнего, так и предвнешнего уровня. Для меди характерны степени окисления +2, +1.

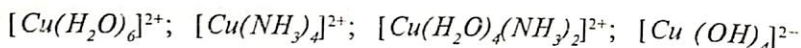
При обычной температуре галогены и кислород на нее не действуют. С водородом, азотом, углеродом она непосредственно не взаимодействует. Кислоты, не обладающие окислительными свойствами, не растворяют ее. Хорошо взаимодействует с ней концентрированная H_2SO_4 , концентрированная и разбавленная HNO_3 :



Оксиды и гидроксиды меди — весьма непрочные соединения, нерастворимы в воде. При нагревании гидроксид меди разлагается:



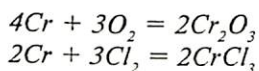
Медь является прекрасным комплексообразователем, образуя катионные и анионные комплексные соединения с координационным числом 4 и 6:



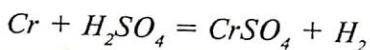
Хорошо растворимы соли меди: хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты.

Хром относится к d-элементам VI группы. Электронная конфигурация его атома $3d^5 4s^1$. Хром проявляет переменную степень окисления +2, +3, +6. При образовании связи участвуют электроны внешнего и предвнешнего уровня.

Это твердый металл. При нагревании взаимодействует со многими неметаллами:

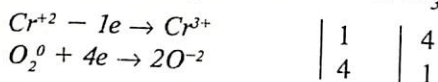


При взаимодействии с разбавленной серной кислотой вытесняет водород:

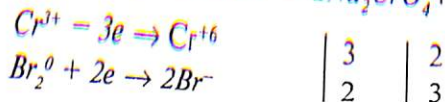
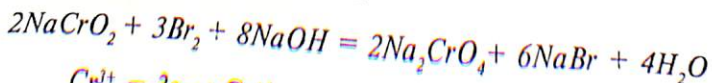


Химические свойства хрома определяются его степенью окисления.

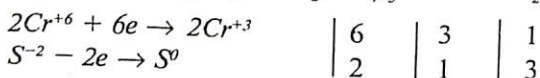
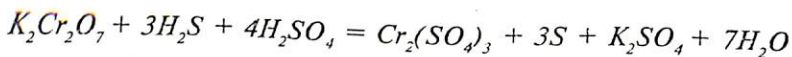
Cr^{2+} — сильный восстановитель.



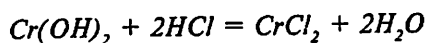
Cr^{3+} — слабый восстановитель:



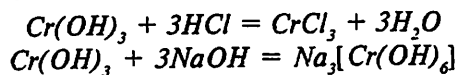
Cr^{6+} — сильный окислитель:



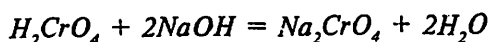
CrO , $Cr(OH)_2$ — проявляет основные свойства:



Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$ — проявляет амфотерные свойства:

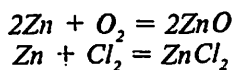


CrO_3 , H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$ — проявляют кислотные свойства:

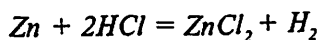


Цинк относится к d -элементам II группы. Электронная конфигурация его атома $3d^{10}4s^2$. Он является последним d -элементом в периоде, имеет завершённую d^{10} конфигурацию предвнешнего слоя. Этим он отличается от остальных d -элементов и проявляет определенное сходство с p -элементами больших периодов. Он проявляет положительную степень окисления M^{2+} .

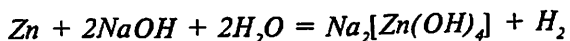
Цинк — тяжелый металл, восстановитель. На воздухе устойчив из-за наличия на поверхности оксидной пленки. При нагревании легко взаимодействует со многими неметаллами:



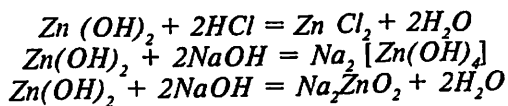
В электрохимическом ряду напряжений цинк расположен до водорода, поэтому вытесняет его из кислот:



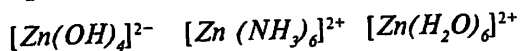
Цинк при нагревании растворяется в растворах щелочей:



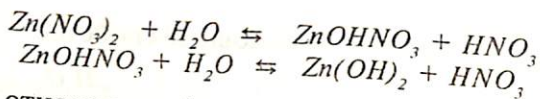
Образует оксиды и гидроксиды. Оксиды и гидроксиды цинка проявляют амфотерные свойства:



Цинк образует комплексные соединения катионного и анионного типа с координационным числом 4 и 6:

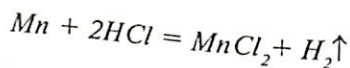
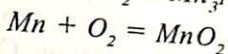
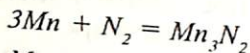


Большинство солей цинка в воде малорастворимы. Растворимыми являются хлориды, нитраты, сульфаты. Все соли в водном растворе подвергаются гидролизу и имеют кислую среду:



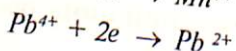
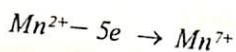
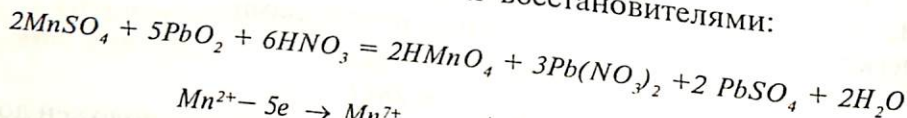
Марганец относится к d-элементам VII группы. Электронная конфигурация его атома $3d^5 4s^2$. Этот элемент проявляет переменную степень окисления. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. В образовании связи участвуют электроны и внешнего, и предвнешнего уровней.

Как металл марганец довольно активен. При нагревании легко взаимодействует со многими неметаллами, разбавленными кислотами, выделяя водород:



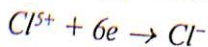
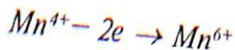
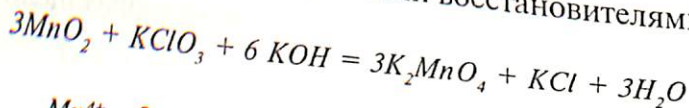
Химические свойства соединений марганца зависят от степени его окисления.

Так, соединения Mn^{2+} являются восстановителями:



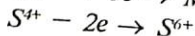
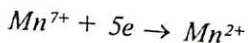
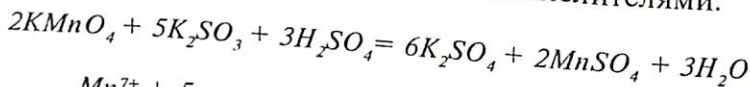
$$\begin{array}{c|c} 5 & 2 \\ \hline 2 & 5 \end{array}$$

Соединения Mn^{4+} являются слабыми восстановителями:



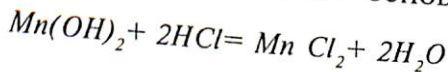
$$\begin{array}{c|c|c} 2 & 1 & 3 \\ \hline 6 & 3 & 1 \end{array}$$

Соединения Mn^{7+} являются сильными окислителями:

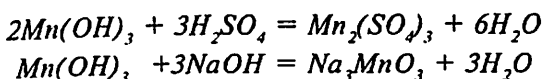


$$\begin{array}{c|c} 1 & 2 \\ \hline 2 & 1 \end{array}$$

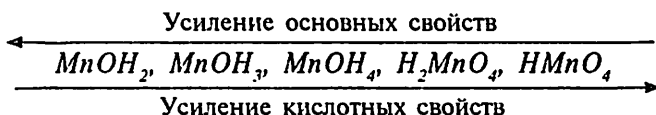
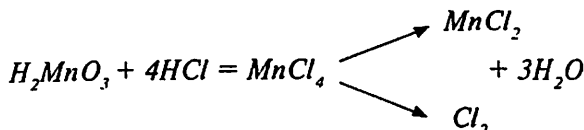
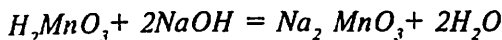
Соединения MnO , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ проявляют основные свойства:



Соединения Mn_2O_3 , $Mn(OH)_3$ проявляют амфотерные свойства с преобладанием основного характера:



Соединения MnO_2 , H_2MnO_3 проявляют амфотерные свойства с преобладанием кислотного характера:



С увеличением степени окисления марганца усиливаются кислотные свойства и ослабевают основные.

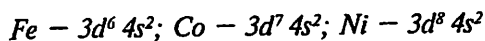
Марганец образует во всех валентных состояниях многочисленные комплексные соединения катионного и анионного типов. Для него типичны координационные числа 6 и 4: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(OH)_4]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[MnF_6]^{4-}$, $[MnF_6]^{2-}$ и др.

Известны нейтральные комплексы — карбонилы — $[Mn_2(CO)_{10}]$.

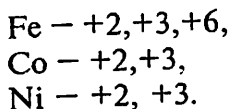
Хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты марганца, манганаты, перманганаты щелочных металлов легко растворимы в воде, а гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты и другие — не растворимы.

Соли Mn^{2+} в водных растворах гидролизуются, перманганаты щелочных металлов гидролизу не подвергаются.

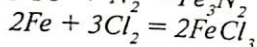
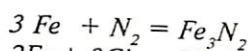
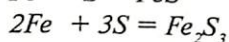
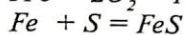
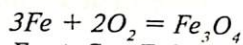
Железо, кобальт, никель относятся к *d*-элементам семейства железа. Электронная конфигурация их атомов:



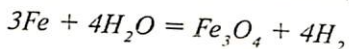
Эти элементы проявляют степень окисления:



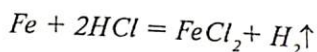
Все элементы имеют незавершенный $3d$ - подуровень. Таким образом, в образовании связи участвуют $4s$ и $3d$ - подуровни. Это типичные металлы, средней активности, в отличие от многих притягиваются магнитом. В обычных условиях они заметно не реагируют с неметаллами, но при нагревании химически активны:



Железо при высокой температуре взаимодействует с водой:



Оно легко вытесняет водород из разбавленных растворов кислот. Кобальт, никель, как менее активные, реагируют с кислотами медленно:

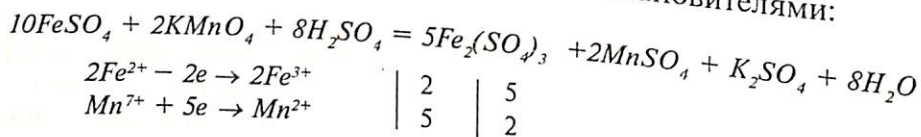


С концентрированной серной кислотой железо не взаимодействует.

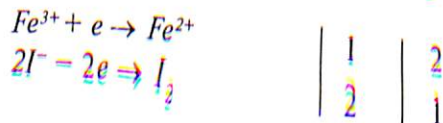
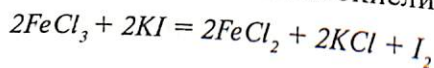
Химическая активность падает в ряду $Fe - Co - Ni$.

Химические свойства соединений железа зависят от степени окисления элементов:

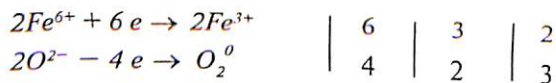
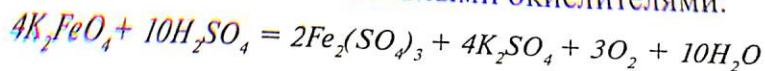
Соединения Fe^{2+} являются сильными восстановителями:



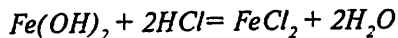
Соединения Fe^{3+} являются окислителями:



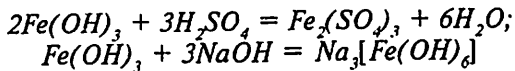
Соединения Fe^{6+} являются сильными окислителями:



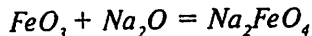
Для соединений FeO , $Fe(OH)_2$ характерны основные свойства:



Соединения Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ имеют амфотерные свойства с преобладанием основных свойств:



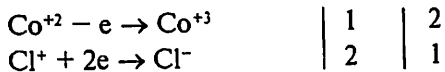
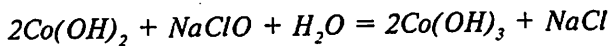
Соединения FeO_3 , (H_2FeO_4) проявляют кислотные свойства:



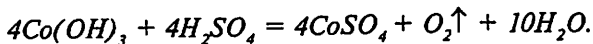
Соединения Co^{2+} являются менее сильными восстановителями, чем соединения Fe^{2+} , $Fe(OH)_2$. Это объясняется тем, что $Fe(OH)_2$ легко окисляется кислородом воздуха, $Co(OH)_2$ — постепенно, $Ni(OH)_2$ — не окисляется.

Соединения Co^{3+} менее устойчивы, но более сильные окислители, чем Fe^{3+} :

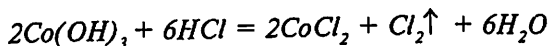
В присутствии сильных окислителей, например гипохлорида натрия, восстановительные свойства Co^{2+} усиливаются:



При действии на гидроксид кобальта (III) кислородсодержащих кислот соли кобальта (III) не образуется, а выделяется кислород и получаются соли кобальта (II).



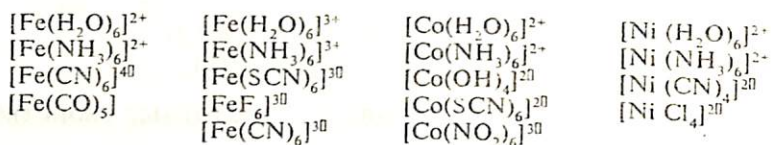
Из соляной кислоты гидроксид кобальта (III) выделяет хлор:



В отличие от железа никель с оксидом углерода образует летучий карбонил никеля $Ni(CO)_4$, разлагающийся при нагревании с выделением никеля. Никель образует оксид никеля (II) или закись никеля (II) NiO , оксид никеля (III) Ni_2O_3 и соответствующие им основания; однако известен только один ряд солей никеля, в которых он находится в степени окисления +2.

Соли никеля большей частью имеют зеленый цвет.

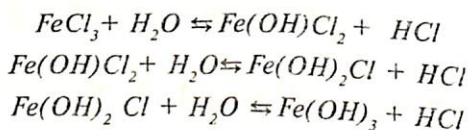
Подобно большинству переходных металлов, эти элементы являются прекрасными комплексообразователями. Комплексные соединения образуются как с неорганическими, так и с органическими лигандами, как катионного, так и анионного типа, как правило, с координационным числом 6 и 4.



Многие комплексные соединения железа, кобальта, никеля и хрома имеют характерную окраску, что дает возможность использовать их в качественном анализе для обнаружения этих ионов.

Характерным свойством железа является способность образовывать комплексы с CO , имеющие структуру тригональной бипирамиды с атомом железа в центре: $\text{Fe} + 5\text{CO} = [\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

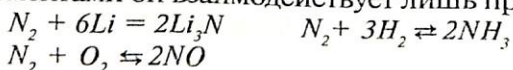
Растворимыми солями железа, кобальта, никеля являются хлориды, сульфаты, нитраты; нерастворимыми — гидроксиды, сульфиды, фосфаты, карбонаты, основные соли и другие. Гидролизу наиболее подвергаются соли железа /III/:



Химические свойства р-элементов

К р-элементам V группы относятся **азот, фосфор**. Электронная конфигурация их атомов ns^2np^3 . Азот и фосфор — типичные неметаллы. Наиболее устойчивой степенью окисления элементов являются $-3, +3$ и $+5$; азот может образовывать соединения и с другими степенями окисления.

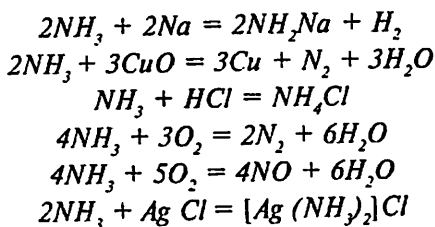
Азот — газ, фосфор — твердое вещество. Электронная конфигурация атома азота $2s^22p^3$. Его молекула состоит из двух атомов, соединенных **тройной связью**: одной σ и двумя π связями, что делает молекулу азота весьма прочной. Поэтому при комнатной температуре азот взаимодействует только с литием, а со всеми остальными элементами он взаимодействует лишь при высоких температурах:



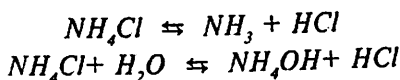
Важным соединением азота является аммиак. Аммиак — NH_3 — газ с характерным запахом, присоединяя H^+ , превращается в катион аммония — NH_4^+ .

Водный раствор аммиака — NH_4OH .

Аммиак взаимодействует с металлами, оксидами металлов, с кислотами, является восстановителем:

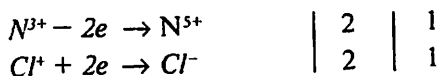
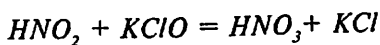
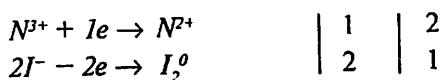
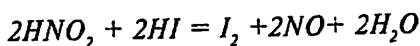


Соли аммония являются хорошо растворимыми в воде, гидролизуются, реакционноспособны, легко разлагаются:

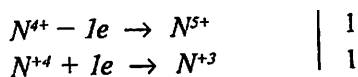
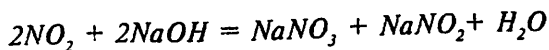


Азот образует несколько соединений с кислородом. Известно пять оксидов азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

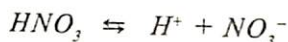
N_2O_3 является ангидридом азотистой кислоты. N_2O_3 и HNO_2 являются и окислителями и восстановителями:



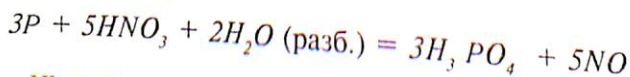
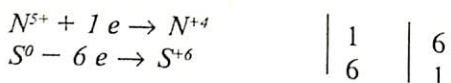
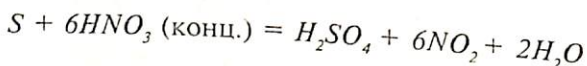
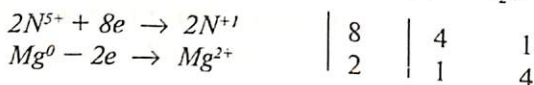
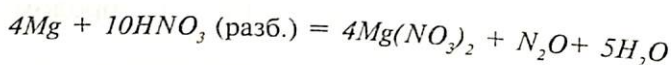
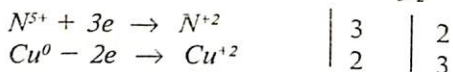
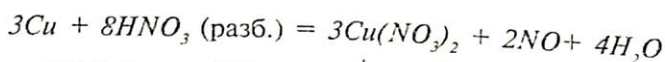
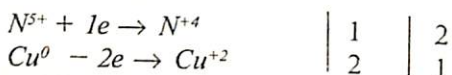
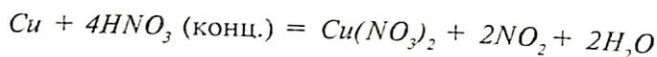
Азотистая кислота неустойчива: $2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$
 NO_2 , N_2O_3 — кислотные оксиды, окислители и восстановители:



N_2O_5 — кислотный оксид, образующий с водой азотную кислоту — HNO_3 . Азотная кислота — сильная кислота, окислитель, полностью диссоциирует на ионы:



Азотная кислота, являясь сильным окислителем, в зависимости от концентрации HNO_3 и природы восстановителя, может восстанавливаться до различных соединений: NH_3 , N_2 , NO , N_2O_3 , NO_2 . HNO_3 окисляет и металлы, и неметаллы:



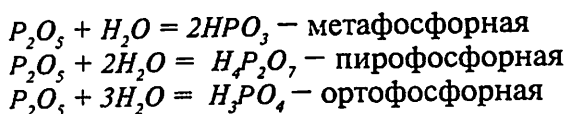
Соли азотной кислоты — нитраты, азотистой — нитриты. Большинство нитритов в воде растворимы и сильно гидролизуются. Нитраты также растворимы в воде и являются окислителями.

Фосфор является аналогом азота. Его электронная формула $3s^2 3p^3$. Однако неметаллические свойства у фосфора выражены слабее, чем у азота. Поэтому для фосфора реже встречается степень окисления -3 , чаще $+5$.

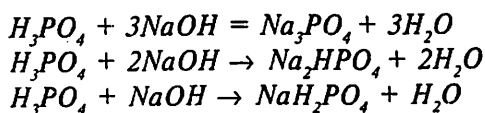
Фосфор соединяется с неметаллами и металлами:



Оксиды фосфора P_2O_3 и P_2O_5 — кислотные оксиды, им соответствуют фосфористая H_3PO_3 и фосфорная кислоты. P_2O_5 может образовывать 3 типа кислот:

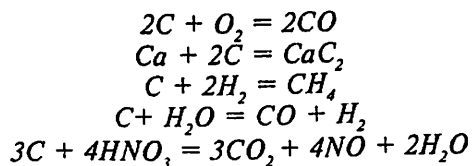


Наиболее важна ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Она является твердым веществом, кислота средней силы, трехосновная, образует множество солей, как средних, так и кислых.

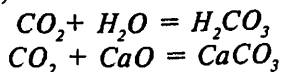


Углерод относится к р-элементам IV группы. Электронная конфигурация его атома $2s^2 2p^2$. Наиболее характерная его степень окисления +2, +4, -4. Углерод — типичный неметалл. Он обладает уникальным электронным строением атома: число его валентных электронов в атоме равно числу валентных орбиталей, что дает возможность осуществления ковалентных связей со многими элементами, а также образования практически бесконечных цепей с различным числом связей. Углерод — основа органического мира (это его свойство рассматривает наука — биоорганическая химия).

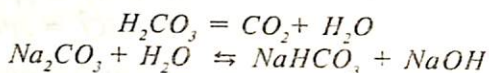
Углерод весьма инертный элемент, его химическая активность усиливается с повышением температуры. Он реагирует с металлами, неметаллами, с некоторыми соединениями, являясь восстановителем:



Диоксид CO_2 — газ, кислотный оксид:

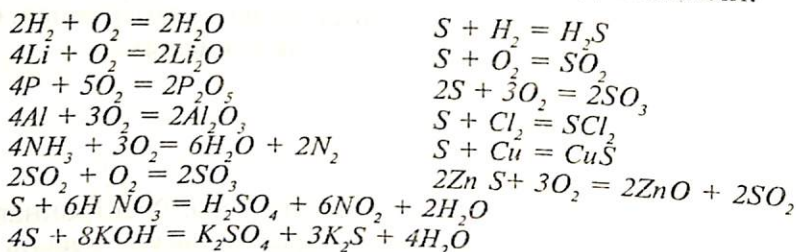


H_2CO_3 — слабая двухосновная, неустойчивая кислота, соли ее гидролизуются:

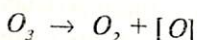


Кислород и сера являются р-элементами VI группы. Электронная конфигурация их атомов ns^2np^4 . Степень окисления кислорода -2 , сера проявляет степень окисления $-2, +4, +6$. Кислород и сера типичные неметаллы.

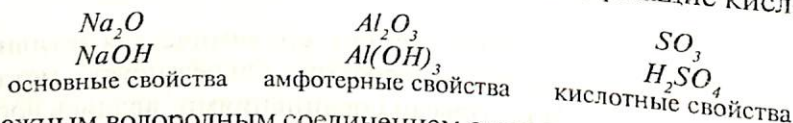
Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона; сера менее активный неметалл, также взаимодействует со многими элементами и соединениями:



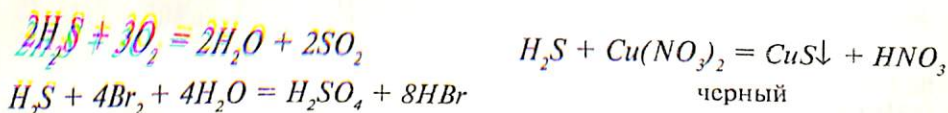
Кислород — сильный окислитель, его аллотропическим изменением является озон — O_3 , который проявляет еще большую окислительную способность за счет атомарного кислорода:



Кислород образует многочисленные основные, амфотерные, кислотные оксиды и гидроксиды, кислородсодержащие кислоты:

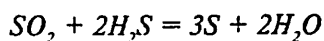
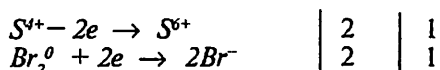
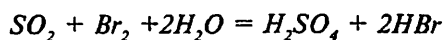


Важным водородным соединением серы является сероводород. Это газ с характерным запахом, является восстановителем, при растворении в воде образует слабую двухосновную кислоту H_2S большинство солей которой нерастворимы в воде, многие соли имеют окраску:



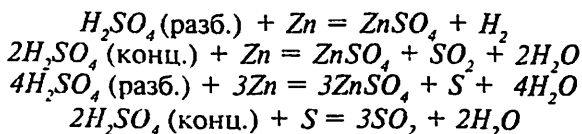
Сера образует оксиды SO_2 и SO_3 и соответствующие им кислоты — H_2SO_3 и H_2SO_4 .

SO_2 , H_2SO_3 имеют двойственный окислительно-восстановительный характер:



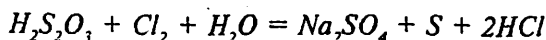
H_2SO_3 — неустойчивая кислота: $H_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2 \uparrow$

Серная кислота — H_2SO_4 — окислитель, свойства ее зависят от концентрации. Взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами, ей присущи все свойства кислот:



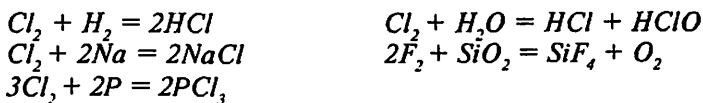
H_2SO_4 образует множество растворимых и нерастворимых солей.

Сера образует также тиосерную кислоту $H_2S_2O_3$, в которой один атом серы имеет степень окисления -2 , другой $+6$. Тиосерная кислота неустойчива:

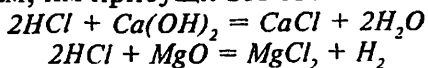


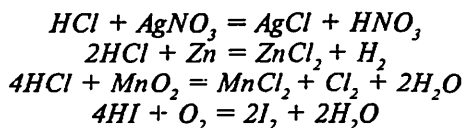
Фтор, хлор, бром, йод относятся к p -элементам VII группы. Электронная структура их атомов ns^2np^5 . Они проявляют степени окисления: $-1, +1, +3, +5, +7$.

Все галогены — типичные неметаллы. В подгруппе галогенов сверху вниз увеличиваются окислительные свойства. Галогены являются очень активными неметаллами, взаимодействуют со многими простыми и сложными соединениями:

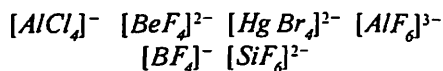


Все галогеноводородные кислоты, кроме HF , относятся к сильным кислотам, им присущи все свойства кислот:



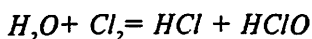


Почти все металлы образуют галогениды, которые находят широкое применение. Анионы галогенидов являются и прекрасными лигандами:

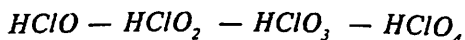


Галогены образуют ряд кислородных соединений, которые неустойчивы.

Их получают взаимодействием галогенов с водой и другими соединениями:



Известны следующие кислородные кислоты хлора:



В этом ряду окислительные свойства ослабевают с увеличением степени окисления хлора, сила же кислот возрастает.

Самый сильный окислитель — HClO

Самая сильная кислота — HClO₄

Применение соединений биогенных элементов в медицине

Li_2CO_3	Карбонат лития	Используется в психиатрической практике
$\text{NaCl} - 0,85\%$ (масс.) раствор	Физиологический раствор	Применяют для внутривенных вливаний при больших кровопотерях
$\text{NaCl} 3\%, 5\%$ (масс.) раствор	Хлорид натрия	Применяют в хирургической практике
NaHCO_3	Гидрокарбонат лития	Применяется для нейтрализации повышенной кислотности желудочного сока
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сульфат натрия	Применяется в качестве слабительного средства

$NaBr, KBr$	Бромиды калия и натрия	Успокоительные средства
NaI, KI	Йодиды калия и натрия	Применяются при заболеваниях щитовидной железы
KCl	Хлорид калия	Применяется при аритмии сердца
CH_3COOK	Ацетат калия	Мочегонное средство
MgO	Оксид магния	Обладает адсорбционным, антацидным действием, применяется при заболевании желудочно-кишечного тракта
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат магния (магnezия)	Применяется при гипертонии, атеросклерозе, хронической коронарной недостаточности, при кожных заболеваниях
$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$	Тиосульфат магния	Применяется при гипертонии, атеросклерозе, хронической коронарной недостаточности
$3MgSiO_3 \cdot Mg(HSiO_3)_2$	Силикат и гидросиликат магния	Применяется для лечения кожных заболеваний
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Хлорид кальция	Применяется при аллергических кожных заболеваниях, нефрите, кровотечениях
$CaCO_3$	Карбонат кальция	Применяется при повышенной кислотности желудочного сока

$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$	Сульфат кальция	Гипсовые повязки
$KMnO_4$	Перманганат калия	Антисептическое средство
Na_2CrO_4	Хромат натрия	Меченный радиоактивным изотопом Cr используется для диагностических целей в онкологии.
Коамид	Координационное соединение кобальта с амидом никотиновой кислоты	Является с стимулятором кроветворения
Витамин B_{12}		Применяется при лечении злокачественного малокровия
Кобавит	Координационное соединение кобальта с витамином И	Применяется при лечении гепатита, а также увеличивает иммунные свойства организма
Железо восстановленное		Применяется при лечении железодефицитной анемии
Железо глицерофосфат		При той же патологии
Железо лактат		При той же патологии
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат железа II	При той же патологии
Феррамид		При той же патологии
Ферроцерон		При той же патологии
Ферковен		При той же патологии
Гемостимулин		При той же патологии
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Хлорид железа III	Применяется для остановки кровотечений

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат цинка	Применяется для лечения конъюнктивита, наружно
ZnO	Оксид цинка	Применяется для лечения кожных заболеваний, наружно
$HgCl_2$	Сулема	Применяется для лечения кожных заболеваний
$Hg(CN)_2; HgO$		Дезинфицирующее средство
HgO	Оксид ртути	Применяется для лечения кожных заболеваний
$HgNH_2Cl$		Применяется для лечения кожных заболеваний
Hg_2Cl_2	Каломель	Применяется для лечения роговицы (в настоящее время внутрь не применяется)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Медный купорос	Применяется для лечения конъюнктивитов
$CuCl_2 \cdot 2B_6$		Применяется для лечения туберкулеза, гепатита, витилиго
Цитрат меди		Применяется для лечения туберкулеза, гепатита, витилиго
$AgNO_3$	Ляпис	Обладает противовоспалительным, прижигающим, антисептическим и бактерицидным действием, применяется наружно
$(Au-S-CH_2-CHOH-CH_2SO_3)_2Ca$	Кризанол	Применяется для лечения туберкулеза, проказы, волчанки
NH_4Cl	Хлорид аммония	Обладает диуретическим действием

Основы качественного анализа

Аналитическая химия — это наука, разрабатывающая теоретические основы и методы химического анализа. Задачей курса аналитической химии является установление химического состава вещества или его смесей. Как правило, сначала устанавливают качественный состав вещества, т.е. определяют, из каких атомов, групп атомов, катионов и анионов состоит данное вещество, а затем устанавливают количественный состав, т.е. определяют в каком количественном соотношении находятся компоненты в данном веществе.

Основной задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества.

Качественный анализ имеет огромное значение в медицинской практике для анализа биологических объектов, а также лекарственных препаратов.

В качественном анализе для определения качественного состава вещества применяют различные методы: химические, физические и физико-химические. Эти методы постоянно развиваются и совершенствуются.

Химические методы основаны на использовании химических реакций, характерных для определяемого элемента или его соединения с различными веществами, которые в этом случае называются *реактивами* (реагентами) на определяемый элемент или соединение, а протекающие химические реакции — *аналитическими реакциями*. При этом в качестве реагентов применяют вещества, при взаимодействии которых с анализируемым веществом происходит какое-либо легко наблюдаемое изменение: образуется осадок, выделяется газ, изменяется окраска раствора, появляется характерный запах и т.п.

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо параметра системы, являющегося функцией состава.

Физико-химические методы качественного анализа основаны на наблюдении какого-либо физического свойства, характерного для открываемого элемента или его соединения, например спектров излучения или поглощения (спектральный анализ), формы и цвета кристаллов (кристаллохимический анализ), характера свечения, вызываемого действием ультрафиолетовых лучей (*люминесцентный анализ*), температуры плавления (термический анализ), способности адсорбироваться на различного рода поглотителях (хроматографический адсорбционный анализ) и т.п.

В данном руководстве рассматриваются в основном химические методы анализа.

Анализ исследуемого вещества можно проводить “мокрым” или “сухим” путем. В первом случае анализируемое вещество растворяют в воде или в каком-либо растворителе, после чего на полученный раствор действуют соответствующими реактивами. Во втором случае анализу подвергают сухие вещества. При этом определение состава вещества обычно основано на его способности окрашивать бесцветное пламя горелки в характерный цвет или давать окрашенные “перлы” при сплавлении с бурой или однозамещенным фосфатом натрия в ушке платиновой проволоки и т.п.

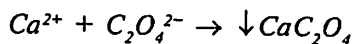
В зависимости от количества анализируемого вещества различают:

1. Макроанализ. Для анализа берется от 0,1 до 1г сухого вещества.
2. Полумикроанализ. Количество анализируемого вещества приблизительно в 20—30 раз меньше, чем при макроанализе.
3. Микроанализ. Количество анализируемого вещества приблизительно в 100 раз меньше, чем при макроанализе.
4. Ультрамикроанализ. Количество анализируемого вещества приблизительно в 1000 раз меньше, чем при макроанализе.

Качественный анализ неорганических веществ в большинстве случаев сводится к анализу “мокрым” путем, т.е. водных растворов электролитов, где последние находятся в диссоциированном состоянии в виде ионов.

Реакции, применяемые в качественном анализе, должны быть чувствительными и протекать быстро и полно. Их важным условием является: среда, температура, концентрация обнаруживаемого иона в растворе и др.

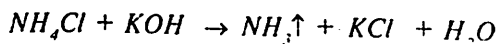
Для качественного обнаружения ионов применяют реакции, при которых образуется осадок, имеющий определенную окраску, растворимость, или изменяется окраска раствора, выделяется газ с известными свойствами и т.д. Такие реакции и применяемые при этом реактивы называются *характерными* для данного иона. Например, ионы кальция можно обнаружить по образованию белого кристаллического осадка с оксалат ионами:



Характерным реактивом данные ионы могут быть обнаружены только при отсутствии в растворе других ионов, также реагирующих с этим реактивом.

Большое значение имеет специфичность реакции. *Специфической* называется реакция, которая позволяет обнаруживать ионы в

присутствии других ионов. Реактивы, вызывающие эти реакции, также называются *специфическими*. Например, специфическим реактивом на ион аммония является щелочь, при действии которой на аммонийные соли выделяется аммиак, определяемый по запаху и посинению лакмусовой бумаги:



Этой реакцией ионы аммония могут быть обнаружены в присутствии других ионов.

Реакции, при помощи которых из смеси ионов может быть выделена их группа, называются *групповыми реакциями*, а реактивы, вызывающие такие реакции — *групповыми реактивами*. Например, групповым реактивом на группу ионов: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} является сероводород, образующий со всеми ионами этой группы осадки сульфидов, нерастворимые в разбавленных кислотах.

Открытие ионов, находящихся в смеси с другими ионами, проводится также дробным методом анализа или по систематическому ходу анализа.

Обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности, называется *дробным анализом*.

В систематическом ходе анализа катионы разделяют на аналитические группы путем последовательного применения групповых реактивов. Если в пределах одной группы ионы мешают открытию друг друга, то их отделяют с помощью соответствующих реакций и затем открывают каждый вид ионов характерными реакциями.

Таким образом, при систематическом анализе наряду с реакциями обнаружения отдельных ионов, приходится прибегать также к реакции отделения их друг от друга.

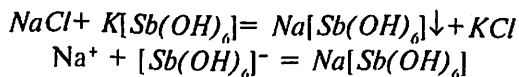
Реакции, дающие сходный эффект лишь с ограниченным числом ионов, называются *избирательными* или *селективными*.

ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТНЫХ КАЧЕСТВЕННЫХ РЕАКЦИЙ КАТИОНОВ БИОГЕННЫХ S - ЭЛЕМЕНТОВ

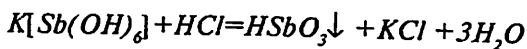
Реакции ионов натрия — Na^+

Реактив — гексагидроксостибат /V/ калия — $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Гексагидроксостибат /V/ калия — $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ — в нейтральной или слабо-щелочной среде образует с солями натрия белый кристаллический осадок — $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:

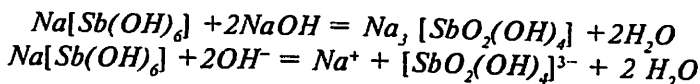


Образование осадка ускоряется охлаждением раствора, перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки. Исследуемый раствор не должен быть кислым, так как в присутствии кислот выпадает белый осадок метасурьмяной кислоты:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Na[Sb(OH)_6]$

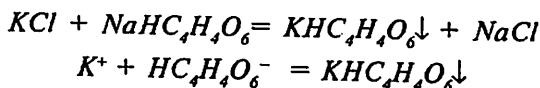
1. Осадок растворяется в воде при нагревании.
2. Осадок растворяется в растворах едких щелочей.



Реакции ионов калия — K^+

Реактив — гидротартрат натрия — $NaHC_4H_4O_6$.

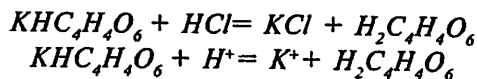
Гидротартрат натрия — $NaHC_4H_4O_6$ — в нейтральной среде образует с солями калия белый мелкокристаллический осадок:



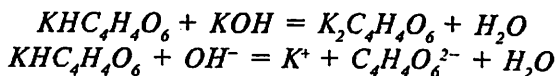
Образование осадка ускоряется охлаждением, перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $KHC_4H_4O_6$

1. Осадок растворяется в воде при нагревании.
2. Осадок растворяется в растворах сильных кислот.

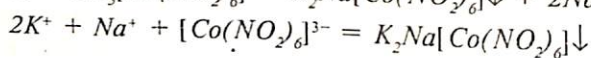
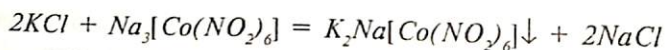


3. Осадок растворяется в растворах едких щелочей:



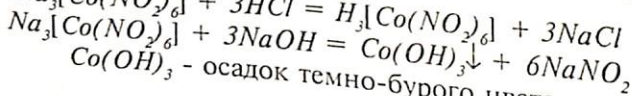
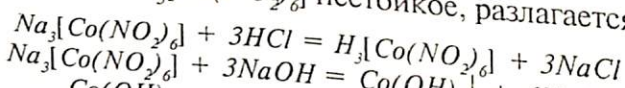
Реактив — гексанитрокобальт /III/ натрия — $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Гексанитрокобальт /III/ натрия — $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в слабокислой и нейтральной среде образует с солями калия желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.



Образование осадка ускоряется при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки и при стоянии.

Реакцию следует проводить в нейтральной или слабокислой среде, так как в щелочной и сильнокислой среде реактив разлагается. Соединение $H_3[Co(NO_2)_6]$ нестойкое, разлагается:

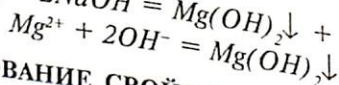
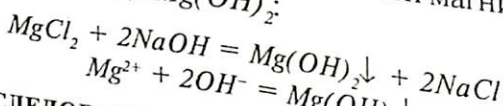


$Co(OH)_3$ - осадок темно-бурого цвета.

Реакции ионов магния - Mg^{2+}

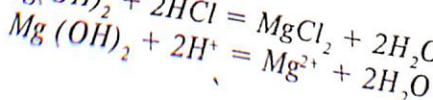
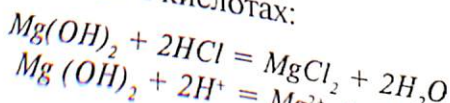
Реактив - гидроксиды натрия, калия - $NaOH$, KOH .

Едкие щелочи выделяют из раствора солей магния белый аморфный осадок гидроксида $Mg(OH)_2$:

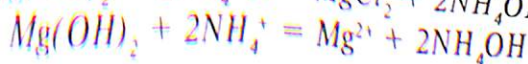
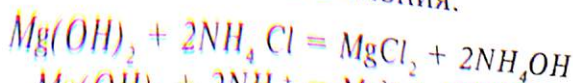


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Mg(OH)_2$

1. Осадок растворяется в кислотах:



2. Осадок растворяется в солях аммония:

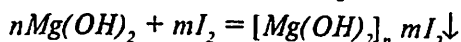
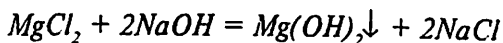


Реакция Петрашеня

Раствор йода (йодная вода) в присутствии щелочи дает с солями магния темно-бурый осадок.

В пробирку помещают 2-3 капли йодной воды, помешивают стеклянной палочкой, смоченной в растворе щелочи до обесцвечивания раствора йода. При прибавлении к полученной смеси капли раствора соли магния образуется темно-бурый осадок.



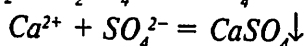
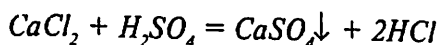


Реакция взаимодействия йода со щелочью обратима, введение в смесь ионов магния смещает равновесие справа налево вследствие образования осадка $Mg(OH)_2$, при этом выделяется молекулярный йод, который адсорбируется на белом осадке $Mg(OH)_2$, давая темно-бурую окраску. Реакцию нельзя проводить в избытке щелочи.

Реакции катионов кальция — Ca^{2+}

Реактив — серная кислота — H_2SO_4 .

Серная кислота — H_2SO_4 — и растворимые ее соли образуют с солями кальция белый кристаллический осадок $CaSO_4$:

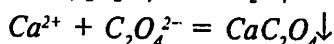
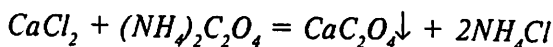


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $CaSO_4$

1. Осадок растворяется в воде при нагревании.
2. Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

Реактив — оксалат аммония — $(NH_4)_2C_2O_4$.

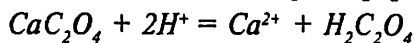
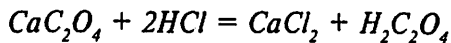
Оксалат аммония — $(NH_4)_2C_2O_4$ — образует с солями кальция мелко-кристаллический белый осадок CaC_2O_4 :



Нагревание способствует более быстрому осаждению осадка.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА CaC_2O_4 .

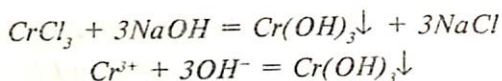
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте, в отличие от BaC_2O_4 и SrC_2O_4 .



Реакции ионов хрома — Cr^{3+}

Реактив — гидроксиды натрия и калия — $NaOH$ и KOH .

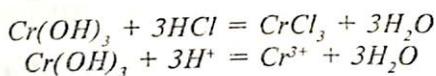
Едкие щелочи при осторожном прибавлении выделяют из растворов солей хрома (III) серо-зеленый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$:



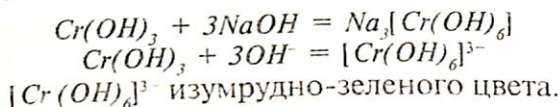
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $\text{Cr}(\text{OH})_3$

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

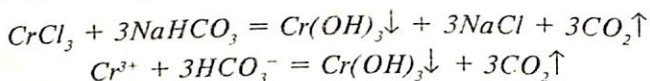


2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей:

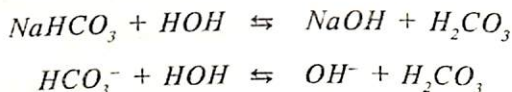


Реактив-гидрокарбонат натрия — NaHCO_3 .

Гидрокарбонат натрия — NaHCO_3 — выделяет из солей хрома зеленый осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



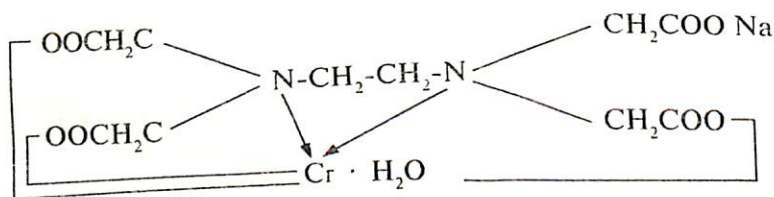
В водных растворах NaHCO_3 подвергается гидролизу:



Поэтому в водном растворе этой соли есть ионы HCO_3^- , OH^- и CO_3^{2-} . Так как $\text{Cr}(\text{OH})_3$ менее растворим, чем $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, то именно это соединение и выпадает в осадок.

Реактив — комплексон III — $\text{Na}[\text{H}_2\text{E}]\text{Na}$.

В слабокислой среде комплексон III образует с катионами хрома при нагревании комплексное соединение фиолетового цвета, очевидно, такого состава:

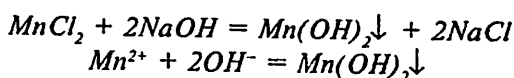


К раствору соли хрома следует добавить по 2–3 капли растворов CH_3COOH и CH_3COONa , для создания необходимой среды, и комплексон III. При нагревании через 2–3 минуты образуется характерная фиолетовая окраска раствора.

Реакции ионов марганца – Mn^{2+}

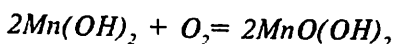
Реактив – гидроксиды натрия и калия – $NaOH$ и KOH .

Едкие щелочи из растворов солей марганца выделяют белый осадок гидроксида марганца: $Mn(OH)_2$:

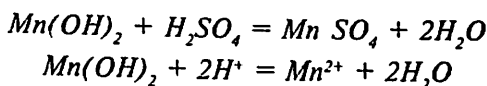


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Mn(OH)_2$

1. На воздухе осадок легко окисляется, переходя из белого в темно-бурый:

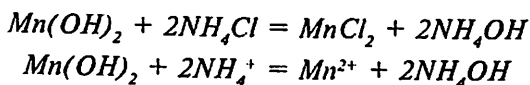


2. Осадок растворяется в кислотах:



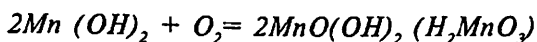
3. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

4. Осадок растворяется в солях аммония:

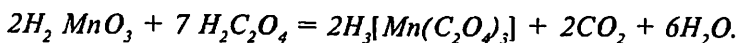


Реактив – щавелевая кислота – $H_2C_2O_4$

Щавелевая кислота – $H_2C_2O_4$ с $Mn(OH)_2$ образует комплексный ион $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ ярко-розового цвета. Методика обнаружения состоит в следующем: к соли марганца добавить 2–3 капли щелочи KOH или $NaOH$, перемешивать содержимое в пробирке стеклянной палочкой до перехода белой окраски осадка в темно-бурю по реакции:



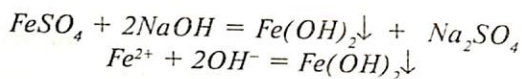
Затем прилить раствор щавелевой кислоты до растворения осадка, при этом раствор окрасится в ярко-розовый цвет:



Реакции ионов железа — Fe^{2+} .

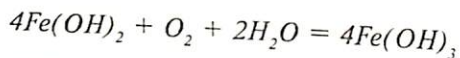
Реактив — гидроксиды натрия, калия — $NaOH$, KOH .

Едкие щелочи при действии на растворы солей Fe^{2+} выделяют белый осадок $Fe(OH)_2$, который на воздухе быстро меняет свой цвет до темно-зеленого и затем красно-бурого:

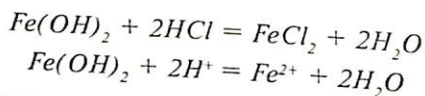


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Fe(OH)_2$

1. На воздухе осадок легко окисляется, переходя в красно-бурый $Fe(OH)_3$:



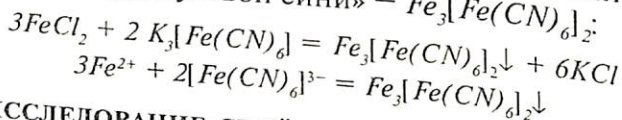
2. Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте:



3. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив — гексацианоферрат /III/ калия — $K_3[Fe(CN)_6]$.

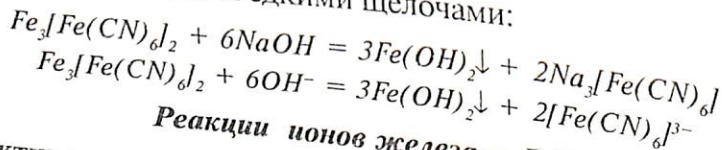
Гексацианоферрат /III/ калия — $K_3[Fe(CN)_6]$ — образует с ионами Fe^{2+} в нейтральной или слабокислой среде темно-синий осадок, так называемой «турнбулевой сини» — $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$

1. Осадок не растворяется в кислотах.

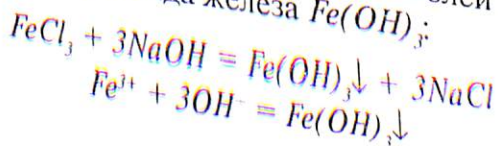
2. Осадок разлагается едкими щелочами:



Реакции ионов железа — Fe^{3+}

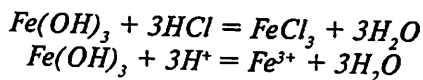
Реактив — гидроксиды натрия, калия — $NaOH$, KOH .

Едкие щелочи при действии на растворы солей Fe^{3+} дают красно-бурый осадок гидроксида железа $Fe(OH)_3$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Fe(OH)_3$

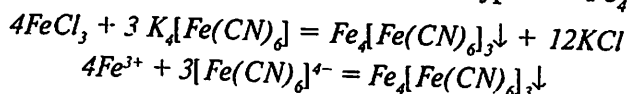
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



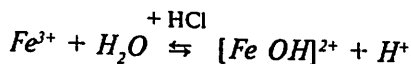
2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив — гексацианоферрат /II/ калия — $K_4[Fe(CN)_6]$.

Гексацианоферрат /II/ калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ — образует с ионами Fe^{3+} темно-синий осадок «берлинской лазури» — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:



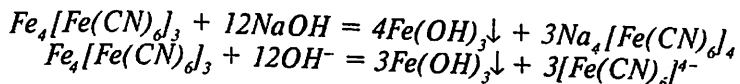
Реакцию следует проводить в умеренно-кислом растворе для подавления гидролиза соли железа:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

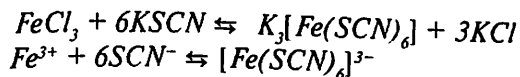
1. Осадок не растворяется в кислотах.

2. Осадок разлагается едкими щелочами:



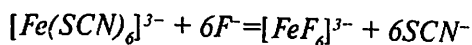
Реактив — тиоцианат аммония или калия — NH_4SCN , $KSCN$.

Тиоцианаты калия и аммония — NH_4SCN , $KSCN$ — в избытке образуют с ионами Fe^{3+} комплекс $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

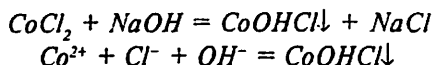
Щавелевая, винная, фосфорная кислоты, а также фториды обесцвечивают раствор вследствие образования более устойчивых комплексных соединений железа:



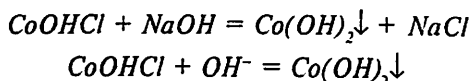
Реакции ионов кобальта — Co^{2+}

Реактив — гидроксиды натрия, калия — $NaOH$, KOH .

Едкие щелочи при осторожном добавлении выделяют из растворов солей Co^{2+} синий осадок основной соли $CoOHCl$:

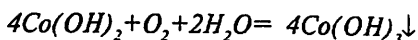


При дальнейшем добавлении щелочи основная соль переходит в гидроксид кобальта розового цвета $Co(OH)_2$:

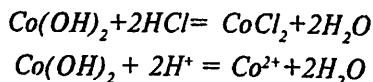


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Co(OH)_2$

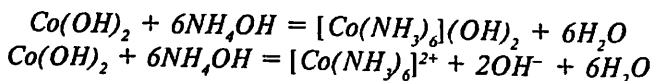
1. На воздухе осадок постепенно буреет вследствие частичного окисления его кислородом воздуха до гидроксида кобальта /III/:



2. Осадок растворяется в кислотах:



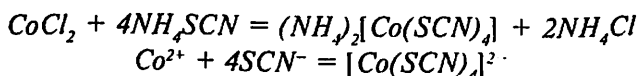
3. Осадок растворяется в избытке NH_4OH с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета:



4. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив — тиоцианат аммония — NH_4SCN .

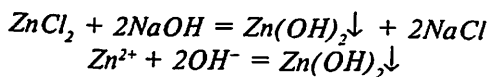
Тиоцианат аммония — NH_4SCN — образует с ионами Co^{2+} комплексное соединение, которое в присутствии органических растворителей, например, ацетона, переходит в его слой (он сверху, так как легче воды), окрашивая в интенсивно-синий цвет. Поэтому для обнаруживания используют насыщенный раствор NH_4SCN в ацетоне:



Реакции ионов цинка — Zn^{2+}

Реактив — гидроксиды натрия и калия — $NaOH$, KOH .

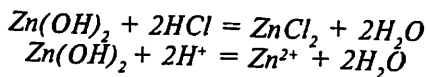
Едкие щелочи при осторожном прибавлении выделяют из растворов соли цинка белый аморфный осадок $Zn(OH)_2$:



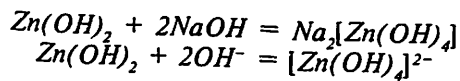
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Zn(OH)_2$

$Zn(OH)_2$ проявляет амфотерные свойства.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

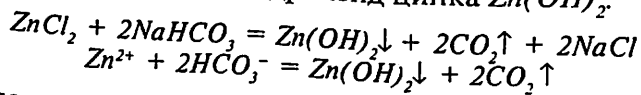


2. Осадок растворяется в избытке щелочей:

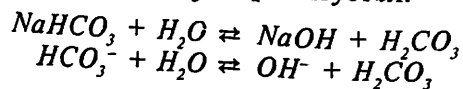


Реактив — гидрокарбонат натрия — $NaHCO_3$.

Натрий гидрокарбонат и карбонаты из растворов солей цинка выделяют белый осадок — гидроксид цинка $Zn(OH)_2$:



В водном растворе $NaHCO_3$ гидролизуется:



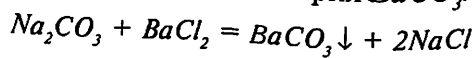
Поэтому в водном растворе этой соли присутствуют ионы Zn^{2+} , HCO_3^- , OH^- и CO_3^{2-} . Так как $Zn(OH)_2$ менее растворим, чем $ZnCO_3$, то выпадает в осадок $Zn(OH)_2$.

Качественные реакции на анионы биогенных элементов

Реакции карбонат анионов — CO_3^{2-} .

Реактив — хлорид бария — $BaCl_2$.

Хлорид бария — $BaCl_2$ — выделяет из растворов карбонатов белый кристаллический осадок карбоната бария $BaCO_3$:

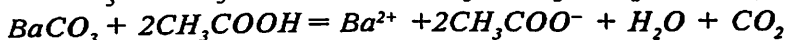
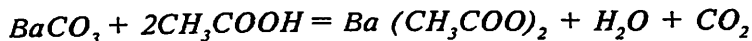


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $BaCO_3$

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

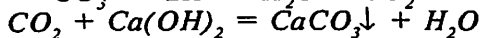
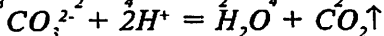
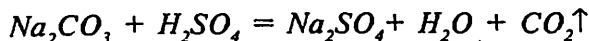


2. Осадок растворяется в уксусной кислоте:



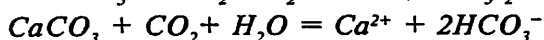
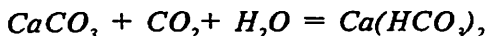
Реактив — серная кислота — H_2SO_4 .

Разбавленная серная кислота — H_2SO_4 — разлагает карбонаты с выделением углекислого газа CO_2 . Последний при пропускании в известковую воду вызывает ее помутнение вследствие образования белого осадка карбоната кальция $CaCO_3$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $CaCO_3$

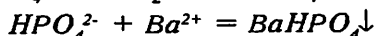
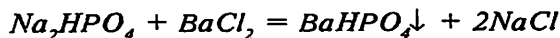
1. При длительном пропускании CO_2 осадок растворяется:



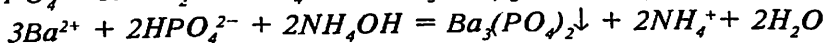
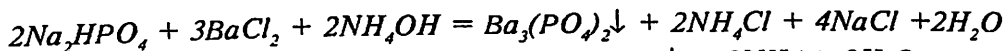
Реакции ионов — PO_4^{3-}

Реактив — хлорид бария — $BaCl_2$.

Хлорид бария — $BaCl_2$ — выделяет из растворов гидрофосфатов белый аморфный осадок гидрофосфата бария $BaHPO_4$:

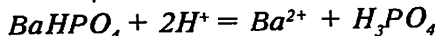
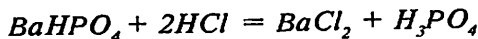


В присутствии гидроксида аммония получается фосфат бария:

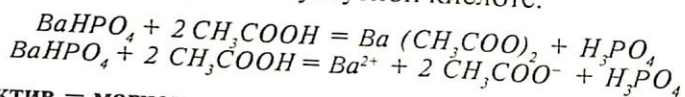


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $BaHPO_4$

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



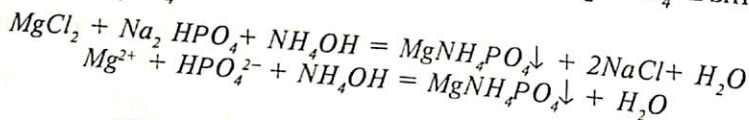
2. Осадок растворяется в уксусной кислоте:



Реактив — магниевая смесь — $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

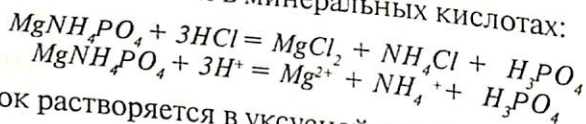
Хлорид магния в присутствии гидроксида и хлорида аммония выделяет из растворов фосфатов белый кристаллический осадок двойной соли MgNH_4PO_4 .

К 3 каплям раствора MgCl_2 прибавляют 2 капли раствора NH_4OH и несколько капель раствора NH_4Cl до растворения выпадающего осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, затем 2 — 3 капли раствора Na_2HPO_4 . Выпадает осадок MgNH_4PO_4 :

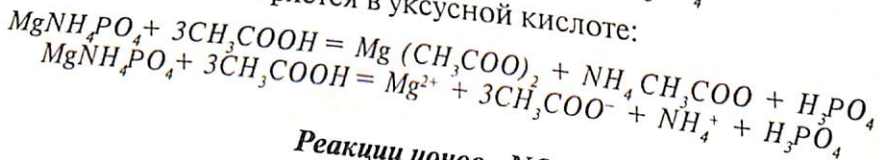


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА MgNH_4PO_4

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



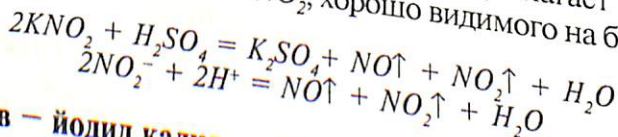
2. Осадок растворяется в уксусной кислоте:



Реакции ионов NO_2^-

Реактив — серная кислота — H_2SO_4

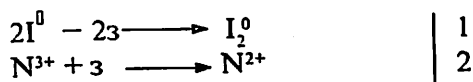
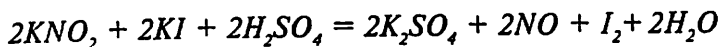
Разбавленная серная кислота — H_2SO_4 — разлагает нитриты с выделением газа бурого цвета NO_2 , хорошо видимого на белом фоне:



Реактив — йодид калия — KI .

Йодид калия — KI — в кислой среде окисляется нитритами до свободного йода — I_2 .

В пробирку наливают 2—3 капли раствора KNO_2 , добавляют 2—3 капли раствора H_2SO_4 , 2—3 капли раствора KI , несколько капель эфира. Выделившийся йод окрашивает эфирный слой в фиолетовый цвет:

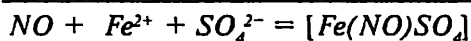
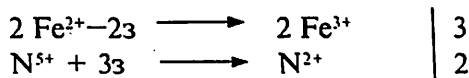
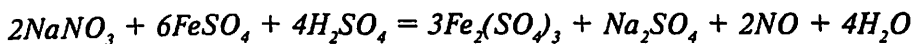


Реакции ионов — NO_3^-

Реактив — сульфат железа /II/ — $FeSO_4$

Сульфат железа — $FeSO_4$ — восстанавливает нитраты до оксида азота — NO , который с $FeSO_4$ образует комплексное соединение $[Fe(NO)SO_4]$ бурого цвета.

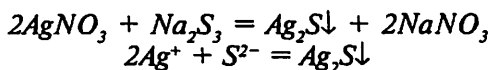
В пробирку наливают раствор KNO_3 , наносят несколько кристалликов твердого $FeSO_4$ и осторожно по стенке пробирки капилляром спускают каплю концентрированной H_2SO_4 .



Реакции ионов — S^{2-}

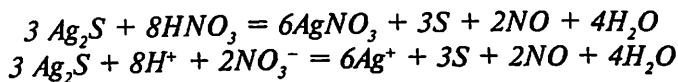
Реактив — нитрат серебра — $AgNO_3$.

Нитрат серебра — $AgNO_3$ — образует с растворами сульфидов серый осадок сульфида серебра — Ag_2S :



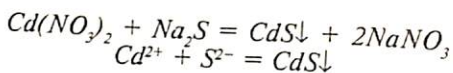
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА Ag_2S

1. Осадок не растворяется в разбавленной соляной кислоте.
2. Осадок не растворяется в растворе аммиака.
3. Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте:



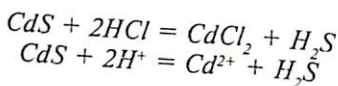
Реактив — нитрат кадмия — $Cd(NO_3)_2$.

Соли кадмия с сульфидами образуют ярко-желтый осадок сульфида кадмия CdS :

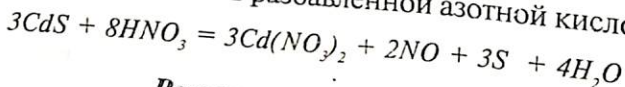


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА CdS

1. Осадок растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах:



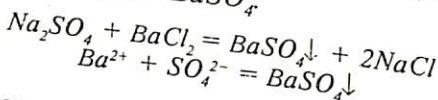
2. Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте:



Реакции ионов — SO_4^{2-}

Реактив — хлорид бария — $BaCl_2$.

Хлорид бария $-BaCl_2$ выделяет из растворов сульфатов белый осадок сульфата бария $-BaSO_4$:



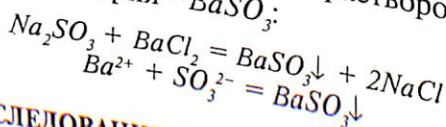
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $BaSO_4$

1. Осадок не растворяется в минеральных кислотах
2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реакции ионов — SO_3^{2-}

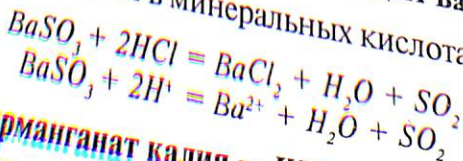
Реактив — хлорид бария — $BaCl_2$.

Хлорид бария $-BaCl_2$ выделяет из растворов сульфитов белый осадок сульфита бария $-BaSO_3$:



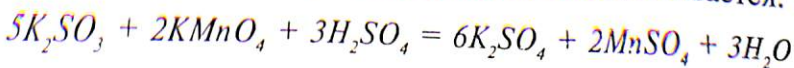
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $BaSO_3$

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



Реактив — перманганат калия — $KMnO_4$

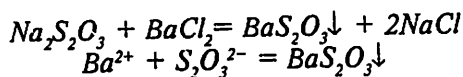
Перманганат калия $-KMnO_4$ при добавлении к раствору сульфитов, подкисленного серной кислотой, обесцвечивается:



Реакции ионов — $S_2O_3^{2-}$

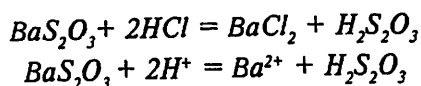
Реактив — хлорид бария — $BaCl_2$.

Хлорид бария — $BaCl_2$ — выделяет из растворов тиосульфатов белый осадок тиосульфата бария — BaS_2O_3 :



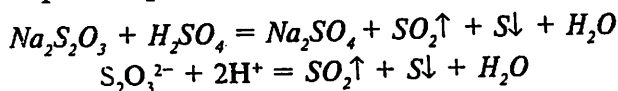
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА BaS_2O_3

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



Реактив — серная кислота — H_2SO_4 .

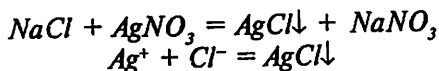
При действии разбавленной серной кислоты при кипячении на тиосульфаты раствор постепенно мутнеет вследствие выделения элементарной серы:



Реакции ионов — Cl^-

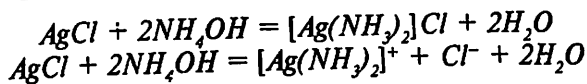
Реактив — нитрат серебра — $AgNO_3$.

Нитрат серебра — $AgNO_3$ — выделяет из растворов бромидов творожистый белый осадок хлорида серебра — $AgCl$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $AgCl$

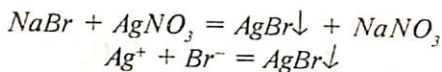
1. Осадок не растворяется в азотной кислоте.
2. Осадок растворяется в избытке раствора аммиака.



Реакции ионов — Br^-

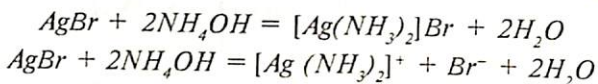
Реактив — нитрат серебра — $AgNO_3$.

Нитрат серебра — $AgNO_3$ — выделяет из растворов хлоридов желтоватый осадок бромида серебра — $AgBr$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА AgBr

1. Осадок не растворяется в азотной кислоте.
2. Осадок частично растворяется в избытке раствора аммиака.

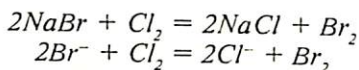


Реактив — хлорная вода — Cl_2 .

Хлорная вода — Cl_2 — в кислой среде из бромидов выделяет свободный бром, имеющий характерную окраску.

К раствору бромида добавляется 2 — 3 капли раствора H_2SO_4 , 2 — 3 капли раствора хлорной воды, несколько капель эфира или бензола, встряхивается содержимое пробирки.

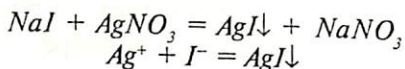
Выделившийся бром окрашивает слой эфира в желто-оранжевый цвет:



Реакции ионов — I^-

Реактив — нитрат серебра — AgNO_3 .

Нитрат серебра — AgNO_3 — выделяет из растворов йодидов светло-желтый осадок йодида серебра — AgI :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА AgI

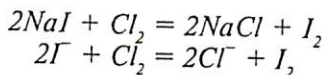
1. Осадок не растворяется в азотной кислоте.
2. Осадок не растворяется в избытке раствора аммиака.

Реактив — хлорная вода — Cl_2 .

Хлорная вода — Cl_2 — в кислой среде из йодидов выделяет свободный йод, имеющий характерную окраску.

К раствору йодида добавляется 2—3 капли раствора H_2SO_4 , 2—3 капли раствора хлорной воды, несколько капель эфира или бензола, встряхивается содержимое пробирки.

Выделившийся йод окрашивает слой эфира в малиново-фиолетовый цвет:



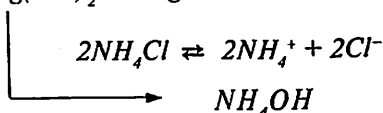
Обучающие задачи и эталон их решения

Задача №1. Почему $Mg(OH)_2$ растворяется в солях аммония?

Эталон решения:

Как известно, осадок $Mg(OH)_2$ растворяется в солях аммония. Это объясняется тем, что концентрация ионов OH^- уменьшается вследствие образования малодиссоциированного основания NH_4OH . Равновесие осадка и раствора нарушается в сторону растворения

осадка: $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2OH^-$



Задача №2. Как приготовить хромокалиевые квасцы, если в качестве исходного вещества взять дихромат калия? Найти массу $K_2Cr_2O_7$ необходимую для получения 1 кг квасцов.

Дано:

$$m(\text{квасцы}) = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г}$$

$$M(K_2Cr_2O_7) = 294,10 \text{ г/моль}$$

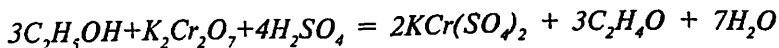
$$M(\text{квасцы}) = 499,09 \text{ г/моль}$$

$$m(K_2Cr_2O_7) = ?$$

Эталон решения:

Хромокалиевые квасцы имеют формулу: $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

1. Чтобы получить хромокалиевые квасцы из $K_2Cr_2O_7$ необходимо восстановить Cr^{6+} в Cr^{3+} . Этот процесс можно провести при помощи различных восстановителей: SO_2 , HI , H_2S и др. Наиболее удобным является восстановление хрома этиловым спиртом, так как в этом случае не образуется других неорганических ионов:



2. По уравнению реакции видно, что из 1 моля $K_2Cr_2O_7$ получается 2 моля $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, то есть из 1 моль $\cdot 294,10 \text{ г/моль} = 294,10 \text{ г}$ получится: 2 моль $\cdot 559,09 \text{ г/моль} = 1118,18 \text{ г } KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Запишем:

$$294,10 \text{ г } K_2Cr_2O_7 \text{ ----- } 1118,18 \text{ г } KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

$$x \text{ г } K_2Cr_2O_7 \text{ ----- } 1000 \text{ г } KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

Отсюда:

$$X = \frac{294,10 \cdot 1000 \text{ г} \cdot \text{г}}{1118,8 \text{ г}} = 264 \text{ г}$$

$$\text{Ответ: } m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,264 \text{ кг}$$

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Как и почему изменяются основные свойства гидроксидов металлов главной подгруппы II группы в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$?
2. Стронций и, особенно, барий в больших количествах вызывают у человека возникновение ломкости костей. Объясните, почему эти элементы могут замещать кальций в костях, состоящих из фосфата и карбоната кальция?
3. Какую реакцию на лакмус будут иметь растворы солей Na_2CO_3 , CH_3COOK ?
4. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции окисления Mn^{2+} до Mn^{7+} .

Ситуационные задачи

Задача 1. В хирургической практике широко применяется 10% (масс.) гипертонический раствор NaCl . Сколько граммов соли необходимо для приготовления 1,000 л 10% ного раствора? На чем основано его действие? ($\rho = 1,11 \text{ г/мл}$)

Ответ: $m(\text{NaCl}) = 111,00 \text{ г}$. Смоченный раствором NaCl тампон прикладывается на участки пораженной кожи с целью рассасывания гнойных жидкостей.

Задача 2. Сульфат меди — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — используется как вяжущее и антисептическое средство при конъюнктивитах. Рассчитайте массу препарата для приготовления 100,00 мл 0,25% раствора. Какова массовая доля меди (%) в данном препарате? ($\rho = 1,00 \text{ г/мл}$)

Ответ: $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,25 \text{ г}$. $\omega(\text{Cu}) = 0,06\%$.

Тестовые вопросы

1. Какой реагент используется для определения катиона Fe^{3+} ?
- а) NaOH ,
 - б) NH_4SCN ,
 - в) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 - г) NH_4Cl ,
 - д) HCl .

2. Какой раствор можно использовать в качестве физиологического раствора?

- а) 3% NaCl, б) 0,86% KCl, в) 0,86% NaCl,
г) 0,9% CaCl₂.

3. Недостаток фтора в организме приводит к следующим заболеваниям:

- а) флюорез, б) кариес, в) анемия, г) гипотериоз.

4. Укажите микробиогенный d - элемент:

- а) Ag, б) Hg, в) Cu, г) Cd.

5. В каком органе накапливается йод?

- а) кость, б) печень, в) щитовидная железа, г) почки.

6. В каком органе накапливается медь?

- а) кость, б) печень, в) щитовидная железа, г) почки.

7. Избыток йода в организме приводит к возникновению:

- а) анемия, б) кариес, в) гипотериоз, г) гипертериоз.

8. При добавлении к исследуемому раствору $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется синий осадок. Какой ион присутствует в растворе?

- а) Sn²⁺, б) Pb²⁺, в) Fe²⁺, г) Fe³⁺.

9. Ионы натрия входят в состав:

- а) внутриклеточной жидкости,
б) внеклеточной жидкости,
в) не входят в состав клеточных жидкостей,
г) все ответы верны.

10. Какой элемент усиливает свертываемость крови?

- а) Mg, б) Ca, в) Fe, г) Co.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Качественные реакции на катионы биогенных элементов

Опыт 1. Реакция на ионы — Ca²⁺. Реакция с оксалатом натрия Na₂C₂O₄.
К 5 — 6 каплям раствора CaCl₂ прилить 5 — 6 капель раствора реактива. Образуется белый осадок. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 2. Реакция на ионы — Cr³⁺. Реакция с едкими щелочами.
К 5 — 6 каплям раствора соли Cr³⁺ прилить по каплям раствор NaOH до образования осадка. Продолжить добавление NaOH до

растворения осадка. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 3. Реакция на ион — Fe^{3+} . а) Реакция с роданидом аммония NH_4SCN .

К 4 — 5 каплям раствора $FeCl_3$ добавить 4 — 5 капель раствора реактива, образуется кроваво-красный цвет. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

б) Реакция с ферроцианидом калия (II) $K_4[Fe(CN)_6]$.

К 4—5 каплям раствора $FeCl_3$ добавить 4—5 капель раствора реактива, образуется осадок берлинской лазури. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 4. Реакция на ион — Fe^{2+} . Реакция с ферроцианидом калия (III) $K_3[Fe(CN)_6]$.

К 4—5 каплям раствора $FeSO_4$ добавить 4 — 5 капель раствора реактива, образуется осадок турнбулевой сини. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Реакция на ион — Mn^{2+} . Реакция с едкими щелочами. К 4 — 5 каплям раствора $Mn(NO_3)_2$ добавить 4 — 5 капель раствора реактива, образуется белый осадок, который постепенно перейдет в бурый. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 6. Реакция на ион — Zn^{2+} . Реакция с ферроцианидом калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

К 4—5 каплям раствора $ZnCl_2$ добавить 4—5 капель раствора реактива, образуется белый осадок. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 7. Реакция на ион — Co^{2+} . Реакция с карбонатом натрия Na_2CO_3 .

К 4—5 каплям раствора $CoCl_2$ добавить 4 — 5 капель раствора реактива. Образуется осадок розового цвета. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнение реакции, подтверждающее амфотерные свойства гидроксида цинка.
2. При действии на соли хрома(III) сульфида аммония образуется гидроксид хрома. Объясните это явление. Напишите уравнение реакции.
3. В чем растворяется осадок $Mn(OH)_2$?

НЕОРГАНОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Цель занятия: Познакомить студентов с химией неорганогенных элементов, изучить общие свойства элементов неорганогенов, их токсическое влияние на процессы жизнедеятельности. Приобрести навыки выполнения качественных реакций на ионы неорганогенных элементов.

Значимость изучаемой темы: Химия неорганогенных элементов изучает химические реакции, протекающие в живом организме с участием неорганогенных ионов. Токсичное действие этих элементов в определенной степени зависит от строения их атома, совокупности их физико-химических свойств, способности накапливаться в тех или иных тканях и органах.

Известно, что ионы неорганогенных элементов содержатся в организме в определенном количестве, однако ни биологическая роль, ни форма содержания, ни особенности концентрации их в тканях и органах неизвестны. В организм человека попадают соединения неорганогенных элементов вместе с продуктами питания, пищей, воздухом и водой.

Избыток этих элементов приводит к серьезным патологиям. Для лечения патологий, вызванных токсическим действием ионов неорганогенных элементов, в клинической практике пользуются методом хелатотерапии.

Методами качественного анализа определяют наличие ионов неорганогенных элементов в биологических жидкостях.

Исходный уровень знаний:

1. Закономерность изменений свойств элементов и их соединений в связи с расположением в периодической системе Д.И. Менделеева.
2. Электронная структура атомов.
3. Типы химических связей в молекулах.
4. Составление уравнений химических реакций в молекулярной и ионной форме.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973, стр. 318–419, 448.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. 1984, стр. 383–608.
3. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М., 1979, стр. 314–336.

4. Селезнев К.А. Аналитическая химия. М., 1973, стр. 90,100,106,108,116,121.
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., 1985, стр. 113.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Токсичное действие неорганогенных элементов на живой организм и его следствие.
2. Применение соединений неорганогенных элементов в качестве лекарственных препаратов в медицине.
3. Химические свойства неорганогенных элементов и их соединений.
4. Качественные реакции на ионы неорганогенных элементов.
5. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Неорганогенные элементы — это элементы, которые содержатся в организме в определенном количестве, но биологическая функция их не изучена, поэтому увеличение их содержания в организме приводит к серьезным патологиям.

Данную формулировку неорганогенных элементов можно считать условной, так как выявление биологических функций и жизненно важных свойств неорганогенных элементов может их приблизить к классу биогенных элементов.

К неорганогенным элементам относятся барий, стронций, ртуть, алюминий, свинец, мышьяк, висмут, олово и др.

Барий. В земной коре содержится $5 \cdot 10^{-2}$ % (масс) бария. В организме содержание бария незначительно — 10^{-5} %.

Барий обнаруживается в пигментной оболочке глаза. Увеличение его количества в крови приводит к лейкозу. Этот элемент для человека ядовит. В больших количествах вытесняет кальций из биомолекул.

Растворимые соли бария токсичны. Известно, что барий оказывает влияние на гладкую мускулатуру, напоминая действие ацетилхолина. Обнаружено, что он повышает кровяное давление. В медицине из его солей используется сульфат бария. Из-за плохой растворимости ($\text{Pr}_{\text{BaSO}_4} = 0,87 \cdot 10^{-10}$) он применяется в рентгенодиагностике как контрастное вещество.

Смертельная доза — приблизительно 0,2 г соли бария. Растворимые соли бария применяются для травления грызунов (крыс,

мышей). С физиологической точки зрения $BaCl_2$ представляет собой сильный сердечный яд! $BaCO_3$ и $BaSO_3$, растворимые в соляной кислоте желудочного сока, также токсичны. Нетоксичен только $BaSO_4$, так как не растворим в соляной кислоте желудочного сока и поэтому применяется в рентгенологии в качестве контрастного вещества. $BaSO_4$ не пропускает рентгеновские лучи и поэтому применяется для защиты облицовки стен рентгеновских камер.

Увеличение содержания бария в организме приводит к онкологическим заболеваниям.

Токсичность бария объясняется возможностью образования прочного нерастворимого фосфата в костной ткани, нервных клетках и мозговом веществе.

Стронций. В земной коре содержание стронция составляет $4 \cdot 10^{-2}\%$ (масс.). Он содержится в скелетах высших и низших животных. До 5% стронция образуется при взрывах атомных бомб. Стронций представляет большую опасность, т.к. легко поглощается почвой, замещая кальций, в результате чего через растения может попасть в организм животных и человека. В организме он обнаруживается постоянно. Стронций накапливается в большей степени в тех органах, которые богаче кальцием и беднее магнием. Стронций может заменить кальций в биосистемах. Попадая в организм, стронций замещает кальций в его фосфате, являющемся основой костной ткани, и вызывает «стронциевый рахит». Вывести из организма стронций практически невозможно и ткани подвергаются постоянному «внутреннему» облучению, которое приводит к лейкемии.

Кадмий. В земной коре содержится $5 \cdot 10^{-4}\%$ (масс.). Если содержание кадмия в почве достигает 3 мг/кг, то его концентрация в биомассе растений будет не менее 0,4 мг/кг, что может вызвать токсический эффект у животных и человека. В организме человека содержится $10^{-4}\%$ (масс.) кадмия. Соединения кадмия являются токсичными для организма. Это микроэлемент растений и животных организмов. Биологическая роль кадмия не выявлена. Известны случаи замещения кадмием ионов цинка в карбоксипептидазе и в щелочной фосфатазе. Кадмий накапливается, главным образом, в печени и почках. В живом организме проявляет как синергизм, так и антагонизм в действии: недостаток цинка увеличивает содержание кадмия в печени и корковом веществе почек. Предельно допустимая концентрация кадмия для организма составляет 70 мкг. Его избыток повышает кровяное

давление, приводит к искривлению и деформации костей, так как ионы Cd^{2+} вытесняют ионы биометаллов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) из менее прочных комплексов, образуя более прочные связи с серосодержащими лигандами белков. Он обладает также канцерогенным свойством, так как в период роста табак аннулирует кадмий из почвы и в результате его содержание в одной сигарете составляет 1,2 – 2,5 мкг. В легкие курящего человека попадает 0,1 – 2,5 мкг кадмия.

Кадмий усиливает явление цинковой недостаточности у крупнорогатого скота.

Он ингибитор многих ферментов, влияет на углеводный обмен, регулирует содержание сахара в крови.

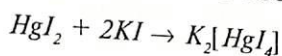
Ртуть. В земной коре содержится $7 \cdot 10^{-6}\%$ (масс.) ртути. В организме человека содержится $10^{-6}\%$ (масс.). Ежедневно в организм человека вместе с пищей поступает в среднем 0,02 – 0,05 мг ртути. Комплексные соединения ртути более устойчивы, чем кадмиевые, что приводит к прочному связыванию различных ферментов с ртутью (II) и их ингибированию. Это объясняется высокой токсичностью соединений ртути.

Вследствие чрезвычайно высокой устойчивости комплексных соединений ртути с белками и денатурации белка под действием солей ртути, последние накапливаются в живом организме и трудно выводятся из него.

По современным представлениям, ртуть и её органические соединения считаются ферментными ядами, которые вызывают сильнейшие отравления. Токсичность ртути обусловлена взаимодействием с группами $-SH$ клеточных протеинов. Металлическая ртуть и её пары очень ядовиты.

Ртуть в окружающей среде находится как в виде «неорганических соединений», так и в виде «органических соединений», а также в виде алкильных, арильных, алкоксильных соединений. Особенно токсичны метилртуть, этилртуть, менее токсична – фенилртуть.

Ртуть угнетает работу щитовидной железы. Введение избыточного количества йодида приводит к уменьшению угнетающего действия ртути, так как йод связывает избыток ртути по схеме:



Ионы ртути прочно соединяются с белками и образуют нерастворимые соединения с альбуминами, вызывающие расстрой-

ство кишечника, также почек, в результате почки теряют способность удалять из крови продукты распада, что может привести к смерти.

При отравлении ртутью появляются сильная боль в желудочно-кишечном тракте, рвота, выделяется стул с кровью, при сильном отравлении возникает язва в кишечнике, желудке, наблюдается их гниение (некроз). При хроническом отравлении могут выпадать волосы, брови, ресницы, зубы. Поражаются слизистые оболочки, нервная система, нарушается обмен веществ, кровообращение, функции щитовидной железы и т.д. Поэтому содержание ртути в воздухе промышленных предприятий не должно превышать 10^{-5} мг/л.

При отравлении ртутью и ее соединениями необходимо употреблять молоко и яичный белок, так как белки осаждают ртуть в области желудка.

Алюминий. Этот элемент составляет $8,7 \cdot 10^{-5}$ % массы организма. Суточная потребность организма в алюминии составляет 35–40 мг в сутки. В организме находится в виде комплексных соединений с оксикислотами, полифенолами, углеводами, липидами и т.д.

Он является составной частью органов и тканей человека, участвует в построении эпителиальной и соединительной ткани. Содержание алюминия в воздухе не должно превышать 0,5 мг/дм³. В противном случае последний нарушает метаболизм биологически активных веществ, содержащих остатки фосфорной кислоты. Алюминий осаждается в кишечнике фосфатами, что приводит к рахиту из-за уменьшения фосфора вследствие связывания последнего в малорастворимый фосфат алюминия. Наибольшее количество алюминия содержится в головном мозге, легких, печени, селезенке, почках, костях.

Алюминий образует прочные соединения с белками ткани, что приводит к нарушению обмена веществ.

Алюминий снижает активность таких ферментов, как лактатдегидрогеназа, щелочная фосфатаза, фосфогексоизомераза, альдолаза и повышает активность глутаматаспартат-аминоферазы. Это объясняется замещением ионов магния и кальция, которые находятся в активном центре ферментов и являются активаторами последних.

Вследствие высокой комплексообразующей способности алюминий в больших количествах тормозит синтез гемоглобина,

блокируя активные центры ферментов, участвующих в процессе кроветворения.

Повышение содержания алюминия в организме приводит к нейротоксическому отравлению.

У рабочих цветной металлургии, у лиц, занятых производством алюминиевой пудры, добычей и плавкой бокситов, возникает заболевание алюминоз. Поэтому предельно допустимая норма в воздухе рабочих помещений — 2 мг/м^3 . В больших дозах препараты алюминия оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки, обладают небольшим вяжущим, дезинфицирующим свойством.

Свинец. Содержание свинца в организме составляет $10^{-4} \%$ (масс.). В воздухе — $0,01 \text{ мг/м}^3$. Увеличение содержания ацетата свинца до 145 мг/кг приводит к летальному исходу.

Свинец является элементом, который содержится в моторном топливе, он накапливается и загрязняет атмосферу. Загрязнение атмосферного воздуха свинцом способствует его проникновению в организм. Свинец в значительном количестве находится в почве.

Свинец — яд для протоплазмы всех клеток организма. Через дыхательные пути пары свинца накапливаются в альвеолах, бронхиолах и рассасываются в легких.

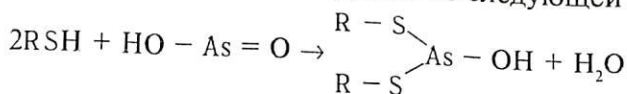
Основное количество свинца, попадая в организм, накапливается в красных кровяных тельцах и костях ($\sim 40 - 50\%$).

Отравление ионами свинца приводит к появлению пятен на деснах, расстройству нервной системы, нарушению функции почек, способствует развитию анемии. Симптомы отравления свинцом — слабость, малокровие, головокружение, обморок, паралич, судороги.

Противоядием при отравлении ионами свинца является яичный белок и аскорбиновая кислота.

Мышьяк. Этот элемент ядовит для человека и живых организмов, является токсичным. Содержание в организме составляет $10^{-6}\%$ (масс.), в воздухе его не должно превышать $0,3 \text{ мг/м}^3$, в воде — $0,05 \text{ мг/л}$. В атмосферу попадает в результате загрязнения выбросами промышленных предприятий. С пищей в организм попадает около 1 мг мышьяка в сутки. В основном он концентрируется в эритроцитах и селезенке, белках тканей. Смертельная доза для взрослого человека составляет $0,1 - 0,3 \text{ г}$.

Соединения As(III) — арсениды, оказывают отравляющее влияние на тиольную группу при взаимодействии с белками и ферментами. Они ингибируют $-SH$ группы по следующей схеме:



Замещение водорода сульфгидрильной группы мышьяком приводит к изменению конформации фермента и потере его активности. Из соединений мышьяка наиболее токсичным действием обладает арсин (AsH_3). Это соединение ингибирует активность гема.

Вследствие этого усиливается гемолиз эритроцитов и происходит закупорка каналов почек. Последнее ослабляет проток желчных кислот, их метаболитов, что приводит к пожелтению организма.

В отличие от перечисленных, арсенат ионы (AsO_4^{3-}) ингибируют синтез АТФ.

Арсенат ионы ослабляют метаболизм пировиноградной кислоты в митохондриях. Это приводит к нарушению метаболизма углеводов, аминокислот и липидов.

Также увеличение количества мышьяка в организме приводит к заболеванию «черных стоп».

Будучи в больших дозах ядом, мышьяк и его соединения в малых дозах усиливают деятельность сердечно-сосудистой системы, кроветворных органов, влияют на общий тонус организма.

Висмут. В связи с тем, что он содержится в питьевой воде, в организме человека с водой и пищей поступает около 20 мкг в сутки. В организме содержится 10^{-6} % (масс.) висмута. Выявлено, что в печени, почках, железах внутренней секреции висмута незначительно.

Соли висмута, попадая в организм, легко гидролизуются и образуют малорастворимые соединения. В желудочно-кишечном тракте ионы висмута образуют прочные комплексные соединения с лигандами, содержащими аминогруппу. Они не усваиваются организмом и выделяются из него. Этим объясняется токсическое действие солей висмута, которые угнетают амино- и карбоксиполипептидазу.

При проникновении растворимых соединений висмута в кровь они обнаруживаются в плазме в соединениях с белками.

Увеличение ионов висмута в организме ослабляет сердечную деятельность, чрезмерное их увеличение приводит к поражению центральной нервной системы.

Основная масса висмута накапливается в почках и приводит к нарушению их функции. Увеличение количества висмута в кожном покрове приводит к дерматитам.

Растворимые соединения висмута ядовиты.

Сурьма. В организме содержится 10^{-6} % (масс.) сурьмы. По медико-биологическим свойствам и фармакологическому эффекту сурьма похожа на мышьяк, но ее соединения менее токсичны. Это связано с малой растворимостью продуктов гидролиза солей

висмута и вследствие этого невозможностью поглощения стенками пищеварительного тракта. Сурьма и ее соединения в основном концентрируются в скелете, печени, почках и селезенке. Смертельной дозой для человека является 0,12 г сурьмы.

Олово. Этот элемент составляет 10^{-4} % массы организма. В организм попадает с пищей. С ней человек получает около 1 мг олова в сутки. При преобладании в пище консервированных продуктов это количество увеличивается до 38 мг.

Причиной отравления оловом является то, что оно содержится в бензине в виде $Sn(CrH_2)$ и накапливается в организме. Неорганические соединения олова не очень ядовиты, но оловоорганические соединения весьма токсичны.

В организме олово в основном концентрируется в печени, почках, мышцах, крови и легких.

Отравление им вызывает анемию, уменьшение гемоглобина и красных кровяных телец.

Медицинские препараты неорганических элементов

$BaSO_4$	Сульфат бария	Применяется при рентгенологических обследованиях пищевода, желудка и кишечника
BaS	Сульфид бария	Средство для удаления волос с кожи
^{89}Sr и ^{90}Sr	Изотопы стронция	Применяется в лучевой терапии при костных опухолях
Cd	Кадмий	Применяется в стоматологии. Амальгамы, содержащие кадмий, применяются при пломбировании зубов
$Al(OH)_3$		Адсорбирующее средство
$KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$	Квасцы	Применяются для лечения воспалительных заболеваний кожи и слизистых оболочек
Al_2S_3		Применяется как некротизирующее средство в стоматологии

Соединения <i>Sb</i>	Самосурьма	Применяется для лечения лейшманиоза
As_2S_3		Некротизирующее средство в стоматологии
$Na_2HASO_4 \cdot 7H_2O$		Общеукрепляющее и тонизирующее средство при малокровии
Соединения мышьяка Аминарсон Новарсенол Миарсенол		Применяются для лечения амебиоза, сифилиса
$BiOOH$ $BiONO_3$		Применяются для лечения желудочно -кишечных заболеваний; в виде мази при воспалениях кожи
Соединения висмута дерматол, бисмоверол, бийохинол — кентабисмол		Применяются для лечения желудочно -кишечных заболеваний; в виде мази при воспалениях кожи Для лечения сифилиса
$HgCl_2$	Сулема	Применяется для лечения кожных заболеваний
$HgO, -HgNH_2Cl$		Применяется для лечения кожных заболеваний
Hg_2Cl_2	Каломель	Применяется для лечения роговицы
PbO	Свинцовый глет	В виде свинцового пластыря применяется при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулах
Сплав олова с серебром и золотом		Используется в стоматологии
Соединения сурьмы $KC_4H_4O_6(SbO) \cdot H_2O$		Рвотный камешек для лечения гельминтоза кожных заболеваний

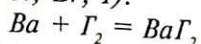
Избыток олова в организме приводит к поражению кожи и верхних дыхательных путей, а также вызывает психические заболевания. В частности при отравлении оловом у 59% больных наблюдается энцефалопатия, у 38% — умственная отсталость.

Химические свойства неорганических элементов

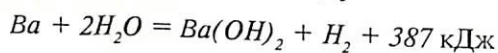
Барий относится к s-элементам II группы периодической системы Д.И. Менделеева. На внешнем электронном слое его атома $6s^2$ электрона, отдавая его он превращается в ион Ba^{2+} , чем объясняются его ярко выраженные металлические свойства. В природе он встречается в различных минералах в виде сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов. Важнейшие минералы бария — барит $BaSO_4$, виверит $BaCO_3$ и др. В земной коре содержится $5 \cdot 10^{-2} \%$ (масс.).

Барий — ковкий металл ($t=710^\circ C$, $t_{кип.}=1696^\circ C$). Из 7 стабильных изотопов самыми важными являются ^{140}Ba с периодом полураспада 13,4 дня и ^{133}Ba с периодом полураспада 1,77 дня. Барий обладает относительно большим объемом и слабо выраженной тенденцией к поляризации, поэтому не образует устойчивых комплексных соединений.

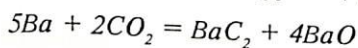
Барий устойчив на воздухе, он энергично реагирует с кислородом, поэтому его хранят в герметических сосудах под слоем керосина, петролейного эфира или парафинового масла. На воздухе блеск бария теряется вследствие образования оксида, пероксида и нитрида: BaO , BaO_2 и Ba_3N_2 . Барий химически активнее кальция и реагирует с неметаллами более энергично, образуя галогениды $Ba\Gamma_2$ ($\Gamma = F, Cl, Br, I$):



Металлический барий разлагает воду:

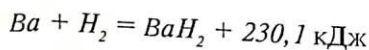


При обычной температуре он реагирует с диоксидом углерода:

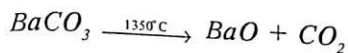


Металлический барий — сильный восстановитель.

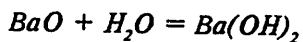
Гидрид бария $-BaH_2-$ получают нагреванием металлического бария в атмосфере водорода:



Оксид бария $-BaO-$ получают непосредственным синтезом из элементов или термическим разложением карбонатов или нитратов:

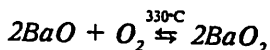


Растворяясь в воде, оксид бария образует гидроксид бария $Ba(OH)_2$ — баритовую воду:



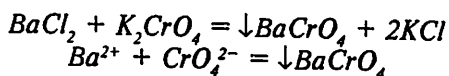
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ — самое сильное основание среди элементов II А группы, так как барий — наиболее электроположительный металл главной подгруппы II группы.

Пероксид бария $-\text{BaO}_2$ — образуется при непосредственном взаимодействии между кислородом и оксидом бария при нагревании:

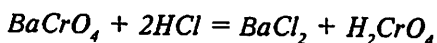


BaO_2 в воде трудно растворим.

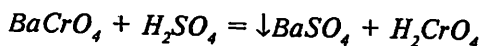
Соли бария взаимодействуют с хроматом калия с образованием осадка желтого цвета:



Хромат бария BaCrO_4 растворим в азотной и соляной кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте:



В серной кислоте желтый осадок хромата бария переходит в белый осадок сульфата бария:



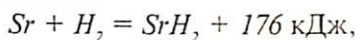
Нитраты, галогениды, ацетаты бария хорошо растворимы в воде, сульфаты, карбонаты, фосфаты плохо растворимы.

Стронций. Стронций относится к s-элементам II группы. Электронная формула его $5s^2$. Он имеет ярко выраженные металлические свойства, несколько уступая барию и радио. В земной коре содержится $4 \cdot 10^{-20}\%$ (масс.) стронция. Он встречается чаще в кальциевых минералах, но известны и стронциевые минералы: целестин SrSO_4 , стронцианит SrCO_3 . Стронций имеет 4 стабильных изотопа: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr . Наиболее распространен ^{88}Sr (82,56%). Кроме того, получено два искусственных изотопа (β -излучение): ^{89}Sr с периодом полураспада 51 день и ^{90}Sr с периодом полураспада 27,7 года. Радиоактивные изотопы стронция очень токсичны.

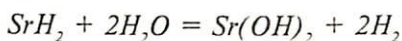
Стронций легкий металл ($t=770^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}=1380^\circ\text{C}$). Он легко теряет свои два s-электрона, поэтому известно существование только иона Sr^{2+} . Стронций энергично взаимодействует с кислородом, поэтому его хранят под слоем парафинового масла, петролейного эфира, керосина и т.д. На воздухе он быстро покрывается пленкой из оксидов (SrO , частично SrO_2) и нитрида Sr_3N_2 .

которая не обладает защитными свойствами, при хранении на воздухе разрушается.

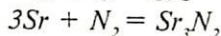
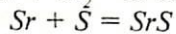
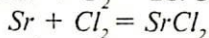
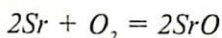
Стронций — сильный восстановитель благодаря большому сродству к кислороду и галогенам. Он растворяется в жидком NH_3 , образуя растворы, обладающие металлической проводимостью. Стронций при нагревании с водородом легко образует гидрид SrH_2 :



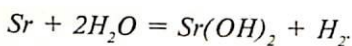
который разлагается водой подобно гидриду кальция:



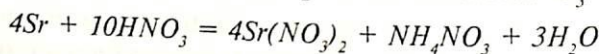
При нагревании стронций взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом:



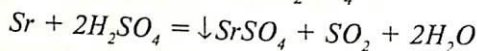
Стронций быстро реагирует с водой:



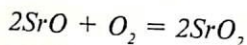
Легко растворяется в кислотах с образованием соли и выделением водорода. Реагирует он и с разбавленной HNO_3 :



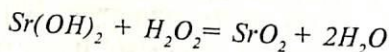
и медленно с концентрированной H_2SO_4 :



Пероксид стронция SrO_2 можно получить прямым взаимодействием между кислородом (при высоком давлении 200 — 250 атм и температуре 350 — 400°C) и SrO :



а также при взаимодействии гидроксида стронция с пероксидом водорода:

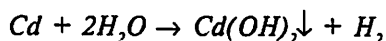


Растворимость солей стронция выше, чем бария, но ниже, чем солей кальция. Сульфат стронция $SrSO_4$ лучше растворим, чем $BaSO_4$, но хуже, чем $CaSO_4$. Хорошо растворимы галогениды (кроме SrF_2), нитрат, ацетат, хлорат стронция.

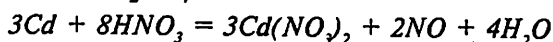
Благодаря способности летучих солей стронция давать яркий карминово-красный цвет, они находят применение в пиротехнике для фейерверков, получения красных огней в сигнальных и осветительных ракетах. Для этой цели используются нитрат $Sr(NO_3)_2$, оксалат SrC_2O_4 и карбонат $SrCO_3$.

Кадмий. Кадмий относится к d -элементам II группы. Электронная конфигурация атома $4d^{10}5s^2$. Этот элемент имеет завершенную d -конфигурацию и является последним d -элементом в периоде. Кадмий в свободном состоянии в природе не встречается. Встречается он в виде минералов: гринокит CdS , отавит $CdCO_3$ и монтепонит CdO . Также содержится в минералах цинка, свинца и полиметаллических рудах. Природный кадмий состоит из 8 изотопов.

Кадмий — тяжелый, мягкий металл ($t_{пл} = 778^\circ C$, $t_{кип} = 321^\circ C$, плотность = $8,65 \text{ г/см}^3$). Он ковкий и тягучий. На воздухе его поверхность покрывается защитной пленкой оксида. При обычной температуре кадмий с водой не реагирует из-за образования защитной пленки $Cd(OH)_2$, но при высокой температуре он взаимодействует с водой:



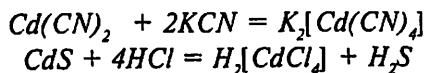
$Cd(OH)_2$ имеет слабо выраженный амфотерный характер. Гидроксид кадмия получается также и в результате обменных реакций между солями кадмия с основанием. Это белый рыхлый осадок. При нагревании кадмия на воздухе или в кислороде образуется коричневатый оксид CdO . В щелочах он практически не растворим, медленно при нагревании растворяется в разбавленных кислотах HNO_3 , HCl и H_2SO_4 :



Кадмий взаимодействует с галогенами, образуя соответствующие соли: CdF_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 . Он взаимодействует только с водородом и азотом, образуя гидрид CdH_2 и нитрид Cd_3N_2 .

При взаимодействии кадмия с серой образуется не растворимый в воде сульфид кадмия.

Соединения кадмия обладают большой склонностью к комплексообразованию:

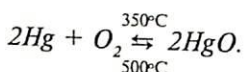


Все соли кадмия ядовиты.

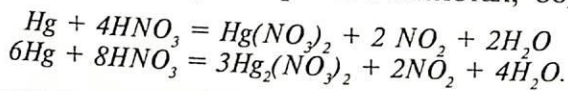
Ртуть. Ртуть также относится к d-элементам II группы. Электронная конфигурация его атома $5d^{10}6s^2$. Ртуть в природе находится в виде минералов киновари HgS , каломели Hg_2Cl_2 , монтроидита HgO и др. В земной коре ртуть находится в виде 7 стабильных изотопов.

Ртуть — блестящий серебристо-белый жидкий металл ($t_{\text{зам}} = -38,89^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 356,95^\circ\text{C}$, плотность = $13,595 \text{ г/см}^3$). Она имеет высокое сродство к электрону и большую электроотрицательность. Для нее характерно образование ионов Hg_2^{2+} , в которой атомы ртути сохраняют ковалентную связь между собой (например, каломель $Cl - Hg - Hg - Cl$, оксид ртути (I) $\underset{\text{O}}{\text{Hg}} - \text{Hg}$,

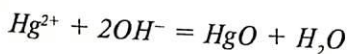
нитрат ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$. Ртуть растворяет многие металлы (Au, Ag, Sn и др.), образуя сплавы, называемые *амальгамами*. При обычной температуре кислород не действует на ртуть, но при нагревании ртути с кислородом образуется ее красный оксид HgO , который при длительном нагревании вновь распадается на ртуть и кислород:



Оксид ртути существует в 2-х модификациях: желтой и красной. Озон окисляет ртуть до закиси ртути Hg_2O черного цвета. Оксид ртути имеет основной характер, с водой не реагирует (гидраты ртути неизвестны). Ртуть, растворяясь в кислотах, образует соли:

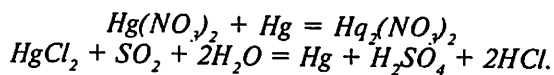


Ртуть в ряду активности металлов расположена после водорода, поэтому не вытесняет водород ни из воды, ни из кислот. При действии растворов оснований на соли ртути вместо гидроксидов выделяются оксиды:



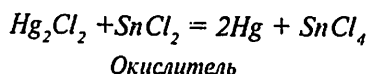
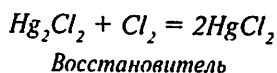
Она образует 2 ряда соединений: простые и комплексные, со степенью окисления ртути +2, а также соединения, в составе которых находится устойчивый комплекс из 2-х связанных друг с другом атомов ртути, в котором эта пара атомов является в целом двухвалентной и, таким образом, степень окисления каждого атома ртути равна +1. Следовательно, ртуть, кро-

ме нормальных соединений ртути (II), образует еще своеобразные субсоединения или соединения ртути (I). Соединения ртути (II) легко восстанавливаются до соединения ртути (I) и до металла :

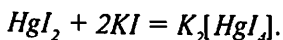


Металлическая ртуть взаимодействует с галогенами при обычной температуре.

Соединения Hg_2^{2+} в зависимости от условий проявляют восстановительные и окислительные свойства:



Галлоидные соединения ртути образуют многочисленные комплексные соединения с галлоидными соединениями щелочных металлов. Например, плохо растворимый в воде йодид ртути (II) растворяется в растворе йодида калия с образованием тетраиодо (II) гидраргирата калия:

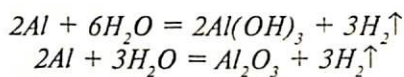


Большинство солей ртути ядовиты.

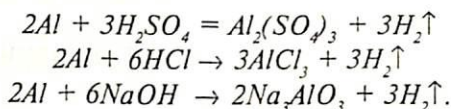
Алюминий. Алюминий относится к р-элементам III группы. Электронная конфигурация его атома $3s^2 3p^1$. Наиболее устойчивая степень окисления +3. Это очень распространенный в природе элемент. По распространенности в земной коре Al занимает 3-е место после кислорода и кремния. Алюминий входит в состав более чем 250 минералов, главным образом, алюмосиликатов, составляющих основную массу земной коры. Важными минералами являются: боксит $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и др. В свободном состоянии в природе алюминий не встречается. Он имеет 1 природный изотоп ^{27}Al . Это серебристо-белый металл, легкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$), относительно мягкий, очень пластичный, ковкий и тягучий, лучший проводник тепла и электричества после серебра и меди, обладает довольно хорошей химической устойчивостью.

По химическим свойствам алюминий очень активный металл. Он легко взаимодействует с кислородом при комнатной темпера-

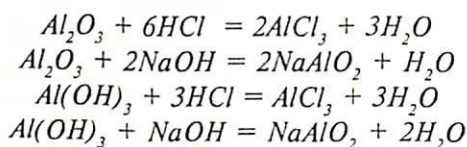
туре, но его поверхность покрывается защитной пленкой Al_2O_3 и предохраняет металл от дальнейшего окисления. Если очистить металл от защитной пленки, то он взаимодействует с водой:



Алюминий растворяется в разбавленных кислотах и растворах щелочей:



Оксиды и гидроксиды алюминия проявляют амфотерные свойства:

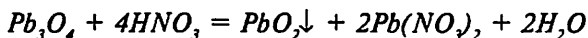


Соли Al^{3+} и алюминаты в растворах сильно гидролизуются. Алюминий не взаимодействует с концентрированной HNO_3 . Металлический алюминий при нагревании взаимодействует с галогенами, выделяя большое количество тепла и света и образуя соответствующие галогениды. При температуре $700-2000^\circ C$ он взаимодействует с серой, азотом и углеродом и образует соответственно сульфид Al_2S_3 , нитрид AlN и карбид Al_4C_3 .

Алюминий со многими металлами образует большое количество сплавов. Среди сплавов других элементов они отличаются легкостью (малым удельным весом), высокой устойчивостью на воздухе, в воде и кислотах, прочностью, хорошими электрическими свойствами и теплопроводностью. Благодаря этим преимуществам алюминий широко применяется во всех отраслях техники.

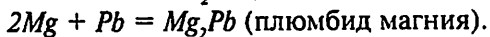
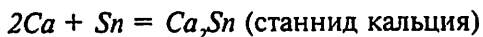
Олово и свинец. Олово и свинец относятся к р-элементам VI группы периодической системы Д.И. Менделеева. Их электронная формула $Sn-5s^25p^2$, $Pb-6s^26p^2$. Это редкие и малорастворимые элементы, имеют 10 и 4 изотопа соответственно. Это блестящие металлы. Электроотрицательность этих элементов уменьшается в ряду $Sn-Pb$. В обычных условиях олово может длительное время находиться на воздухе без всяких изменений, а свинец покрывается защитной пленкой оксида. В воде олово устойчиво, а свинец окисляется растворенным в ней кислородом. При нагревании олово в присутствии кислорода образует оксид SnO_2 . При нагревании

на воздухе свинец сначала образует желтый оксид свинца (II) и затем ярко-красный Pb_3O_4 (сурик). При взаимодействии сурика с азотной кислотой образуется PbO_2 :

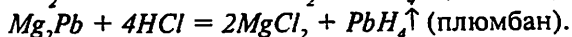


Эти элементы образуют многочисленные простые и комплексные соединения, в которых устойчивой валентностью является 2. Соединения Sn^{2+} — сильные восстановители, а Pb^{+4} — сильные окислители.

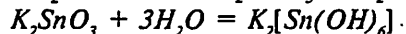
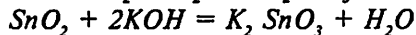
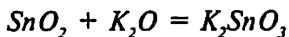
Отрицательную степень окисления олово и свинец проявляют только в соединениях с более электроположительными элементами:



При взаимодействии Ca_2Sn и Mg_2Pb с соляной кислотой образуются более неустойчивые и ядовитые газы:



Оксиды олова SnO и SnO_2 — амфотерны. SnO реагирует с горячими концентрированными щелочами. При сплавлении SnO_2 с оксидами щелочных металлов или с щелочами получают метастаннаты, а в присутствии воды — гексагидроксостанниты:



PbO и PbO_2 — амфотерны, хотя у PbO основные свойства выражены сильнее, чем у PbO_2 — кислотные. Оксидам Sn (IV) и Pb (IV) отвечают очень слабые кислоты — оловянная H_2SnO_3 и свинцовая H_2PbO_3 . Олово и свинец образуют большое количество комплексных соединений, причем более устойчивы соединения их тетрагалогенидов с галогенидами щелочных металлов и галогенидами аммония с координационными числами 6 и 8.

Ионы свинца являются сильными комплексообразователями. Они взаимодействуют с сульфгидрильными группами белков и ферментов, что приводит к уменьшению их активности.

Мышьяк, сурьма и висмут. Мышьяк, сурьма и висмут относятся к р-элементам V группы. Электронная формула $As-4s^24p^3$,

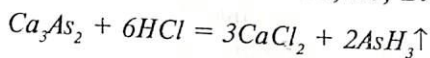
$Sb-5s^25p^3$, $Bi-6s^26p^3$ Содержание их в земной коре невелико. Обычно в природе они встречаются в виде сульфидных руд и чаще сопутствуют другим металлам в полиметаллических рудах. Основными минералами, содержащими As , Sb , Bi , являются As_2S_3 — аурипигмент, $FeAsS$ — мышьяковый колчедан (арсенопирей); Sb_2S_3 — сурьмяный блеск (антимонит), Bi_2S_3 — висмутовый блеск и др. Рассматриваемые элементы могут встречаться и в свободном состоянии.

Мышьяк и сурьма существуют в нескольких аллотропических модификациях. Основными формами для мышьяка являются металлическая, серая и желтая; для сурьмы — желтая, черная и взрывчатая.

Для As , Sb , Bi характерно понижение стабильности частиц, в котором элементы имеют положительную степень окисления по отношению к восстановителю с ростом порядкового номера. Так, мышьяк чаще всего имеет степень окисления +5 или +3, сурьма — в основном +3 (редко +4) и висмут — чаще всего +3 (только очень сильные окислители переводят висмут в состояние +5).

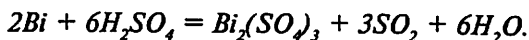
В воде и органических растворителях элементы подгруппы мышьяка не растворимы. В обычных условиях на воздухе сурьма не изменяется, а мышьяк и висмут слегка окисляются с поверхности. При нагревании на воздухе As , Sb , Bi горят с образованием оксидов типа $Э_2O_3$. Гидроксиды $Э(OH)_3$ амфотерны, у $As(OH)_3$ преобладает кислотный, а у $Bi(OH)_3$ — основной характер. Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 существует только в растворе. H_3SbO_3 — сурьмянистая кислота, белый осадок, соли ее называются *антимонитами*.

При кислотной диссоциации от этих кислот может отщепляться молекула воды и образуются очень слабые кислоты: метамышьяковистая $HAsO_2$ и метасурьмянистая $HSbO_2$. Высшим оксидам As_2O_5 и Sb_2O_5 соответствуют мышьяковая H_3AsO_4 и сурьмяная H_3SbO_4 кислоты. Их соли называются *арсенатами* и *антимонатами*, они бесцветны и труднорастворимы в воде. As , Sb , Bi с водородом не реагируют, их водородные соединения $ЭH_3$ получают при действии кислоты на соединения As , Sb , Bi с металлами.

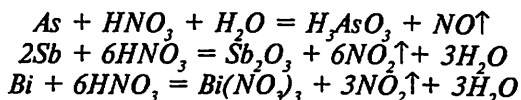


Газообразные гидриды: AsH_3 — арсин, SbH_3 — стелогин и BiH_3 — висмулин — очень неустойчивы и ядовиты. AsH_3 и SbH_3 очень сильные восстановители.

С водой *As*, *Sb*, *Bi* при обычной температуре не взаимодействуют. Они реагируют только с кислотами, проявляющими окислительную способность:



As, *Sb*, *Bi* растворяются в концентрированной азотной кислоте:



Сульфиды *As*, *Sb*, *Bi* окрашены и их часто используют в качественном анализе этих элементов. Сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_2S_5 — желтые, сульфиды сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 — оранжевые, сульфид висмута Bi_2S_3 — черный.

As, *Sb*, *Bi* легко соединяются с галогенами. Из галогенидов наибольшее значение имеют хлориды AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 . С хлоридами некоторых одновалентных металлов они образуют комплексные соединения.

As, *Sb*, *Bi* входят в состав мягких сплавов цветных металлов. Они сильно понижают их температуру плавления, образуя легкоплавкие сплавы.

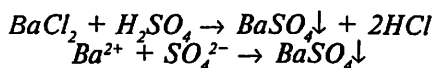
Большинство солей этих элементов токсичны.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ НЕОРГАНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: *Ba*, *Sr*, *Hg*, *Cd*, *Al*, *Sb*, *Pb*, *As*, *Br*, *Sn*

Реакция катиона бария — Ba^{2+}

Реактив — серная кислота — H_2SO_4 .

Серная кислота — H_2SO_4 — и растворимые сульфаты образуют с солями бария белый кристаллический осадок BaSO_4 :

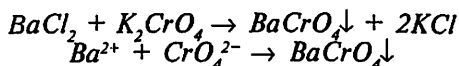


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА BaSO_4

Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

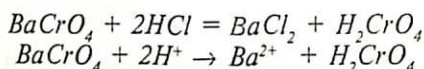
Реактив — хромат калия — K_2CrO_4 .

Хромат калия — K_2CrO_4 — образует с солями бария желтый осадок BaCrO_4 :



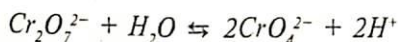
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $BaCrO_4$

Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте:

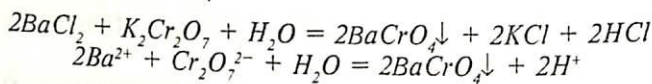


Реактив — дихромат калия — $K_2Cr_2O_7$

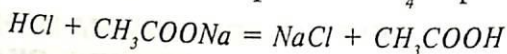
Дихромат калия $-K_2Cr_2O_7$ — образует с солями бария желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$. Причина этого заключается в следующем. В водном растворе ионы $Cr_2O_7^{2-}$ находятся в равновесии с ионами CrO_4^{2-} :



Так как хромат бария менее растворим, чем дихромат, то в осадок выпадает $BaCrO_4$:



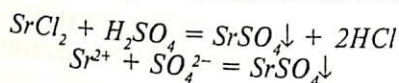
Для полного осаждения ионов Ba^{2+} реакцию следует проводить в присутствии ацетата натрия. Реагируя с сильной кислотой HCl , выделяемой при реакции, в которой $BaCrO_4$ растворяется, он заменит ее слабой CH_3COOH , в которой $BaCrO_4$ не растворяется:



Реакция катиона стронция — Sr^{2+}

Реактив — серная кислота — H_2SO_4

Серная кислота $-H_2SO_4$ — и растворимые сульфаты образуют с солями стронция белый кристаллический осадок $SrSO_4$:



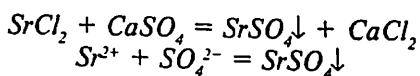
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $SrSO_4$

Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

Реактив — гипсовая вода — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Насыщенный водный раствор гипса образует с солями стронция белую муть $SrSO_4$.

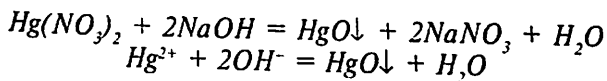
Нагревание раствора ускоряет образование мути. Данная реакция может применяться для обнаружения Sr^{2+} только после отделения Ba^{2+} , дающего подобный эффект:



Реакция ионов ртути — Hg^{2+}

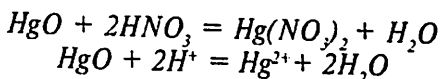
Реактив — гидроксиды натрия и калия — $NaOH$, KOH .

Едкие щелочи при действии на соли ртути выделяют из раствора желтый осадок оксида ртути HgO :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА HgO

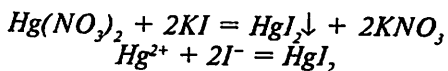
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

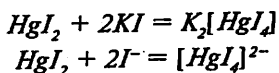
Реактив — йодид калия — KI .

Йодид калия осаждает катионы ртути в виде красно-оранжевого осадка йодида ртути HgI_2 :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА HgI_2

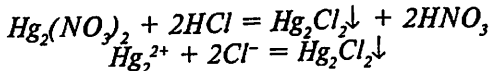
Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексного соединения $K_2[HgI_4]$:



Реакция ионов ртути — Hg_2^{2+} .

Реактив — соляная кислота — HCl .

Соляная кислота с ионами $-Hg_2^{2+}$ образует осадок белого цвета Hg_2Cl_2 :

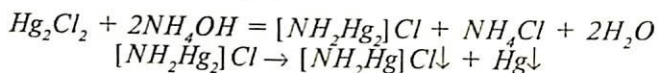


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА Hg_2Cl_2

1. Осадок не растворяется в разбавленных кислотах.

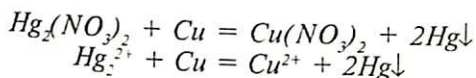
2. Осадок не растворяется в избытке NH_4OH .

3. Осадок при действии избытка NH_4OH чернеет вследствие выделения металлической ртути:



Реактив — металлическая медь — Cu .

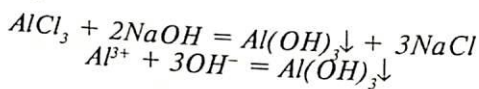
На очищенную медную пластинку (медная монета) нанести 1 — 2 капли раствора $Hg_2(NO_3)_2$. Через некоторое время от выделившейся металлической ртути появляется блестящее металлическое пятно:



Реакция катионов алюминия — Al

Реактив — гидроксиды натрия и калия — $NaOH$, KOH .

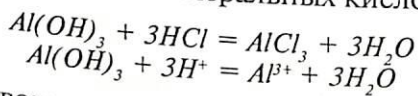
Едкие щелочи при осторожном добавлении выделяют из раствора соли алюминия белый студенистый осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$:



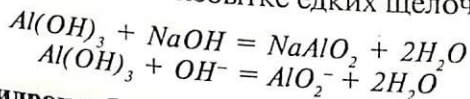
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Al(OH)_3$

$Al(OH)_3$ обладает амфотерными свойствами.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

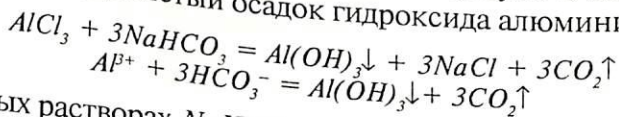


2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей:

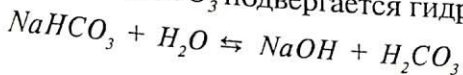


Реактив — гидрокарбонат натрия — $NaHCO_3$.

Гидрокарбонат натрия и карбонаты образуют с солями алюминия белый студенистый осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$:



В водных растворах $NaHCO_3$ подвергается гидролизу:



В растворе этой соли присутствуют ионы OH^- и CO_3^{2-} . Осадок $Al(OH)_3$ менее растворим, чем $Al_2(CO_3)_3$, поэтому и выпадает осадок $Al(OH)_3$.

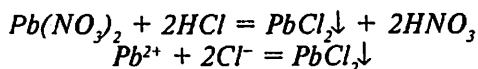
Реактив — ализарин красный — S — $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$.

Ализарин красный образует с солями алюминия лак красно-розового цвета. Реакция проводится на полоске фильтровальной бумаги, куда помещают каплю раствора соли алюминия. Пятно обрабатывают газообразным аммиаком. Для этого фильтровальную бумагу помещают над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Пятно по периферии обводят капилляром с ализарином и опять обрабатывают газообразным аммиаком. На фоне (окраска ализарина в аммиачной среде) появляется красно-розовое окрашивание. Ализарин красный (1,2 диоксиантрохинон - 3 - сульфонат натрия) образует с алюминием внутрикомплексную соль.

Реакции иона свинца — Pb^{2+}

Реактив — соляная кислота — HCl .

Разбавленная соляная кислота выделяет из раствора солей свинца белый хлопьевидный осадок хлорида свинца $PbCl_2$:

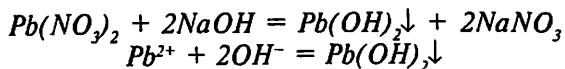


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $PbCl_2$

1. Осадок растворяется в кипящей воде.
2. Осадок не растворяется в кислотах.
3. Осадок не растворяется в едких щелочах.

Реактив — гидроксиды натрия, калия — $NaOH$, KOH .

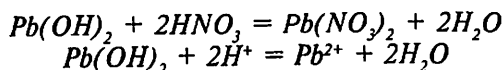
Едкие щелочи при осторожном прибавлении к солям свинца выделяют из раствора осадок гидроксида свинца $Pb(OH)_2$:



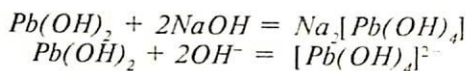
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Pb(OH)_2$

$Pb(OH)_2$ обладает амфотерными свойствами.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

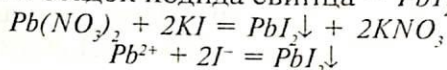


2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей:



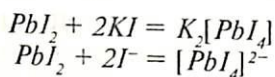
Реактив — йодид калия — KI.

Йодид калия — KI — образует с растворимыми солями свинца желтый аморфный осадок йодида свинца — PbI_2 :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА PbI_2

1. Осадок частично растворяется в избытке реактива:



2. Осадок растворяется в кипящей воде.

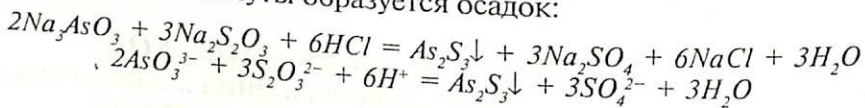
3. Осадок растворяется при кипячении в разбавленной уксусной кислоте. Если затем раствор медленно охлаждать, то осадок теперь будет выделяться в виде блестящих золотисто-желтых кристаллов. Это одна из красивых реакций качественного анализа.

Реакции иона мышьяка — As^{3+}

Реактив — тиосульфат натрия — $Na_2S_2O_3$.

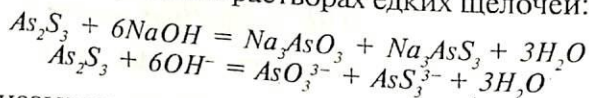
Тиосульфат натрия в кислой среде (HCl) образует с солями мышьяка желтый осадок сульфида мышьяка As_2S_3 .

В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na_3AsO_3 , 1 каплю раствора HCl и 2–3 капли раствора $Na_2S_2O_3$. Смесь доводят до кипения. Через 2–3 минуты образуется осадок:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА As_2S_3

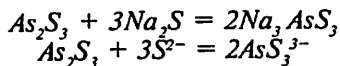
1. Осадок растворяется в растворах едких щелочей:



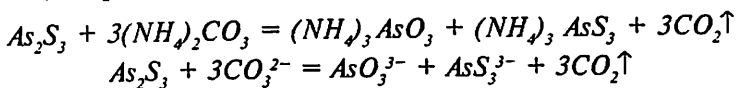
Na_3AsS_3 называется тиосолюю. Это соли соответствующих тиокислот. Тиокислоты подобны кислородным кислотам тех же элементов с той лишь разницей, что в них атомы кислорода заменены атомами серы:

H_3AsO_3 — мышьяковистая кислота, H_3AsS_3 — тиомышьяковистая кислота.

2. Осадок растворяется в сернистых щелочах Na_2S , K_2S :



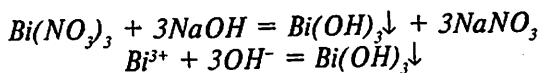
3. Осадок растворяется в карбонате аммония:



Реакции иона висмута — Bi^{3+} .

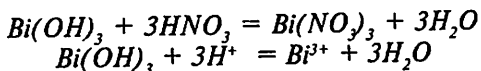
Реактив — гидроксиды натрия и калия — $NaOH$, KOH .

Едкие щелочи образуют с солями висмута белый осадок гидроксида висмута — $Bi(OH)_3$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА $Bi(OH)_3$

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

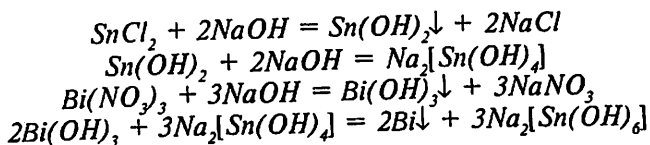


2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив — хлорид олова (II) — $SnCl_2$.

Хлорид олова (II) в сильно щелочной среде восстанавливает из солей ион Bi^{3+} до металлического висмута, который выделяется в виде черного осадка.

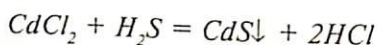
К раствору соли $SnCl_2$ добавляют раствор $NaOH$, образуется белый осадок $Sn(OH)_2$, который обладает амфотерными свойствами. Осадок растворяется в избытке $NaOH$. Затем добавляется раствор соли висмута. При этом от действия $NaOH$ выделяется белый аморфный осадок $Bi(OH)_3$, который мгновенно чернеет вследствие выделения мелко раздробленного восстановленного металлического висмута:



Реакции иона кадмия — Cd^{2+}

Реактив — сероводород — H_2S .

Сероводород с катионами Cd^{2+} образует желтый осадок сульфида кадмия CdS :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА CdS

1. Осадок не растворяется в разбавленной соляной кислоте.
2. Осадок растворяется в теплой разбавленной азотной кислоте.
3. Осадок растворяется в концентрированных кислотах.

Обучающие задачи и эталон их решения

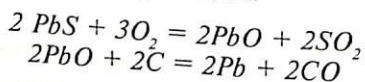
Задача № 1. Сколько металлического свинца можно получить из 25 г свинцового блеска, содержащего 6% примесей:

Дано:

$$\begin{aligned} m(\text{руды}) &= 25 \text{ г} \\ \omega(\text{примеси}) &= 6\% \\ m(\text{PbS}) &= 239,25 \text{ г/моль} \\ m(\text{Pb}) &= 207,19 \text{ г/м} \\ \hline m(\text{Pb}) &- ? \end{aligned}$$

Эталон решения:

Уравнение происходящих реакций:



Находим массу примеси в свинцовом блеске:

$$25 \text{ г (руды)} - 100\%$$

$$x \text{ ----- } 6\%$$

$$m(\text{примеси}) = 1,5 \text{ г.}$$

$$x = \frac{25 \cdot 6 \text{ г} \cdot \%}{100 \%} = 1,5 \text{ г}$$

Находим массу чистого PbS :

$$m(\text{PbS}) = 25 \text{ г (руды)} - m(\text{примеси}) = 25 \text{ г} - 1,5 \text{ г} = 23,5 \text{ г.}$$

Находим массу свинца, полученного из 23,5 г PbS . По уравнению реакций видно, что 1 моль PbS образует 1 моль Pb .

Отсюда: $1 \text{ моль} \cdot 239,25 \text{ г/моль} = 239,25 \text{ г PbS}$ образует $1 \text{ моль} \cdot 207,19 \text{ г/моль} = 207,19 \text{ г Pb}$. Запишем:

$$\begin{array}{r} 239,25 \text{ г PbS} - 207,19 \text{ г Pb} \\ 23,5 \text{ г PbS} - x \text{ г Pb} \end{array}$$

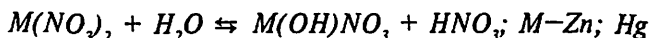
$$x = \frac{207,19 \cdot 23,5 \text{ г} \cdot \text{г}}{239,25} = 20,35 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{Pb}) = 20,35 \text{ г}$.

Задача №2. В каком из разбавленных растворов солей (концентрации одинаковы) рН ниже: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$?

Эталон решения:

Соли ртути и цинка, как соли, образованные слабыми основаниями, в водных растворах подвергаются гидролизу. Гидролиз протекает ступенчато:



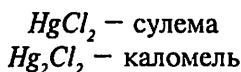
Данный равновесный процесс зависит от диссоциации иона $M(\text{OH})^+$:



качественной характеристикой которого является временная $K_{\text{дисс}}$. Причем, чем выше ее значение, тем полнее идет процесс диссоциации. Известно, что $K_{\text{дисс}}([\text{Zn}(\text{OH})]^+) = 4 \cdot 10^5$; $K_{\text{дисс}}([\text{Hg}(\text{OH})]^+) = 5 \cdot 10^{-11}$; $K_{\text{дисс}}([\text{Zn}(\text{OH})]^+) > K_{\text{дисс}}([\text{Hg}(\text{OH})]^+)$, следовательно, рН соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ меньше, чем $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и поэтому гидролиз соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ протекает в большей степени, чем $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Зопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

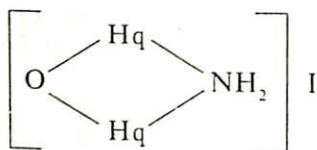
1. В медицинской практике используются хлорные соединения ртути:



Можно ли качественным путем установить принадлежность каждого препарата. Ответ подтвердите уравнением реакций.

2. Щелочной раствор тетраиодомеркурата II калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ используется в анализе медицинских препаратов для обнаружения иона NH_4^+ в медицинских препаратах.

Смесь $K_2[HgI_4] + KOH$, называемая реактивом Неслера, с ионом NH_4^+ образует красно-бурый осадок:



Напишите уравнение реакции этого реактива с NH_4Cl , который имеет диуретическое действие.

3. На чем основано применение $Al(OH)_3$ внутрь для лечения желудочно-кишечных заболеваний, сопровождаемых повышенной кислотностью желудочного сока? Как вы думаете, почему в большом количестве препарат опасно принимать внутрь?

4. Соли бария являются для человека токсичными. Почему же в медицинской практике используется $BaSO_4$ при рентгенологических обследованиях желудочно - кишечного тракта?

Ситуационные задачи

Задача 1. Детская присыпка содержит: оксида цинка — 1 часть, крахмала — 2 части, талька — 8 частей. Какова массовая доля (%) этих компонентов в порошке?

Ответ: $\omega\%(ZnO) = 9,094\%$; $\omega\%(крах) = 18,2\%$; $\omega\%(тальк) = 72,7\%$

Задача 2. Ацетат свинца — $Pb(CH_3COO)_2$ — является вяжущим средством. Его используют при воспалительных заболеваниях кожи. Применяется 0,5% раствор. Рассчитайте массу этого вещества для приготовления 100 мл 0,5% (масс.) раствора. Какова массовая доля свинца (%) в этом растворе: $\rho = 1$ г/мл.

Ответ: $m(Pb(CH_3COO)_2) = 0,5$ г. $\omega\%(Pb) = 0,32\%$.

Тестовые вопросы

1. Укажите неорганогенные элементы:

- а) O, Cu, Hg, б) Al, Ba, As,
в) Al, Hg, Fe, г) Cu, Fe, Na.

2. Какое соединение является реагентом на катион свинца?

- а) NaCl, б) HNO_3 ,
в) H_2SO_4 , г) KI.

3. Какое соединение обладает рентгеноконтрастным свойством и применяется в рентгенологии?

- а) CaSO_4 , б) BaSO_4 ,
в) Na_2SO_4 , г) K_2SO_4 .

4. Укажите соединение, которое применяется в медицине в качестве гипсовой повязки?

- а) BaSO_4 , б) CaSO_4 ,
в) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, г) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. Укажите ряд р-элементов?

- а) Al, Pb, Hg, б) Hg, Au, Ag,
в) Al, As, Pb, г) Pb, Au, Hg.

6. Какое соединение мышьяка применяется в стоматологии?

- а) AsH_3 , б) As_2S_3 ,
в) As_2O_3 , г) Na_2AsO_3 .

7. Какой из следующих элементов обладает наиболее канцерогенным свойством?

- а) Ca, б) Cu,
в) Ni, г) Ba.

8. As_2O_3 это:

- а) основной оксид, б) кислотный оксид,
в) амфотерный оксид, г) индифферентный оксид.

9. Какой элемент вызывает некроз?

- а) As, б) Ba, в) Ni, г) Li.

10. Укажите реагент на катион Bi^{3+}

- а) SnCl_2 , б) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в) H_3AsO_3 , г) KI.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Реакция на катион Ba^{2+} . Реактив – хромат калия – K_2CrO_4 .

В пробирку поместить 5 капель BaCl_2 , 3 – 5 капель CH_3COONa , 3 капли раствора K_2CrO_4 . Появляется осадок BaCrO_4 желтого цвета. Осадок растворяется в сильных кислотах, а в CH_3COOH не растворяется. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 2. Реакция на катион Hg^{2+} . Реактив – калий йодид – KI.

К 3–5 каплям $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавить 3 – 5 капель раствора KI. Появляется осадок HgI_2 красно-бурого цвета. Осадок растворяется

ный поток растворителя, т.е. гидродинамическое сопротивление. Этот эффект получил название электрофотометрического торможения.

Ионы, образующие ионную атмосферу, расположены вокруг противоположно заряженного иона равномерно. При наложении на раствор разности потенциалов возникает противоположно направленная тенденция в перемещении катионов и анионов, что приводит к нарушению равномерности расположения ионов в ионной атмосфере; катионы, например, будут находиться преимущественно сзадидвигающегося к аноду аниона. Это также приводит к замедлению скорости его перемещения, т.е. физически к уменьшению электрической подвижности. Этот эффект получил название *релаксационного торможения*.

Кондуктометрия

Кондуктометрией называют физико-химический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости проводников второго рода. Кондуктометрию используют для определения концентрации электролитов. Различают прямые и косвенные кондуктометрические методы.

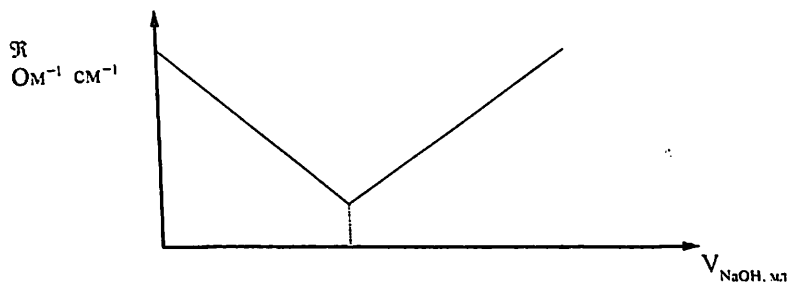
При прямых измерениях предварительно строится градуировочный график, выражающий зависимость сопротивления от концентрации $R=f(c)$, по которому затем проводится определение концентрации электролитов в исследуемых растворах. Такие измерения проводятся для оценки суммарного содержания электролитов, например, при анализе вод минеральных источников, сточных вод промышленных предприятий, при контроле качества воды народно-хозяйственного назначения, дистиллированной и деионизированной воды.

При косвенных кондуктометрических измерениях по назначению сопротивления раствора находят, например, точку эквивалентности в процессе титрования. Титрование с кондуктометрической индикацией точки эквивалентности используется в тех случаях, когда применение обычного индикатора невозможно (мутные, интенсивно окрашенные растворы и т.д.). Кроме того, этот метод позволяет широко использовать разнообразные типы реакций, сопровождающихся изменением электропроводности анализируемых растворов, определить конечную точку титрования по пересечению двух прямых и соответственно вычислить

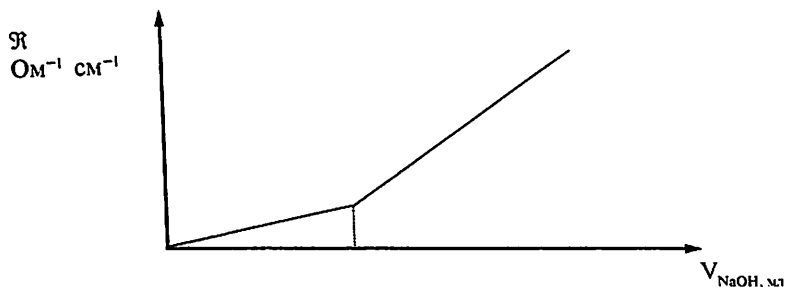
точку эквивалентности, произвести дифференцированное титрование смесей электролитов и при этом построить кондуктометрические кривые титрования.

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение удельной электропроводимости раствора при добавлениях титранта. Для построения кондуктометрической кривой используют значения удельной электропроводимости раствора, получаемые измерениями после добавления каждой порции титранта.

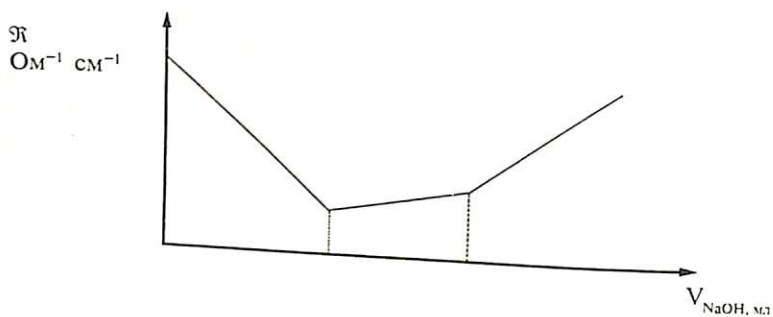
При титровании сильной кислоты сильным основанием очень подвижные ионы водорода заменяются менее подвижными ионами металлов. Поэтому электропроводимость раствора понижается до минимума в эквивалентной точке, а при дальнейшем титровании за счет избытка ионов металлов и подвижных ионов OH^- электропроводимость возрастает.



При титровании слабой кислоты сильным основанием электропроводимость раствора несколько повышается за счет замены малодиссоциированной кислоты, полностью диссоциируемой солью. Электропроводимость повышается постепенно до эквивалентной точки, а затем резко за счет накопления в растворе ионов металла и OH^- .



При титровании смеси сильной и слабой кислот вначале нейтрализуется сильная кислота, а затем слабая. Поэтому электропроводимость раствора вначале понижается до минимума в эквивалентной точке сильной кислоты, а затем постепенно возрастает до эквивалентной точки слабой кислоты, после полной нейтрализации слабой кислоты электропроводимость резко возрастает.



Ситуационные задачи

Задача №1. Рассчитайте предельную молярную электрическую проводимость бромида лития при 298 К.

Эталон решения:

Предельную молярную электрическую проводимость ионов Li^+ и Br^- рассчитывают по формуле: $\alpha = F \cdot U$, при этом электрическая подвижность ионов равна: $U(Li^+) = 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$

$$U(Br^-) = 8,12 \text{ см}^2$$

$$\lambda(Li^+) = U(Li^+)F = 4,01 \cdot 10^{-4} \cdot 96,500 = 38,7 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda(Br^-) = U(Br^-)F = 8,12 \cdot 10^{-4} \cdot 96,500 = 78,4 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Предельную молярную электрическую проводимость бромида рассчитывают по формуле:

$$\lambda_{max}(LiBr) = \lambda(Li^+) + \lambda(Br^-) = 38,7 + 78,4 = 117,1 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Задача №2. Удельная электрическая проводимость раствора пропионовой кислоты с концентрацией $c(C_2H_5COOH) = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль дм}^{-3}$ равна $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Вычислите степень и константу ионизации пропионовой кислоты ($T=298 \text{ К}$).

Эталон решения:

Молярную электрическую проводимость при данной концентрации рассчитывают по формуле:

$$\lambda_c = \frac{R}{C \cdot 10^{-3}} = \frac{1,21 \cdot 10^{-4}}{7,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}} = 15,5 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

По закону Кольрауша находят предельную молярную электрическую проводимость, при этом:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{H}^+} &= 349,8 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \\ \lambda_{\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-} &= 35,8 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \\ \lambda_{\text{max}} = \lambda_{(\text{H}^+)} + \lambda_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-)} &= 349,8 + 35,8 = 385,6 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Степень ионизации пропионовой кислоты в растворе указанной концентрации рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\text{max}}} = \frac{15,5 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}{385,6 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,04 \text{ или } 4\%$$

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(4,02 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 7,8 \cdot 10^{-3}}{1 - 4,02 \cdot 10^{-2}} = 1,31 \cdot 10^{-5}$$

Задача №3. В качестве плазмозамещающего раствора применяется раствор Рингера—Локка, имеющий пропись:

<i>V(NaCl)</i>	0,9г
<i>KCl</i>	0,02г
<i>CaCl₂</i>	0,02г
<i>NaHCO₃</i>	0,02г
<i>C₆H₁₂O₆</i>	0,1г

Вода для инъекций до 100 мл.

Вычислите ионную силу этого раствора и активность иона натрия.

Эталон решения:

Рассчитаем молярные концентрации электролитов по формуле:

$$c(x) = \frac{m(x)}{M(x)} \cdot V$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0,9}{58,5} \cdot 0,1 = 0,154 \text{ моль/л}$$

$$c(KCl) = \frac{0,02}{74,5} \cdot 0,1 = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,00268 \text{ моль/л}$$

$$c(CaCl_2) = \frac{0,02}{111} \cdot 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,0018 \text{ моль/л}$$

$$c(NaHCO_3) = \frac{0,02}{84} \cdot 0,1 = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,00238 \text{ моль/л}$$

Вычислим суммарную концентрацию хлорида-иона с (Cl^-)

$$c(Cl^-) = c(NaCl) + c(KCl) + 2c(CaCl_2) = 0,154 + 0,00268 + 2 \cdot 0,0018 = 0,160 \text{ моль/л}$$

и суммарную концентрацию ионов натрия:

$$c(Na^+) = c(NaCl) + c(NaHCO_3) = 0,154 + 0,00235 = 0,156 \text{ моль/л}$$

Концентрации остальных ионов равны концентрации электролитов, в состав которых входят эти ионы: ионную силу раствора рассчитываем по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} [c(Na^+) + c(K^+) + c(Ca^{2+}) \cdot 2^2 + c(Cl^-) + c(HCO_3^-)] =$$

$$\frac{1}{2} (0,156 + 0,00268 + 0,00180 \cdot 4 + 0,160 + 0,00235) = 0,164 \text{ моль/л}$$

Полученное значение ионной силы соответствует значению I для плазмы крови:

$$f(Na^+) = 0,72$$

$$a = f \cdot c = 0,72 \cdot 0,156 = 0,112$$

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы:

1. Приведите выражение константы ионизации для слабой кислоты и слабого основания (по вашему выбору).
2. Как константа ионизации слабого электролита связана со степенью его ионизации?
3. Как изменяется удельная электрическая проводимость раствора электролита с увеличением концентрации? Объясните характер зависимости.
4. Как изменяется молярная электрическая проводимость электролита с увеличением разведения? Объясните характер зависимости.

5. Сформулируйте закон Кольрауша.

6. Почему поведение ионов в растворах электролитов более точно определяется их активностью, а не концентрацией?

7. Как определяется коэффициент активности иона в растворе?

8. В чем заключается суть электрофоретического и релаксационного торможения ионов?

Тестовые вопросы

1. Укажите формулу определения молярной электропроводности:

а) $\mathfrak{R} = \frac{K}{R}$, б) $\lambda = \frac{1000}{C} \cdot \mathfrak{R}$,

в) $\lambda = K \cdot \lambda$, г) $\lambda = \frac{1}{\rho}$,

д) $\lambda = \frac{1000}{C}$.

2. Укажите формулу определения предельной молярной электропроводности:

а) $\lambda_{\infty} = \lambda_k - \lambda_a$ б) $\lambda_{\infty} = \frac{\lambda_k}{\lambda_a}$

в) $\lambda_{\infty} = \lambda \cdot K$ г) $\lambda_{\infty} = \lambda_k + \lambda_a$

д) $\lambda_{\infty} = \frac{\lambda_a}{\lambda_k}$

3. От каких факторов зависит ионная сила раствора?

а) заряда каждого из присутствующих ионов;

б) температуры;

в) концентрации каждого из присутствующих ионов;

г) коэффициента активности каждого из присутствующих ионов;

д) изотонического коэффициента каждого из присутствующих ионов.

4. Для каких целей используется электропроводимость?

1) для определения степени диссоциации;

2) для экспресс-диагностики;

3) для измерения потенциалов;

- 4) для измерения ЭДС;
- 5) для измерения константы диссоциации электролита.
 а) 1,2,3, б) 4,5,6, в) 1,2,6, г) 2,3,4, д) 3,4,5.
5. В каком случае для определения концентрации растворов используют кондуктометрическое титрование?
- а) для исследования электролитов;
 б) для исследования неэлектролитов;
 в) для исследования окрашенных растворов;
 г) для исследования мутных растворов;
 д) для исследования мутных и окрашенных растворов.
6. Определите проводники второго рода:
- 1) углерод, 2) графит, 3) соли, 4) кислоты, 5) основания, 6) оксиды, 7) сплавы металлов, 8) металлы.
- а) 1,2,3,4, б) 5,6,7,8,
 в) 1,2,7,8, г) 2,3,4,5,
 д) 4,5,6,7.
7. Укажите величины, используемые для определения константы диссоциации:
- 1) концентрация электролита, 2) температура, 3) подвижность катионов, 4) объем электролита, 5) степень диссоциации, 6) заряд катиона, 7) заряд аниона, 8) подвижность аниона.
- а) 2,4,6,7, б) 1,3,5,8,
 в) 5,6,7,8, г) 1,2,3,4,
 д) 4,5,6,7.
8. Указать факторы, влияющие на подвижность ионов в растворе электролита:
- 1) природа иона, 2) объем раствора, 3) температура, 4) заряд иона, 5) природа растворителя, 6) объем растворителя, 7) концентрация растворенного вещества, 8) давление.
- а) 1,2,3,4, б) 5,6,7,8,
 в) 2,4,5,6, г) 4,5,6,7,
 д) 1,3,5,7,
9. Определите изменение электропроводимости биологических жидкостей при различных заболеваниях:
- 1) при сахарном диабете наблюдается уменьшение электропроводимости мочи и крови,
 2) при пиелонефрите электропроводимость мочи уменьшается вследствие увеличения белка в моче,

3) при сахарном диабете наблюдается увеличение электропроводимости мочи и крови,

4) при пиелонефрите электропроводимость мочи повышается вследствие увеличения концентрации различных ионов,

5) при повышенной кислотности электропроводимость желудочного сока повышается,

6) при пониженной кислотности электропроводимость желудочного сока понижается,

7) при пониженной кислотности желудочного сока электропроводимость уменьшается,

8) при повышенной кислотности желудочного сока электропроводимость увеличивается.

а) 1,2,3,4,

б) 5,6,7,8,

в) 1,2,7,8,

г) 3,4,5,6,

д) 2,3,4,5.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Работа 1. Определение степени и константы диссоциации раствора слабого электролита с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л.

Наполнив исследуемой жидкостью сосуд, произвести измерение сопротивления R_x с помощью реохордного моста Р-38. Для этого необходимо:

1. Подвести к гнездам питания прибора напряжение переменного тока 127 или 220 В с частотой 50 Гц, переключатель «питания» поставить в положение «∞».

2. Соединить электроды электролитической ячейки с зажимами « R_x ».

3. Переключатель плеча сравнения установить в положение «установка нуля» и, установив переключатель «гальв» в положение «точно», вращением корректора установить стрелку гальванометра в нулевое положение.

4. Установить переключатель «гальв» в положение «грубо» и уравновесить мост вращением рукояток плеча сравнения и реохорда, а затем перевести переключатель «гальв» в положение «точно» и вращением рукоятки реохорда доуравновесить мост.

5. Произвести отсчет значений сопротивлений сравнительного плеча «R» и отношения «m» (по шкале), определить значение измеряемого сопротивления по формуле:

$$R_x = mR, \text{ Ом}$$

№	Объем исследуемой жидкости, мл	R , Ом	m , А	R_x , Ом	\mathfrak{R} , Ом ⁻¹ см ⁻¹	λ , Ом ⁻¹ см ² г-экв ⁻¹	α	K
1.	50							
2.	50							
3.	50							
Среднее значение								

Вычислить значение \mathfrak{R} , λ , α , K по формуле:

$$\mathfrak{R} = \frac{K}{R_x}, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1000}{c} \cdot \mathfrak{R}, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_x}; K = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c \cdot \lambda_x}{\lambda \alpha (\lambda_x - \lambda)},$$

где \mathfrak{R} — удельная электропроводность, Ом⁻¹см⁻¹,
 R_x — сопротивление слабого электролита, Ом,
 K — константа электролитической ячейки,
 λ — молярная электропроводность при данном разведении, Ом⁻¹ см² г-ЭКВ⁻¹,
 λ_x — молярная электропроводность при бесконечном разведении, Ом⁻¹ см² г-ЭКВ⁻¹,
 $\lambda_x = \lambda_K + \lambda_A$,
 λ_K, λ_A — соответственно предельные подвижности катиона и аниона,

c — молярная концентрация эквивалента раствора,

α — степень диссоциации,

K — константа диссоциации.

Работа 2. Количественное определение концентрации раствора методом кондуктометрического титрования.

В сосуд для определения электропроводности налить 40 мл исследуемого раствора. Измерить исходное сопротивление реохордным мостом Р-38. Затем из бюретки к исследуемому раствору

прилить рабочий раствор порциями по 1 мл. После добавления каждой порции измерять сопротивление. Результаты титрования записать в таблицу:

№	Исследуемый раствор, мл	V рабоч. р-ра, мл	R, Ом	M	R ₁ , Ом R ₂ =R	g, Ом ⁻¹ см ⁻¹	Точка эквивалентности, мл	C($\frac{t}{z}$) моль/л	
1. 2. 3. 4. 5. 6.	HCl	NaOH 1 3 4 5 6 7							
1. 2. 3. 4. 5. 6.		CH ₃ COOH	NaOH 1 3 4 5 6 7						
1. 2. 3. 4. 5. 6.			NH ₄ OH	HCl 1 3 4 5 6 7					

По полученным данным построить кривую в координатах $g - V_{\text{раб}}$, по которой определить точку эквивалентности. Затем рассчитать концентрацию исследуемого раствора по формуле:

$$c\left(\frac{t}{z}\right) = \left(\frac{V_{\text{раб}} \cdot N_{\text{раб}}}{V_{\text{исл}}}\right), \text{ г-экв/л}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида аммония в 12%-ном водном растворе ($\rho=1,109$ г/мл). Удельная электрическая проводимость этого раствора равна $0,01041 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

2. Вычислите степень и константу ионизации масляной кислоты, если удельная его электрическая проводимость с концентрацией $0,0156$ моль/л равна $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

3. Рассчитайте ионную силу плазмозамещенного солевого раствора «триосоль», имеющего следующие прописи:

$NaCl$	0,5 г
KCl	0,1 г
$NaHCO_3$	0,4 г

Вода для инъекции до 100 мл.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH БИОЖИДКОСТЕЙ

Цель занятия: Научиться определять pH биожидкостей потенциометрическим методом.

Значимость изучаемой темы: Температура тела, определенное осмотическое давление, а также значение pH различных биожидкостей являются основой постоянства организма. Например, pH крови = $7,4 \pm 0,04$, желудочного сока = $1,85 \pm 0,15$, слюны = $6,60 \pm 0,30$ и т.д.

Значительное изменение pH биологических систем, в первую очередь крови, приводит к серьезным патологическим процессам.

Определение pH крови, мочи, желудочного сока имеет важное значение в медицине при диагностике различных заболеваний.

Определение pH биожидкостей потенциометрическим методом — точное и надежное определение. Эту методику можно использовать в тех случаях, когда невозможно определить pH биожидкостей другими способами, например титриметрическим методом. Потенциометрическим же методом можно определять pH крови, окрашенных и мутных растворов и т.д.

Потенциометрический метод определения pH нашел широкое применение в биохимических анализах.

Исходный уровень знаний:

1. Потенциал.
2. Разность потенциалов.
3. Гальванические элементы.
4. Постоянные и переменные источники тока.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. М., 1989, стр. 234–235.

2. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М., 1975, стр. 59—75.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Потенциалы, образующиеся на границе металл — вода, металл — раствор его соли.
2. Устройство гальванического элемента. Элемент Якоби — Даниэля.
3. Зависимость электродного потенциала от природы металла, концентрации, температуры. Уравнение Нернста.
4. Виды электродов: электроды сравнения (стандартные электроды), электроды определения, ионоселективные электроды. Электроды первого и второго рода.
5. Мембранные и диффузные потенциалы и их биологическое значение.
6. Окислительно-восстановительные системы и их биологическое значение.
7. Потенциометрическое определение рН растворов.
8. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Если металлическую пластинку погрузить в воду или раствор ее соли, то за счет разрушения кристаллической решетки небольшая часть иона металла будет переходить в воду или в раствор. В результате этого металл приобретает некоторый отрицательный заряд, а прилежащий к нему слой воды или раствора заряжается положительно за счет катионов, удерживаемых отрицательным зарядом металла. На границе раздела металл — вода или металл — раствор образуется двойной электрический слой. Возникший потенциал препятствует дальнейшему переходу ионов металла в воду или в раствор. В случае, когда металл помещен в раствор собственной соли, переходу ионов металла в раствор будут противодействовать уже имеющиеся в растворе такие же ионы, в результате которого ионы металла из раствора будут вновь входить в состав кристаллической решетки металла.

Если в системе, состоящей из металла, опущенного в раствор своей соли, преобладает процесс перехода ионов металла в раствор, то металл приобретает отрицательный заряд, если же преоб-

ладает обратный процесс, то есть процесс осаждения катионов на металле, то металл приобретает положительный заряд. В каждом случае между поверхностью металла и прилежащим слоем воды или раствора возникает разность потенциалов. Эту разность электрических потенциалов, или скачок потенциала на границе металл — раствор, называют *электродным потенциалом*.

Возникшие потенциалы ограничивают процесс дальнейшего перехода ионов с металла или на металл. На основании этого для каждого металла и определенной концентрации его соли вычислены значения электродного потенциала. В таблице приведены стандартные (нормальные) электродные потенциалы некоторых металлов. Металлы, расположенные в ряду до водорода, заряжаются отрицательно, а ниже водорода — положительно.

Значения стандартных электродных потенциалов металлов при 25°C

<i>Электрод (металл/ион)</i>	$E_{0, в}$	<i>Электрод (металл/ион)</i>	$E_{0, в}$
Li/Li ⁺	- 3,02	Pb /Pb ²⁺	-0,126
K/K ⁺	- 2,92	H ₂ /H ⁺	± 0,000
Na/Na ⁺	- 2,713	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Al/Al ³⁺	- 1,66	Ag/Ag ⁺	+0,80
Mn/Mn ²⁺	- 1,05	Hg/Hg ⁺	+0,799
Zn/Zn ²⁺	- 0,763	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Fe/Fe ²⁺	- 0,441	Pt/Pt ²⁺	+1,20
Ni/Ni ²⁺	- 0,23	Au/Au ⁺	+1,70

Потенциал, возникший на металлической пластинке, погруженной в раствор соли этого же металла с активностью ионов данного металла 1 г-ион/л, при сравнении с потенциалом водородного электрода, потенциал которого принято считать равным 0, называют *нормальным электродным потенциалом*. Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации или точнее активности ионов металла в растворе и от температуры.

Устройство гальванического элемента

Устройство, состоящее из двух электродов, опущенных в раствор соли, в котором химическая энергия превращается в электрическую и обратно, называется *гальваническим элементом*.

Гальванические элементы могут состоять:

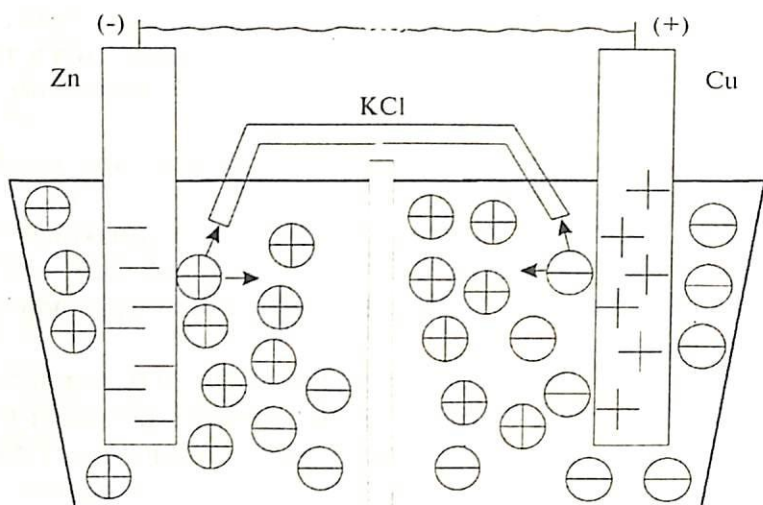
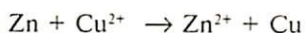
1. Из двух электродов, отличающихся по значению электродного потенциала — $Zn | Zn^{2+} (-0,762)$ и $Cu | Cu^{2+} (+0,34)$.
2. Из двух различных электродов, имеющих одинаковое значение электродного потенциала $Cu | Cu^{2+} (+0,34)$ и $Au | Au^{+} (+1,70)$.
3. Из двух одинаковых электродов, опущенных в раствор соли разной концентрации.

Последний называют концентрационным гальваническим элементом. Электрод, опущенный в раствор с большей концентрацией соли, будет положительным по отношению к электроду, помещенному в раствор с меньшей концентрацией. Заряды электродов могут быть и одинаковыми по знаку, но в силу разности концентраций соли величина их будет неодинакова, что и требуется для возникновения электродвижущей силы (Э.Д.С.).

В первых двух случаях для возникновения электродвижущей силы (Э.Д.С.) имеет значение только абсолютная величина разности потенциалов двух электродов, а не знаки их зарядов.

Элемент Якоби — Даниэля состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы соответствующих солей. Так как цинк в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до водорода, а медь после водорода, то цинковый электрод заряжается отрицательно, а медный — положительно. Растворы соединены стеклянной трубочкой, заполненной агар-агаром, содержащим KCl . При замыкании внешней цепи электроны с цинка переходят на медный электрод и присоединяются к осаждающим на нем ионам меди. Цинковый электрод постепенно будет растворяться, а медный — наоборот, ионы меди будут осаждаться из раствора на электроде. Образующийся избыток ионов Zn^{2+} в левой части элемента диффундирует через трубочку, заполненную агар-агаром, содержащим KCl , в правую часть, а SO_4^{2-} — в левую, взаимно нейтрализуясь.

Источником электрической энергии в элементе служит химическая реакция вытеснения меди цинком:



Электродный потенциал определяется формулой В. Г. Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{+n}},$$

где E — электродный потенциал для данного электрода.

E° — потенциал нормального электрода, соответствующий потенциалу электрода при $a_{\text{Me}^{+n}}$, равной 1 моль/л.

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

T — температура раствора по Кельвину,

n — заряд иона металла в растворе,

F — число Фарадея, равное 96500 К/моль,

$a_{\text{Me}^{+n}}$ — активность иона металла в растворе в моль/л.

Гальванические элементы бывают обратимые и необратимые. Так, например, если в гальваническом элементе Даниэля — Якоби электрический ток пустить в обратном направлении, то это вызовет обратные процессы на электродах: цинк будет выделяться на электроде, а медь растворяться, система будет возвращаться в исходное состояние. Элементы, в которых прохождение тока в обратном направлении вызывает обратные процессы, называют *обратимыми*. Если элемент из медного и цинкового электрода опустить в серную кислоту, то при его работе цинк будет растворяться, а на медном электроде будет выделяться водород. При обратном направлении тока медь будет растворяться, на цин-

ковом электроде будет выделяться водород. Такие электроды называют *необратимыми*.

Электроды не всегда представляют собой пластинку металла, погруженную в раствор соли. Иногда вместо раствора соли используют пасту, содержащую необходимую соль (в каломельных электродах); применяют газовые электроды, в которых роль металлической пластинки выполняет адсорбированный на индифферентной пластинке (золото, платина) газ — в водородном и кислородном электродах и т.д.

Все эти электроды работают на основе обмена ионами между пластинкой и раствором и называются обратимыми относительно аниона или катиона (смотря что обменивается). Различают электроды первого рода, обратимые относительно одного из ионов, и электроды второго рода, обратимые относительно обоих видов ионов раствора.

Электроды сравнения

Электроды, которые под влиянием внешних факторов не изменяют значение электродного потенциала, называют *электродами сравнения*.

В настоящее время каких-либо способов для оценки абсолютных значений электродных потенциалов не существует. Для этого ограничиваются установлением их абсолютной величины путем сравнения с потенциалом стандартного электрода, значение которого условно принято за нуль.

В качестве стандартного электрода обычно принимают водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль. С ним сравнивают потенциалы других электродов. После определения величины потенциалов электроды также могут использовать как стандартные (их называют в таких случаях чаще электродами сравнения).

В качестве электродов сравнения применяют нормальные электроды. Это электроды, в которых активность ионов в растворе соли соответствующего металла равна 1 г-ион/л.

Нормальный водородный электрод принадлежит к обратимым электродам первого рода, поскольку он обратим относительно только одного из ионов в растворе — водорода. Этот электрод представляет в наиболее простой форме трубку с одним закрытым концом, в который введена платиновая проволока с прива-

ренной к ней платинированной платиновой пластинкой (т.е. платиной, электролитически покрытой слоем губчатой платины, что увеличивает поверхность соприкосновения металла с водородом). Трубка заполняется раствором кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Затем в закрытое колено впускают чистый водород под давлением 1 атм. Газ поднимается вверх, создает в конце колена газовый пузырек и адсорбируется на платине. Электрохимическая схема водородного электрода записывается: $(Pt) H_2 | 2H^+$.

При $a_{H^+} = 1$ г-ион/л и давлении $H_2 = 1$ атм потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю. Водородный электрод очень точен, но очень чувствителен к условиям работы, а также приготовление и применение его связано с техническими трудностями, поэтому чаще пользуются другими электродами.

Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой солью $AgCl$ и погруженной в раствор KCl . Он не содержит ртути, работа с которой не совсем безопасна (ртуть токсична). Электрохимическая схема хлорсеребряного электрода выражается: $Ag | AgCl | KCl$. Значение потенциала его зависит от активности ионов хлора. Потенциал хлорсеребряного электрода при $a_{Cl^-} = 1$ и при $25^\circ C$ равен $+222$ мВ.

Каломельный электрод представляет собой систему, на дне которой содержится несколько капель ртути и измельченный Hg_2Cl_2 (каломель), погруженный в концентрированный раствор KCl . Электрохимическая схема каломельного электрода выражается: $Hg | Hg_2Cl_2 | KCl$. Значение потенциала этого электрода также зависит от активности ионов хлора (концентрации KCl) и равно $+246$ мВ.

Электроды определения

Электроды, которые могут изменять значение потенциала под влиянием компонентов внешней среды, называют *электродами определения*.

Стекланный электрод представляет собой стеклянную трубочку с выдутым на одном конце шариком толщиной примерно 0,01 мм. Трубочку заполняют жидкостью с постоянным рН (например, 0,1М HCl) и помещают туда вспомогательный электрод (его называют также внутренним электродом) — хлорсеребряный. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода в растворе и определяется по формуле Нернста.

Стеклянным электродом можно пользоваться в большом интервале значений рН — от 2 до 12.

Хингидронный электрод. Этот электрод представляет собой платиновую проволочку, опущенную в стаканчик с исследуемым раствором, содержащим в эквимольном количестве хинон ($C_6H_4O_2$) и гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$. Система хинон - гидрохинон относится к редокс - системам и поэтому хинон является окисленной, а гидрохинон — восстановленной редокс формой.

Хингидронный электрод может служить как электродом сравнения, так и электродом определения. Этот электрод очень прост в работе.

Его недостатки заключаются в том, что он дает точные показания только при рН растворов меньше 8; присутствие в растворах окислителей, восстановителей и некоторых солей также мешает его правильной работе. Из-за этого хингидронный электрод неприменим для изучения многих биологических жидкостей, где предпочтение приходится отдавать более совершенному и универсальному стеклянному электроду.

Ионоселективные электроды

Электроды, которые изменяют значения потенциала в зависимости от концентрации определенных ионов, находящихся в системе (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , S^{2-} , CN^-), называются *ионоселективными*. Использование этих электродов позволяет определять концентрацию различных ионов в биосистемах.

Мембранные и диффузные потенциалы и их биологическое значение

При соприкосновении растворов разной концентрации растворенное вещество диффундирует в раствор с меньшей концентрацией. Если ионы электролиты обладают разной скоростью диффузии, то более подвижные ионы постепенно оказываются впереди менее подвижных. В результате этого менее концентрированный раствор приобретает потенциал со знаком заряда «быстрых» ионов, а более концентрированный — потенциал со знаком заряда «медленных» ионов. На границе раздела растворов возникает диффузионный потенциал, который тормозит «быстрые» ионы и ускоряет «медленные», то есть усредняет скорости движения ионов.

Диффузионный потенциал может сильно возрасти, если растворы электролитов разных концентраций разделить мембраной, проницаемой только для ионов с каким-либо одним зарядом.

Это свойство мембран объясняется тем, что свободные карбоксильные группы таких мембран, имеющие отрицательный заряд, притягивают и пропускают только катионы и отталкивают анионы. Однако существуют мембраны, проницаемые только для анионов, например, оболочка эритроцитов. Возможно, что там избирательность мембраны обусловлена положительно заряженными аминогруппами. Возникновение мембранного потенциала связано не только с особенностями химической структуры и строением мембран, но и с возможным несоответствием размеров ионов и пор в мембране.

Мембранные потенциалы очень стойкие и сохраняются в течение нескольких месяцев.

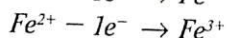
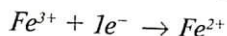
Диффузионные и мембранные потенциалы имеют очень важное значение в медицине, они возникают в биологических объектах. При повреждении поверхностного слоя или оболочек клеток нарушается избирательность их проницаемости и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее, в зависимости от разности концентрации, при этом возникает диффузионный потенциал. Его величина достигает 30–40 мВ. Постепенно с завершением процесса диффузии потенциал снижается до 0. Как правило, поврежденная ткань заряжается отрицательно по отношению к неповрежденной.

Окислительно-восстановительные системы и их биологическое значение

Системы, содержащие смеси окисленных и восстановленных форм одного и того же вещества, например, Fe^{3+} и Fe^{2+} , Cu^{2+} и Cu^+ и т.д., называют окислительно-восстановительными или редокс-системами.

Редокс-система обуславливает возникновение потенциала на помещенном в нее индифферентном электроде — платиновой или золотой пластинке. Причину его возникновения можно рассмотреть на примере системы $Pt | FeCl_3 | FeCl_2$.

В этой системе протекает следующая реакция:



Если в растворе преобладает содержание окисленной формы Fe^{3+} , то идет процесс восстановления, металл принимает один электрон у электрода и превращается в Fe^{2+} , а электрод, теряя электрон, приобретает положительный заряд. При избытке восстановленной формы Fe^{2+} идет процесс окисления, металл отдает один электрон и превращается в Fe^{3+} , а электрод заряжается отрицательно. В результате равновесие реакции смещается в правую или левую сторону пока не установится новое равновесие. При этом на электродах появляется разность потенциалов, называемая *редокс-потенциалом*. Редокс-потенциал определяется уравнением Питерса:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{окисленное})}{c(\text{восстановленное})},$$

где E^0 – нормальный редокс-потенциал; n – число электронов, теряемых одной молекулой или одним ионом восстановленной формы при переходе ее в окислительную форму; $c(\text{окисленное})$ и $c(\text{восстановленное})$ – концентрации (точнее активности) соответствующих форм вещества, R – универсальная газовая постоянная равна 8,31 Дж/моль К, T – абсолютная температура, F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль. Подставляя значение R и F в вышеуказанное уравнение и переходя из натурального логарифма в десятичное при 25°C, получаем следующее уравнение:

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{c(\text{окисленное})}{c(\text{восстановленное})},$$

Если электрод поместить в систему, содержащую равные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, то образующийся потенциал называется *нормальным редокс-потенциалом* E^0 .

Окислительно-восстановительные потенциалы имеют важное значение в физиологии человека. К их числу относятся такие системы в крови и тканях, как гем/гематин и цитохромы, в которых содержатся двух- и трехвалентное железо; аскорбиновая кислота, находящаяся в окисленной и восстановленной формах; система глутатиона; цистин и цистеина и др.

Потенциометрическое определение рН растворов

Этот метод основан на определении ЭДС гальванического элемента. Им пользуются для определения *рН* различных систем, а также в диагностических целях.

Определение pH раствора сводится к установлению потенциала электрода определения, погруженного в исследуемый раствор, и основано на зависимости величины потенциала от pH . Величину потенциала определяют по ЭДС цепи, составленной из электрода с известным потенциалом (нормальный водородный, хлор-серебряный, каломельный) и электрода определения.

ЭДС цепи измеряют компенсационным методом, т.е. сравнением с ЭДС нормального элемента Вестона, имеющего постоянную ЭДС, равную при $20^{\circ}C$ 1,0183 в.

Потенциометрическое определение pH растворов имеет важное значение при исследовании мутных и окрашенных биологических жидкостей.

В химических и биохимических лабораториях в настоящее время pH определяют с помощью полуавтоматических и автоматических pH -метров, работающих на принципе компенсационного метода определения ЭДС.

Удобство, точность, воспроизводимость результата, возможность контроля pH без влияния электрода на раствор, возможность автоматизации процесса измерения, все это обусловило широкое применение pH -метрии в микробиологических исследованиях, химико-фармацевтической промышленности, в микроаналитических исследованиях и т.д.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача 1. При погружении платинового электрода в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} при температуре 298 К, его потенциал стал равным 0,783 в. Определите соотношение ионов железа в этом растворе.

Эталон решения:

Для определения соотношения ионов воспользуемся уравнением Питерса:

$$E = E^0 + 0,05911 \lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

$$\lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})} = \frac{E - E^0}{0,0591}$$

$$\lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})} = \frac{0,783 - 0,77}{0,0591} = 0,2034$$

$$\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})} = \text{anti lg} \cdot 0,2034 = 1,597 \approx 1,6$$

Ответ: Fe^{3+} ионов в растворе в 1,6 раз больше, чем Fe^{2+} ионов.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Объясните механизм образования окислительно-восстановительного потенциала.
2. Чем отличаются электроды определения и электроды сравнения?
3. Как изменяется редокс-потенциал при разбавлении?

Ситуационные задачи

Задача 1. Преимущество метода потенциометрии.

Ответ:

Несомненны преимущества рН - метрии как метода анализа. Удобство, точность, воспроизводимость результата, возможность контроля рН без влияния электрода на раствор, возможность автоматизации процесса измерения — все это обусловило широкое применение рН - метрии в микробиологических исследованиях и т.д.

Задача 2. Применение рН - метрии в медицине?

Ответ:

рН - метрия широко используется в медицинской практике. Стекланный электрод используется для измерения рН крови в неавтоматических и автоматических анализаторах кислотно-щелочного состояния крови, в лабораторной практике для определения рН мутных и окрашенных биологических жидкостей (моча, желудочный сок), для контроля рН крови в аппаратах искусственного кровообращения и гемодиализа.

Тестовые вопросы

1. Какой электрод относится к электродам сравнения?
 - а) водородный,
 - б) ионоселективный,
 - в) стекланный,
 - д) хингидронный.

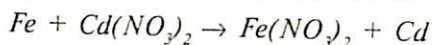
2. Какой электрод относится к электродам определения?

- а) водородный, б) каломельный,
в) стеклянный, д) ионоселективный.

3. Основу какого метода составляет определение ЭДС гальванических элементов?

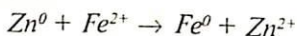
- а) Электроосмос, б) Оксидиметрия,
в) Хроматография, г) Потенциометрия.

4. Укажите схему окисления-восстановления данной реакции:



- а) $Fe/Fe(NO_3)_2 / KCl / Cd(NO_3)_2 / Cd$,
б) $Fe/Cd(NO_3)_2 / KCl / Cd/Fe(NO_3)_2$,
в) $Cd/Cd(NO_3)_2 / KCl / Fe(NO_3)_2$,
г) $Cd(NO_3)_2 / Fe(NO_3)_2 / KCl / Cd/Fe$.

5. Составьте окислительно-восстановительную схему для данной реакции:



- а) $Fe^0/Fe^{2+} / KCl / Zn^{2+}/Zn^0$,
б) $Zn^{2+}/Zn^0 / KCl / Fe^{2+}/Fe^0$,
в) $Zn^{2+}/Fe^{2+} / KCl / Zn^0/Fe^0$,
г) $Fe^0/Fe^{2+} / KCl / Zn^0/Zn^{2+}$.

6. Какой орган имеет наименьшую электропроводность?

- а) сердце, б) кровь, в) кожа, г) печень.

7. Из чего состоит концентрационный элемент?

- а) из двух одинаковых электродов,
б) из двух одинаковых электродов, опущенных в раствор H_2SO_4 ,
в) из двух одинаковых электродов, опущенных в раствор собственной соли одинаковой концентрации,
г) из двух одинаковых электродов, опущенных в раствор собственной соли различной концентрации.

8. В основе диагностического метода электрокардиографии лежит измерение следующих величин:

- а) давление, б) температура,
в) биопотенциал, г) электропроводность.

9. Укажите электрод, который является обратимым и по катиону и по аниону:

- а) сравнения, б) нормальный,

в) ионоселективный, г) индикаторный.

10. Укажите электрохимическую схему хлорсеребряного электрода:

- а) $Ag/AgCl; KCl$, б) $Hg/Hg_2Cl_2; KCl$,
в) $Ag/AgNO_3; HNO_3$, г) $AgCl/AgNO_3; KCl$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение рН биожидкостей потенциометрическим методом

Опыт 1. В стакан для определения наливают анализируемую мочу, опускают электрод и определяют примерное значение рН. Для этого нажимают клавишу рН-метра, где значение рН 1–19. Затем для точного определения рН нажимают клавишу нужного диапазона. После окончания работы прибор выключают, электроды оставляют в дистиллированной воде. На основании данных определяют диагноз.

Опыт 2. Для определения берут 3 разных желудочных сока. Определяют рН по вышеуказанному способу. На основании значения рН желудочного сока устанавливают диагноз; нормальная концентрация HCl , гиперхлоргидрия или гипохлоргидрия.

Известно, что при повышении кислотности желудочного сока применяют раствор $NaHCO_3$, а при понижении – аскорбиновую кислоту.

Не снимая электроды со стакана, к раствору, где повышенная кислотность добавляют $NaHCO_3$, где пониженная кислотность – аскорбиновую кислоту до достижения рН нормы желудочного сока.

Опыт 3. К сыворотке крови в стакане добавляют кровь и определяют рН. Затем добавляют раствор HCl . При каком значении рН начинается химический гемолиз? Сделать вывод. Такой же опыт проведите с раствором $NaOH$.

Задачи для самостоятельного решения.

1. Что такое электрод и как возникает его потенциал?
2. Как определяется Э.Д.С. гальванических элементов?
3. Из каких элементов можно составить редокс-систему?

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель занятия: Овладение навыками получения коллоидных растворов и ознакомление с их свойствами. Овладение навыками очистки коллоидных растворов и биологически важных растворов.

Значимость изучаемой темы: Кровь, лимфа, спинномозговая жидкость, протоплазма клеток и др. биологические жидкости являются коллоидными системами и содержат в коллоидном состоянии ряд веществ, например, фосфаты, жиры, липиды, что необходимо учитывать при изучении свойств этих жидкостей. Кроме того, некоторые лекарственные препараты представляют собой коллоидные растворы, например, протаргол, колларгол. Многие продукты питания, моющие средства и другие являются также коллоидными системами. Все это требует довольно подробного изучения свойств и методов получения коллоидных растворов.

Исходный уровень знаний:

1. Растворы. Гомогенные и гетерогенные растворы.
2. Механизм образования коллоидных растворов.
3. Составление молекулярных и ионных уравнений реакций.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М., 1975, стр. 178–179.
2. Рубина Х.М. и др. Практикум по физической и коллоидной химии. М., 1972, стр. 121–126.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 1989, стр. 14–16.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Классификация дисперсных систем.
2. Способы получения коллоидных растворов.
3. Методы очистки коллоидных растворов.
4. Строение мицеллы.
5. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Системы, содержащие в себе мельчайшие взвешенные частицы, называются *дисперсными*. Дисперсные системы состоят как

минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой. Другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют дисперсной фазой.

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы, дисперсные системы делятся на 3 группы:

1. Грубодисперсные системы — размер частиц от 10^{-4} м и выше (суспензии, эмульсии, порошки и др.).
2. Коллоидные системы — размер частиц от 10^{-7} до 10^{-9} м.
3. Истинные или молекулярно-ионные системы — размер частиц не более 10^{-9} м.

Среди дисперсных систем в медицине важное значение имеют коллоидные растворы (золи).

По агрегатному состоянию дисперсной среды золи делятся на 3 группы:

1. Лиозоли — дисперсионная среда жидкая.
2. Аэрозоли — дисперсионная среда газообразная.
3. Твердые золи — дисперсионная среда твердая.

Важным свойством коллоидных растворов является взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой. В зависимости от этого различают лиофильные и лиофобные золи.

Коллоиды, частицы которых имеют большое сродство к растворителю, называются *лиофильными*. Лиофильные коллоиды образуются самопроизвольно, так как в их молекулах имеются ионогенные (полярные) и неионогенные (неполярные) группы, которые при растворении гидратируются (сольватируются). К ним относятся растворы белка, желатина, пепсина и других высокомолекулярных веществ.

В *лиофобных* коллоидных растворах между молекулами дисперсной фазы и дисперсионной среды отсутствует химическое сродство, поэтому в их образовании участвует третье вещество — электролит, называемый *стабилизатором*. Один из ионов стабилизатора избирательно адсорбируется по правилу Панета—Фаянса на поверхности нерастворимого в воде осадка, сообщая ему одноименный заряд и устойчивость.

Методы получения коллоидных растворов

Характерным признаком, отличающим коллоидные растворы от истинных, служит их гетерогенность. Действительно, размеры коллоидных частиц по сравнению с размерами молекул раство-

рителя настолько велики, что между ними образуется поверхность раздела.

Поверхностью раздела называется пограничный слой, отделяющий одну фазу от другой.

Собственно коллоидные системы представляют собой микрогетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсионной фазы. Эти системы образуются при следующих условиях:

а) размеры диспергируемого вещества должны быть доведены до размеров коллоидных частиц;

б) необходимы стабилизаторы (ионы электролитов), которые на поверхности раздела фаз образуют ионный слой и гидратную оболочку, обеспечивающую сохранение коллоидных частиц во взвешенном состоянии;

в) дисперсная фаза должна обладать плохой растворимостью, по крайней мере при получении гидрофобных зольей.

Таким образом, частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

Коллоидные растворы занимают по размерам своих частиц промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами. Для их получения используются два метода: *раздробление* — диспергирование более крупных частиц до желаемой степени дисперсности, отвечающей величине коллоидных частиц, и *укрупнение* — объединение в агрегаты молекул или ионов до частиц, приближающихся по размерам к частицам коллоидных систем.

Дисперсионные методы. *Механические методы.* Для дробления веществ применяются машины, работающие по принципу ударного размельчения и растирания. Степень дисперсности при такой обработке все же остается сравнительно низкой — диаметр частиц около 50 — 60 мк.

Ультразвуковой метод. Для диспергирования веществ в последнее время чаще используется ультразвуковой метод, который сопровождается появлением разрывающих сил, ведущих к измельчению веществ.

Метод пептизации. Пептизация — это процесс перехода вещества из геля в золь под влиянием пептизаторов. Пептизации в основном подвергаются рыхлые свежесформованные осадки гидроокисей металлов, например $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ и др.

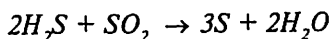
Пептизация может происходить вследствие удаления из раствора коагулирующих ионов, вызывающих укрупнение частиц или адсорбции пептизатора, сопровождающейся образованием двойного электрического слоя и возникновением сольватной оболочки на коллоидных частицах. Пептизаторами служат, главным образом, электролиты, которые способствуют дезагрегации осадков.

Метод растворения, или метод самопроизвольного диспергирования. Этот метод может быть использован для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров диспергированием их в соответствующих растворителях.

Метод самопроизвольного диспергирования твердого вещества в жидкой среде приводит к образованию двухфазной устойчивой коллоидной системы. Самодиспергирование совершается без внешних механических воздействий на этот процесс.

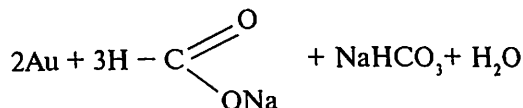
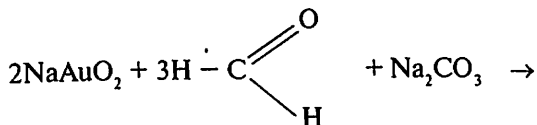
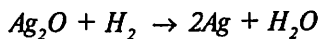
Конденсационные методы. В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат разнообразные химические реакции: окисления, восстановления, реакция обменного разложения, гидролиза и др.

Метод окисления. В результате реакции окисления могут быть получены коллоидные растворы, например:

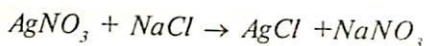


Образующиеся атомы нейтральной серы затем самопроизвольно конденсируются в коллоидные частицы серы.

Метод восстановления. Восстановление — это реакция присоединения электронов ионами, которые, превращаясь затем в атомы, конденсируются в коллоидные частицы. В качестве восстановителей обычно используются вещества, обладающие слабыми восстановительными свойствами (формалин, газообразный водород и др.).



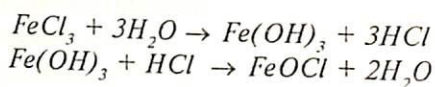
Метод обменного разложения. Этот метод основан на реакции, в результате которой образуется новое труднорастворимое вещество, способное сохраниться в высокодисперсном состоянии при наличии ряда соответствующих благоприятных условий. Примером является реакция получения золя хлорида серебра:



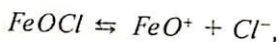
или золя сульфата бария:



Метод гидролиза. Этот метод используется при получении золь из солей, когда в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества, например:



Частично образующаяся в реакции хлорокись железа диссоциирует на ионы:



которые обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц $Fe(OH)_3$ и удерживают их во взвешенном состоянии.

Метод замены растворителя. Метод основан на выделении растворенного вещества из раствора в виде высокодисперсной нерастворимой фазы путем замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы.

Электрический метод. Этот метод предложен Бредигом (1898). Его можно использовать для приготовления гидрозолей благородных металлов. Этот метод основан на получении электрической дуги между электродами, состоящими из диспергируемого благородного металла (серебра, платины, золота). Под воздействием высокой температуры происходит испарение материала электродов в дисперсионной водной среде. Затем пары металла конденсируются в коллоидные частицы, образуя соответствующую золь. Процесс происходит при охлаждении.

Методы очистки коллоидных растворов

При получении высокоустойчивых коллоидных растворов необходимо избавиться от различных примесей, избытка электролитов и т.д.

Удаление примесей коллоидных растворов проводят следующими методами:

1. *Диализ* — процесс очистки золь от содержащихся в них примесей электролитов. Осуществляется он очень просто в приборах диализаторах, содержащих полупроницаемые мембраны животного, растительного или искусственного происхождения. Молекулы или ионы переходят в растворитель, пока не установится равновесие между их концентрациями по обе стороны мембраны, обновляя все время растворитель, добиваются полной очистки золя от электролитов и неэлектролитов. Обычный диализ длится очень долго и требует много времени. В целях ускорения диализа применяют электродиализ.

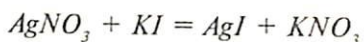
2. *Электродиализ*. При пропускании постоянного электрического тока через диализуемую жидкость ионы перемещаются к соответствующим электродам и уносятся водой, что способствует очищению коллоидного раствора.

5. *Ультрафилтрация* — метод отделения дисперсной фазы от дисперсной среды фильтрованием коллоидных растворов через специальные фильтры, не пропускающие коллоидные частицы. При ультрафилтрации дисперсная фаза остается на фильтре. При ультрафилтрации пользуются специальными фильтрами (например, целлофаном или фильтровальной бумагой, пропитанной коллоидом, так как коллоидные частицы легко проходят через поры обычной фильтровальной бумаги). Для ускорения процесса ультрафилтрации его проводят под давлением, для чего из расположенного под фильтром сосуда (приемника) откачивают воздух.

6. *Компенсационный диализ и вивидиализ*. Сущность компенсационного диализа заключается в том, что жидкость в диализаторе омывается не чистым растворителем, а растворами определяющего вещества с различными концентрациями. Этот метод чаще всего применяется для исследования биологических жидкостей. Он позволяет определять концентрацию тех или иных низкомолекулярных веществ, находящихся в коллоидных растворах. Примерно на этом же принципе основана прижизненная очистка крови методом вивидиализа.

Строение мицеллы коллоидных частиц

Строение коллоидных соединений удобно рассмотреть на примере строения коллоидной частицы AgI . Реакция образования коллоидной частицы AgI протекает по следующей схеме:

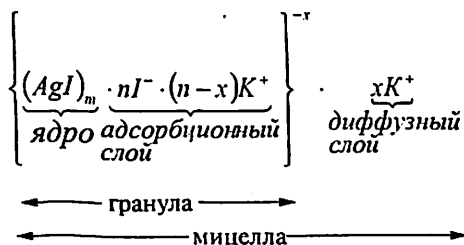


Ионы Ag^+ и I^- в труднорастворимом соединении AgI образуют кристаллическую решетку. Новообразованные частицы AgI вначале имеют аморфное строение, затем постепенно кристаллизуются. Если исходные вещества ($AgNO_3$ и KI) взяты в реакцию в эквивалентном количестве, то частицы — кристаллы растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидной частицы, и быстро выпадают в осадок. В случае, когда один из исходных реагентов взят в избытке, размер образующихся частиц AgI будет соответствовать размерам коллоидных частиц, так как реагент, взятый в избыточном количестве, будет служить стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидной частице AgI . При избытке KI в растворе увеличится концентрация ионов K^+ и I^- . Согласно правилу Панета — Фаянса, построение кристаллической решетки может происходить только за счет ионов, входящих в состав этой кристаллической решетки. Поэтому, ионы I^- будут продолжать достраивать кристаллическую решетку ядра, сообщая ему заряд, определяющий так называемый электротермодинамический потенциал или E -потенциал. Эти ионы также называют потенциалопределяющими ионами. Величина электротермодинамического потенциала для большинства коллоидных частиц равна 1 в. Частицы с таким относительно высоким зарядом притягивают оставшиеся в растворе противоположно заряженные ионы K^+ (противоионы). Таким образом начнется процесс адсорбции противоионов. При этом между адсорбированными и свободными ионами установится динамическое равновесие. Основная часть противоионов, адсорбированная на ядре коллоидной частицы, вместе с потенциалопределяющими ионами образует адсорбционный слой. Ядро и адсорбционный слой образуют гранулу. Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и E -потенциал, но величина его меньше и зависит от количества противоионов в адсорбционном слое. Так, если 90% их адсорбировано, то потенциал гранулы составит 10% от E -потенциала. Потенциал гранулы называется электрокинетическим, или дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Кинетическим его называют потому, что он может быть обнаружен и измерен при движении частиц электрическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя диффузный слой. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

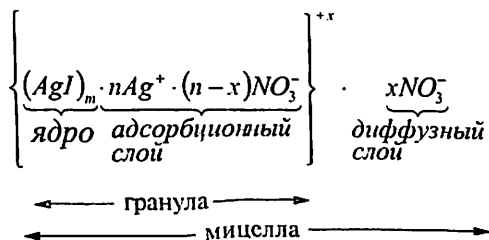
Толщина диффузного слоя различна, так как зависит от ионной силы раствора: чем выше ионная сила, тем меньше толщина слоя. Концентрация противоионов в диффузном слое убывает по направлению к периферии; соответственно этому убывает и потенциал частицы, падая на границе диффузного слоя до нуля.

Таким образом, мицелла всегда электронейтральна. Если переместить в адсорбционный слой большое количество противоионов, например 95%, то ζ - потенциал, измеряемый на поверхности гранулы, уменьшится до 5% от величины E-потенциала. Величина E-потенциала, зависящая от количества потенциал-определяющих ионов, меняться не будет.

Строение мицелл AgI в избытке KI можно изобразить схемой:

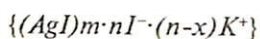


Устойчивость коллоидных растворов обусловлена присутствием стабилизатора, т.е. электролита, и зависит от величины заряда гранулы (ζ - потенциала). Чем выше этот потенциал, тем сильнее оказываются силы взаимного отталкивания частиц, препятствующие их объединению при столкновениях, наблюдающихся в результате броуновского движения. Строение коллоидной мицеллы AgI в избытке $AgNO_3$ можно представить следующим образом:



Потенциалопределяющими ионами в первом случае являются I^- , а противоионами — K^+ . Если все противоионы K^+ из диффузного слоя переместятся в адсорбционный, то ζ - потенциал сни-

зится до нуля и гранула станет электронейтральной (или изоэлектрической):

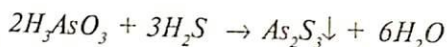


Обучающие задачи и эталон их решения

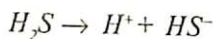
Задача 1. Как получается мицелла As_2S_3 ?

Эталон решения:

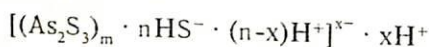
Эту мицеллу получают пропусканием тока H_2S через раствор мышьяковистой кислоты:



Стабилизатором служит H_2S :



В результате образуется мицелла:

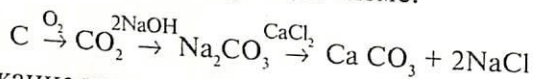


Поскольку по условию получения используется избыток H_2S , то гранула сернистого мышьяка заряжена всегда отрицательно.

Задача 2. К продукту сжигания 3,75 г угля, содержащего 80% углерода, добавлено щелочи до образования средней соли. К полученной соли добавлен 1 л $CaCl_2$ с молярной концентрацией 0,5 моль/л. Образуется ли при этой реакции коллоидное соединение? Написать строение мицеллы полученного коллоидного соединения и указать заряд гранулы.

Эталон решения:

Реакция протекает по следующей схеме:



1) Содержание углерода в угле определяется:

$$3,75 - 100\%$$

$$x - 80\%$$

$$x = 3 \text{ г углерода}$$

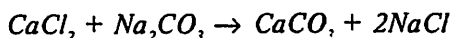
2) Сколько это составляет молей: $n = \frac{m}{M} = \frac{3 \text{ г моль}}{12 \text{ г}} = 0,25$.

Из 0,25 моль углерода образуется 0,25 моль Na_2CO_3 .

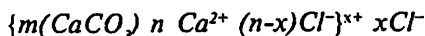
В одном литре 0,5 молярного раствора $CaCl_2$ содержится:

$$n = C \cdot V = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 0,5 \text{ моль } CaCl_2$$

0,25 моль Na_2CO_3 взаимодействуют с 0,5 моль $CaCl_2$. По уравнению реакции 1 моль Na_2CO_3 взаимодействует с 1 моль $CaCl_2$:



Следовательно, $CaCl_2$ взято в избытке и поэтому образуется коллоидный раствор. Строение мицеллы этого золя в избытке $CaCl_2$ следующее:



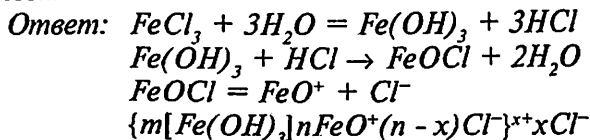
Заряд гранулы положительный.

Вопросы и задачи для самоконтроля

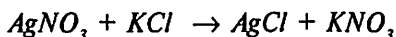
1. Что такое дисперсионная фаза и дисперсионная среда?
2. Классификация дисперсных систем по размеру частиц.
3. Напишите строение мицеллы коллоидной частицы $BaSO_4$, образованной в избытке Na_2SO_4 по реакции: $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$.
4. Каковы условия существования коллоидных растворов?
5. Каковы отличительные признаки коллоидных растворов?

Ситуационные задачи

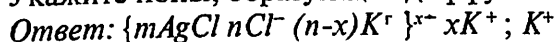
Задача 1. Напишите реакцию образования золя гидроксида железа.



Задача 2. Покажите строение мицеллы коллоидной частицы $AgCl$, образованной в избытке HCl по реакции:



Укажите ионы, образующие диффузный слой.



Тестовые вопросы

1. На каком из методов очищения основан аппарат «Искусственной почки»:

- | | |
|----------------|----------------------|
| а) диализ, | б) электродиализ, |
| в) вивидиализ, | г) ультрафильтрация. |

2. Укажите размеры частиц коллоидных систем:

- 1) $10^{-7} - 10^{-9}$ м, 2) $10^{-4} - 10^{-7}$ м,
3) 10^{-9} м, 4) 1–100 мкм, 5) 1–50 мкм
а) 1,2,3, б) 2,3,4, в) 1,4, г) 2,4.

3. Укажите коллоидную систему:

- а) раствор сахара, б) клей,
в) раствор $NaCl$, г) молоко.

4. Заряд иона, вызывающий коагуляцию в соответствии с правилом Гарди:

- а) равен заряду коллоидных частиц,
б) больше заряда коллоидных частиц,
в) противоположен заряду коллоидных частиц,
г) равен заряду иона, определяющего потенциал.

5. Укажите дисперсионные методы очистки коллоидных растворов:

- а) механический, ультразвуковой, пептизации,
б) механический, окисления, восстановления,
в) окисления, восстановления, гидролиза,
г) механический, гидролиза, обменного разложения.

6. Система, состоящая из жидкой дисперсной фазы, называется:

- а) суспензия, б) эмульсия, в) аэрозоль, г) лиозоль.

7. Найдите ответ, где приведены аэрозоли:

- 1) вода, 2) туман, 3) помутнение, 4) пыль, 5) молоко.

- а) 1,2,3, б) 2,3,4, в) 2,4, г) 3,4.

8. Определите лиозоль:

- а) вода, б) водный раствор $NaCl$,
в) раствор сахара, г) раствор $Fe(NO_3)_3$.

9. Мицелла состоит из:

- а) гранулы, б) диффузного и адсорбционного слоя,
в) гранулы и диффузного слоя, г) ядра и адсорбционного слоя.

10. Гранула состоит из:

- а) адсорбционного слоя,
б) диффузного и адсорбционного слоя,
в) ядра и диффузного слоя,
г) ядра и адсорбционного слоя.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Получение золя гидроксида железа методом гидролиза.

Поместите в пробирку 1 мл 2% раствора $FeCl_3$, добавьте 10,00 мл дистиллированной воды. Смесь взболтайте и нагрейте до кипения. Объясните происходящие явления. Напишите формулу мицеллы гидроксида железа. Возьмите в другую пробирку 2,00 мл полученного раствора золя и добавьте несколько капель 0,1000 моль/л Na_2SO_4 . Объясните наблюдаемые явления. Раствор золя гидроксида железа сохраните для следующих опытов.

Опыт 2. Получение золь берлинской лазури.

2.1. К 2,0 мл 0,1% раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ добавьте 4 капли 2% раствора $FeCl_3$. Смесь взболтайте. Обратите внимание на окраску полученного продукта. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя берлинской лазури.

2.2. К 2,0 мл раствора $FeCl_3$ добавьте 5 капель 0,1% раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Смесь взболтайте. Обратите внимание на окраску полученного продукта. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя берлинской лазури. В чем отличие формул полученных золь? Укажите знаки заряда коллоидных частиц. Растворы сохраните для следующего опыта.

Опыт 3. Определение знака заряда коллоидных частиц методом капилляризации.

Возьмите 3 листочка фильтровальной бумаги. На первый листочек нанесите 1 каплю золя гидроксида железа, на второй — 1 каплю золя берлинской лазури (1), на третий — 1 каплю золя берлинской лазури (2). После всасывания капель будут получаться определенные пятна. Чтобы сделать верные выводы из происходящих явлений, учтите следующее: положительно заряженные золи дают окрашенные в центре и бесцветные по краям пятна; отрицательно заряженные золи дают равномерно до краев окрашенные пятна. Это явление объясняется тем, что отрицательно заряженная по отношению к воде бумага адсорбирует положительные частицы и не адсорбирует отрицательные. На основании данного положения определите знаки заряда частиц исследуемых золь и сделайте выводы.

Опыт 4. Очистка золь диализом.

В коллоидный мешочек налить горячий золь $Fe(OH)_3$. Подвесить мешочек на стеклянной палочке и погрузить в стакан с горячей дистиллированной водой. Повышение температуры способствует ускорению процесса. Через 10–15 мин определить присутствие ионов Cl^- с помощью раствора $AgNO_3$ и отсутствие

окрашивания в воде, омывающей мешочек. Отметить по окраске, прошли ли мицеллы $Fe(OH)_3$ через мембрану.

Вопросы и задачи для самоподготовки:

1. Что такое лиофобные и лиофильные коллоидные растворы?
2. Назовите два способа получения коллоидных растворов.
3. Укажите дисперсионные способы получения коллоидных растворов.
4. Какие конденсационные способы получения коллоидных растворов вы знаете?
5. Из каких составных частей состоит мицелла?

УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ

Цель занятия: Ознакомиться с устойчивостью дисперсных систем и растворов биополимеров.

Значимость изучаемой темы: Животные и растительные ткани содержат высокомолекулярные соединения (белки, гликоген, крахмал, целлюлозу), растворы, которые обладают многими свойствами коллоидов. Коллоидно-химические процессы лежат в основе питания и развития животных и растительных организмов. Многие лекарственные препараты производятся в виде коллоидов, например, широко распространенные капли в нос — колларгол, протаргол — представляют собой серебро в коллоидном состоянии, они защищены небольшим количеством желатина.

Явление коллоидной защиты имеет большое физиологическое значение. Так, белки крови защищают капельки жира, холестерина и ряд других гидрофобных веществ. Снижение степени этой защиты приводит к отложению, например, холестерина и кальция в стенках сосудов. Понижение защитных свойств белков может привести к выпадению солей мочевой кислоты, к образованию камней в почках, печени и т.п. Поэтому коллоидная защита имеет большое физиологическое значение.

Исходный уровень знаний:

1. Дисперсные системы.
2. Коллоидные растворы. Виды коллоидных растворов.
3. Строение коллоидной частицы

Учебный материал для самоподготовки:

1. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.:Высшая школа, 1989.
2. Зонтаг К., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.:Химия, 1973.
3. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М.:Высшая школа, 1975, часть 2, глава 3, с. 2—11.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.:Химия, 1982.
5. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Курс коллоидной химии. М., МГУ, 1982.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Основные виды устойчивости коллоидно-дисперсных систем.
2. Коагуляция. Механизм коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция.
3. Порог коагуляции, его определение. Коагуляционная способность электролита.
4. Правило Шульце и Гарди.
5. Пептизация, виды и механизмы.
6. Устойчивость растворов биополимеров.
7. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Для дисперсных систем характерна термодинамическая неравномерность из-за наличия избытка свободной поверхностной энергии, связанного с сильно развитой поверхностью раздела фаз и большим значением межфазного натяжения на поверхности раздела фаз. Это приводит к принципиальной неустойчивости лиофобных дисперсных систем, в том числе лиофобных зелей и эмульсий, и к самопроизвольному протеканию в них процессов, ведущих к уменьшению свободной поверхностной энергии, и разделению систем на макрофазы, т.е. к их разрушению. Тем не менее, дисперсные системы существуют, они обладают определенной устойчивостью.

Скорость протекания процессов разрушения дисперсных систем и их устойчивость зависят от состава фазы среды, от степени дисперсности и концентрации дисперсной фазы.

Условием седиментационной устойчивости является малый размер частиц фазы — такой, чтобы действие силы тяжести не

превышало возрастания энтропий - системы из-за броуновского движения частиц. Таким образом, основной фактор седиментационной устойчивости — энтропийный.

Энтропийный фактор способствует некоторым образом и агрегативной устойчивости систем, так как тепловое движение делает термодинамически невыгодным укрупнение частиц. В лиофобных дисперсных системах основными факторами агрегативной устойчивости являются электростатический (наличие двойного электрического тока) и адсорбционно-солевой барьеры на границе раздела фаз.

Нарушение агрегативной устойчивости дисперсной системы, т.е. агрегирование частиц фазы при их слипании, называют *коагуляцией*. Этот процесс характерен для лиофобных зольей. Пока процессы агрегации не приводят к потере седиментационной устойчивости (частицы становятся крупнее, но по размерам не выходят за границу коллоидно-дисперсного состояния), внешне коагуляция проявляется в изменении цвета золя.

Продуктом коагуляции золь на этой стадии является фактически золь, но с более крупными частицами.

По мере укрупнения частиц система начинает терять и седиментационную устойчивость — появляется помутнение, а затем выпадает осадок. Коагуляция не всегда сопровождается седиментационным расслоением системы: агрегирование может привести к образованию сплошной пространственной сетки частиц, заполняющей весь объем системы, т.е. к образованию связанно-дисперсной системы — геля. Нарушением агрегативной устойчивости эмульсии является слияние частиц фазы — коалесценция.

Коагуляция может быть вызвана изменением концентрации золя (как разбавлением, так и концентрированием), изменением температуры, механическим воздействием, облучением, длительным диализом или частицами и т.д. Наибольший интерес представляет коагуляция под действием электролитов.

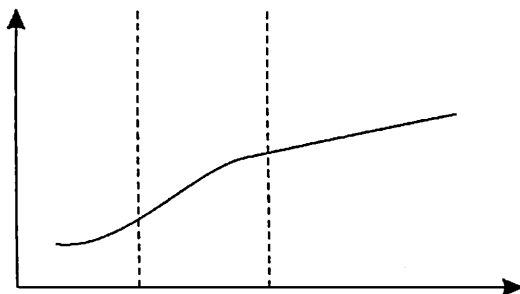
Коагуляция лиофобных зольей электролитами

Коагулирующее действие электролитов зависит от величины заряда ионов, знак заряда которых противоположен знаку заряда коллоидной частицы, т.е. совпадает со знаком заряда противоионов. С увеличением заряда коагулирующего иона коагулирующее действие электролита резко возрастает.

Коагуляция зольей в присутствии электролитов проявляется только после достижения некоторой критической концентрации

иона в золе $C_{пор}$, называемой *порогом коагуляции*. Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*. Отношение величин коагулирующих способностей одно-, двух- и трехзарядных ионов составляет 1:60:700, т.е. приблизительно пропорционально шестой степени заряда коагулирующего иона (правило Шульце – Гарди).

На рисунке представлена кинетическая кривая коагуляции лиофобных золь электролитами.



Зависимость скорости коагуляции от концентрации добавляемого электролита

Как мы видим на рисунке, отрезок I соответствует скрытой коагуляции, протекающей без внешних проявлений; отрезок II – медленной коагуляции, скорость которой зависит от концентрации добавляемого электролита, отрезок III – быстрой коагуляции, скорость которой не зависит от концентрации электролита.

Согласно современной теории электролитной коагуляции, добавление электролитов вызывает нарушение баланса сил, стабилизирующих и дестабилизирующих систему. Дестабилизируют коллоидно-дисперсную систему силы межмолекулярного взаимодействия, стабилизируют – силы электростатического отталкивания и расклинивающее давление. Добавление электролита в систему приводит к сжатию диффузного слоя мицеллы и уменьшению дзета-потенциала. Область действия сил электростатического отталкивания сужается, одновременно с этим уменьшается и расклинивающее давление. Это позволяет частицам дисперсной фазы ближе подходить друг к другу в результате броуновского движения, благодаря чему резко усиливается возможность агрегации частиц.

Падение устойчивости золя выражено тем более, чем сильнее сжат двойной электрический слой, т.е. чем выше концентрация электролита и чем выше заряд коагулирующего иона.

При коагуляции золью смесями электролитов могут наблюдаться явления аддитивности (например, $KCl + NaCl$), антагонизма ($CaCl_2 + NaCl$), синергизма ($CaCl_2 + LiCl$).

Отмечено, что на величину порога коагуляции влияет способ прибавления электролита к золю. Если электролит добавляется постепенно, небольшими порциями, то величина порога коагуляции, как правило, возрастает: золь как бы «привыкает» к действию внешнего дестабилизирующего фактора. Это явление получило название привыкания зольей («коллоидный иммунитет»).

Нарушение устойчивости коллоидно-дисперсных систем организма может произойти при поступлении некоторых веществ. Так, например, образующиеся при гидролизе солей висмута (III) соединения находятся в крови в коллоидно-дисперсном состоянии. Смещение имеющегося равновесия между дисперсной фазой и дисперсной средой может привести к развитию коллоидно-пластического шока.

Пептизация

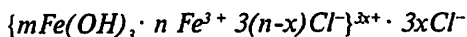
Процесс дезагрегации частиц, обратный процессу коагуляции, называется *пептизацией*.

В системе возможно установление равновесия между процессами агрегирования и дезагрегирования частиц фазы. Этому состоянию соответствует определенная концентрация частиц в свободной дисперсной системе, равновесная по отношению к осадку.

Пептизация тем больше вероятна, чем меньше времени прошло с момента коагуляции, т.к. с течением времени в коагуляте начинается срастание частиц фазы и в этом случае коагуляция принимает необратимый характер. Пептизацию можно вызвать отмыванием коагулята от электролита, вызвавшего коагуляцию, водой (концентрация электролита становится меньше $C_{пор}$), или добавлением электролита, содержащего потенциалопределяющие ионы. Механизм пептизации заключается в увеличении сил отталкивания частиц за счет расширения диффузного слоя и увеличения дзета-потенциала, что и приводит к дезагрегации.

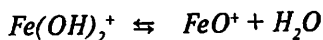
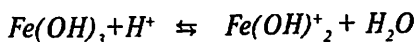
Например, при пептизации осадка гидроксида железа (III) раствором хлорида железа (III) происходит адсорбция ионов Fe^{3+}

на частицах осадка (по правилу избирательной адсорбции Панета—Фаянса); мицелла полученного золя будет иметь следующее строение:



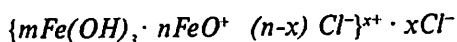
В данном случае реализуется механизм адсорбционной пептизации.

Механизм химической пептизации состоит в том, что при добавлении электролита происходит его взаимодействие с частью осадка, в результате образуется пептизатор, ионы которого адсорбируются на частицах осадка, придавая им заряд. Примером химической пептизации является пептизация осадка гидроксида железа (III) соляной кислотой. Происходит химическая реакция HCl с частью осадка:



а затем адсорбция ионов пептизатора на частицах осадка.

Возможная формула мицеллы полученного золя:



Пептизацию можно проводить также растворами ПАВ. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах осадка, повышают сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера, т.е. повышают в некоторой степени лиофильность лиофобного золя.

Ускорить процесс пептизации можно повышением температуры и перемешиванием.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача 1. «Определение порога коагуляции по известному количеству электролита, необходимого для добавления к коллоидному раствору». Коагуляция 10 см³ гидрозоля гидроксида железа (III) наступила при добавлении к нему 2 см³ раствора сульфата натрия с $c\left(\frac{1}{2} Na_2SO_4\right) = 0,0025$ моль·дм⁻³. Вычислите порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.

Эталон решения:

Для расчета порога коагуляции $C_{\text{пор}}$ используют уравнение:

$$C_{\text{пор}} = \frac{c(x) \cdot V(\text{эл} - \tau)}{V(\text{золь}) + V(\text{эл} - \tau)},$$

где $c(x)$ — концентрация ионов коагулятора в моль/л.

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad 2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$C_{\text{пор}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0,002 \text{ л}}{0,010 \text{ л} + 0,002 \text{ л}} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Величину порога коагуляции часто выражают в моль/л, $C_{\text{пор}} = 0,208$ ммоль/л. Коагулирующая способность равна

$$\frac{1}{0,208 \text{ моль/л}} = 4,8 \text{ л/моль.}$$

Задача 2. «Определение объема электролита, необходимого для коагуляции золя, по известному значению порога коагуляции».

Порог коагуляции золя серебра ионами алюминия равен 0,186 ммоль/л. Какой объем 28%-ного раствора сульфата алюминия (пл. 1,33 г/мл) требуется для коагуляции 2 л золя?

Эталон решения:

Рассчитаем молярную концентрацию 28%-ного ($\rho = 0,28$) раствора сульфата алюминия по формуле:

$$c = \frac{100 \cdot \omega \cdot \rho}{M(x)} = \frac{1000 \text{ мл/л} \cdot 0,28 \cdot 1,33 \text{ г/мл}}{342,15 \text{ г/моль}} = 1,09 \text{ моль/л}$$

Поскольку $c(\text{Al}^{3+}) = 2c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$, концентрация иона коагулятора будет равна $2 \cdot 1,09 \text{ моль/л} = 2,18 \text{ моль/л} = 2180 \text{ ммоль/л}$.

Уравнение для расчета порога коагуляции преобразуем следующим образом: $C_{\text{пор}} [V(\text{золь}) + V(\text{эл} - \tau)] = c(x) \cdot V(\text{эл} - \tau)$, откуда

$$V(\text{эл} - \tau) = \frac{c_{\text{пор}} \cdot V(\text{золь})}{c(x) - c_{\text{пор}}};$$

$$V(\text{эл} - \tau) = \frac{0,186 \text{ ммоль/л} \cdot 2 \text{ л}}{2180 \text{ ммоль/л} - 0,186 \text{ ммоль/л}} = 1,7 \cdot 10^{-4} = 0,17 \text{ мл}$$

Ответ: для коагуляции требуется 0,17 мл раствора сульфата алюминия.

Задача 3. «Определение заряда коллоидных частиц по сопоставлению величин порога коагуляции разными электролитами».

Задача №1 (прямая).

Пороги коагуляции для некоторого гидрозоля равны:

$$C_{\text{пор}}(CaCl_2) = 0,3 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{пор}}(Na_2SO_4) = 0,029 \text{ моль/дм}^3.$$

Какой по знаку заряд несут частицы золя?

Возможный вариант решения.

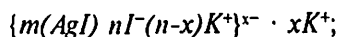
Коагулирующая способность сульфата натрия по отношению к золю выше, чем коагулирующая способность хлорида кальция. По правилу Шульце коагулирующая способность электролита тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона. У Na_2SO_4 заряд анионов больше, чем у $CaCl_2$. Значит, коагулирующими ионами являются анионы. Следовательно, согласно правилу Гарди, частицы золя заряжены положительно.

Задача №2 (обратная).

Золь йодида серебра, полученный по реакции: $KI + AgNO_3 = AgI + KNO_3$, при некотором избытке KI , коагулируют растворами сульфата натрия и ацетата кальция.

У какого электролита коагулирующая способность больше?

Ответ: Так как стабилизатором золя является KI , то мицелла имеет строение:



Гранула заряжена отрицательно. Следовательно, коагулирующими ионами являются катионы электролитов. Так как заряд иона Ca^{2+} больше заряда иона Na^+ , то коагулирующая способность ацетата кальция больше, чем сульфата натрия.

Задача №3.

Какие золи: гидроксида железа (III), йодида серебра (при избытке $AgNO_3$), йодида серебра (при избытке KI), следует отметить, чтобы произошла взаимная коагуляция?

Ответ: Взаимная коагуляция зольей возможна при смешивании зольей с противоположными знаками заряда гранул.

Гранулы золя гидроксида железа (III) заряжены положительно (см. лаб. раб.), гранулы золя йодида серебра (при избытке $AgNO_3$)

(потенциалоопределяющие ионы I^-) — отрицательно. Следовательно, взаимная коагуляция возможна при сливании золей:

- а) гидроксида железа (III) и йодида серебра (при избытке KI),
- б) йодида серебра при избытке $AgNO_3$ и йодида серебра при избытке KI .

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы:

1. От каких факторов зависит коагулирующая способность электролита?
2. Сформулируйте правило Гарди и Шульце.
3. Какое явление называют пептизацией?
4. Чем можно вызвать пептизацию осадка?
5. Какими свойствами должен обладать осадок, чтобы его можно было пептизировать?
6. Какое явление называется коагуляцией?
7. В чем выражаются признаки коагуляции?
8. Воздействием каких факторов можно вызвать коагуляцию лиофобных золей?
9. Что называют порогом коагуляции? В каких единицах выражается его величина?
10. Что такое коагулирующая способность электролита?

Ситуационные задачи

1. При смешивании каких коллоидных растворов будет наблюдаться коагуляция?

- а) $[m(As_2S_3)nHS^-(n-x)H^+xH^+]$
 $[m(BaSO_4)nSO_4^{2-}2(n-x)H^+]^{-2x}2xH^+$
- б) $[m(As_2S_3)nHS^-(n-x)H^+xH^+]$
 $[m(As_2S_3)nAsO_3^{-3}3(n-x)Na^+]^{-3x}3xNa^+$
- в) $[m(As_2S_3)nHS^-(n-x)H^+xH^+]$
 $[m(AgCl_4)nAg^+(n-x)NO_3^-]^{+x}xNO_3^-$

Тестовые вопросы

1. Определите формулу определения порога коагуляции:
- а) $C_{пор} = 100 \cdot C \cdot V$, б) $C_{пор} = 1000 \cdot C \cdot V$,
 - в) $C_{пор} = 10 \cdot C \cdot V$, г) $C_{пор} = 50 \cdot C \cdot V$,
 - д) $C_{пор} = 25 \cdot C \cdot V$.

2. Коагуляция — это:

- а) процесс приготовления коллоидных растворов,
- б) процесс растворения коллоидных частиц,
- в) процесс дробления крупных частиц,
- г) процесс объединения коллоидных частиц в крупные агрегаты,
- д) зависимость свойств коллоидных систем от значения свободной поверхностной энергии.

3. Седиментация — это:

- а) процесс приготовления коллоидных растворов,
- б) процесс растворения коллоидных частиц,
- в) процесс дробления крупных частиц,
- г) процесс объединения коллоидных частиц в крупные агрегаты,
- д) процесс выпадения в осадок коллоидных частиц.

4. Определите виды коагуляции:

- а) затемненная,
- б) скрытая, явная,
- в) затемненная, скрытая, явная,
- г) визуальная,
- д) расслоенная.

5. Коагулирующее действие электролитов зависит:

- а) от величины заряда иона, который имеет одинаковый заряд с зарядом коллоидной частицы,
- б) от величины заряда иона, который противоположен заряду коллоидной частицы,
- в) от действия лучистой энергии,
- г) от полярности растворителя,
- д) от температуры.

6. Заряд иона, вызывающий коагуляцию в соответствии с правилом Гарди:

- а) равен заряду коллоидных частиц,
- б) больше заряда коллоидных частиц,
- в) противоположен заряду коллоидных частиц,
- г) равен заряду иона, определяющего потенциал.

7. В каких случаях необходимо ускорить процесс коагуляции крови?

- а) плохая свертываемость крови,
- б) очень хорошая свертываемость крови,

в) при высоком артериальном давлении,

г) при высокой температуре тела.

8. Что такое явная коагуляция?

а) коагуляция, видимая не вооруженным глазом,

б) коагуляция, видимая вооруженным глазом,

в) коагуляция, сопровождаемая изменением окраски раствора,

г) коагуляция, вызываемая добавлением сильного электролита.

9. Что такое скрытая коагуляция?

а) коагуляция, видимая вооруженным глазом,

б) коагуляция, видимая не вооруженным глазом,

в) коагуляция, сопровождаемая изменением окраски раствора,

г) коагуляция, вызываемая добавлением сильного электролита.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Определение порога коагуляции золя гидроксиды железа

В три пробирки налить по 10 мл золя гидроксиды железа. В первую влить по каплям из пипетки до помутнения 2 М раствора хлористого натрия, во вторую — 0,01 М раствора сульфата калия. После добавления каждых 3 — 4 капель пробирки встряхивать и отмечать в каждом случае количество миллилитров электролита, необходимого для слабого помутнения раствора. Рассчитайте порог коагуляции по формуле:

$$C_{\text{пор}} = 100 \cdot c \cdot V, \text{ ммоль/л,}$$

где c — молярная концентрация, V — наименьшее число миллилитров раствора, необходимое для коагуляции золя. Полученные данные занести в таблицу. Сравните коагулирующее действие ионов и проверьте выполнение правила Шульце — Гарди.

Название электролита	Концентрация электролита, моль/л	Объем электролита для коагуляции, мл	$C_{\text{пор}}$
NaCl	2		
K_2SO_4	0,1		
$K_3[Fe(CN)_6]$	0,001		

Опыт 2. Защитное действие желатина.

В 2 пробирки наливают по 5 мл золя берлинской лазури, затем в первую — 1 мл дистиллированной воды, а во вторую — 1 мл свежеприготовленного 0,5%-го раствора желатина и перемешивают. В обе пробирки наливают по 1 мл 0,02 М раствора нитрата алюминия, взбалтывают и через некоторое время по отсутствию седиментации во второй пробирке убеждаются в защитном действии желатина.

Опыт 3. Устойчивость растворов гидрофильных ВМВ к электролитам.

В одну пробирку налить 5 мл золя берлинской лазури, в другую — 5 мл 0,5%-го раствора желатина. От прибавления нескольких капель насыщенного раствора сульфата аммония золь берлинской лазури коагулирует, тогда как раствор желатина не изменяется.

Опыт 4. Нарушение устойчивости раствора полимера.

Взять 5 пробирок, пронумеровать их и в каждую налить по 5 мл раствора полимера и осадителя, как указано в таблице.

<i>№ пробирок</i>	<i>V раствора полимера, мл</i>	<i>V осадителя, мл</i>	<i>Наблюдения и выводы</i>
1	5	0,5	
2	5	1,0	
3	5	1,5	
4	5	2,0	
5	5	2,5	

После энергичного встряхивания поставьте пробирки в штатив и через 5 мин отметьте степень нарушения устойчивости полимера. Заполните таблицу.

Задачи для самостоятельного решения

1. Коагуляция 1,5 л золя сульфида золота наступила при добавлении 570 мл раствора хлорида натрия с концентрацией 0,2 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия.

2. Коагуляция 650 мл золя сульфида золота наступила при добавлении 1,18 мл раствора сульфата хрома с концентрацией 0,025 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

3. Коагуляция 4 л золя гидроксида железа (III) наступила при добавлении 0,91 мл 10%-го раствора сульфата магния ($\rho=1,1$ г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

4. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10%-го раствора дихромата калия ($\rho = 1,07$ г/мл) требуется для коагуляции 1,5 л золя?

5. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе в-лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные концентрации гидрофосфат и дигидрофосфат-ионов, если при pH 5,2 белок остается на старте?

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЕ ОПЫТЫ ПО АДСОРБЦИИ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Цель занятия: Ознакомить студентов с поверхностными явлениями, в частности поверхностным натяжением, явлением адсорбции и хроматографии.

Значимость изучаемой темы: Все биологические процессы протекают через внутренние и наружные поверхности клеток, тканей, кровеносных сосудов и органов живых организмов, поэтому изучение поверхностных явлений и механизма их протекания является для медиков весьма необходимым.

Исходный уровень знаний:

1. Гомогенные и гетерогенные системы.
2. Активные центры твердого вещества.
3. Адсорбция, иониты, их применение.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. М., 1967, стр. 95–96, работы 50, 52.
2. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М., 1975, стр. 153–161.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 1989, стр. 25–50.

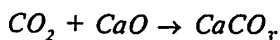
На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Адсорбция, абсорбция, десорбция, капиллярная конденсация.
2. Химическая и физическая адсорбция.
3. Адсорбция на границе раздела фаз: твердое тело – газ, твердое тело – жидкость.
4. Адсорбция на границе раздела фаз: жидкость – газ, жидкость – жидкость.
5. Избирательная адсорбция. Правило Панета–Фаянса.
6. Хроматография.
7. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

В гетерогенных системах, состоящих из двух и более фаз, важное значение имеют явления, протекающие на поверхности раздела фаз.

Поглощение газов или жидкостей твердыми веществами или жидкостями протекает по различным механизмам. Эти процессы называются *сорбцией*. Поглощающие вещества называются *сорбентами*, поглощаемые вещества — *сорбатами* или *сорбтивами*. В зависимости от типа сорбция бывает четырех видов: адсорбция, абсорбция, хемосорбция и капиллярная конденсация. *Адсорбцией* называют явление накопления одного вещества на поверхности другого. Накопление же его внутри другого вещества называют *абсорбцией*. Адсорбция представляет собой обратимый процесс. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*. При адсорбции может происходить химическое взаимодействие адсорбента и адсорбтива, например:



Такая адсорбция называется *хемосорбцией* или химической адсорбцией. Адсорбция за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий называется *физической адсорбцией*. Конденсация паров в капиллярах твердого сорбента называется *капиллярной конденсацией*.

Природными адсорбентами являются уголь, кефир, сухари, творог, молоко, лук, натуральные волокна. В медицине в качестве адсорбента широко применяется активированный уголь (карболен), который применяется при выведении из организма токсических веществ, газов и шлаков.

Практически важным является изучение адсорбции, протекающей на границе разделов фаз:

1. Твердое тело — газ и твердое тело — жидкость.
2. Жидкость — газ и жидкость — жидкость.

Адсорбция, протекающая на поверхности твердых тел, является процессом самопроизвольным и объясняется наличием избытка свободной поверхностной энергии за счет неуравновешенных связей в кристаллической решетке (активные центры), способных к взаимодействию с атомами или молекулами из окружающей среды. В жидкостях молекулы во внутренних слоях вещества испытывают одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны соседних молекул; молекулы же, находящиеся в поверхностном слое, со стороны воздуха почти не имеют силы притяжения и соответственно имеют неуравновешенные силы, которые называются *поверхностной энергией*.

Адсорбция зависит от температуры, величины поверхности адсорбента, концентрации адсорбтива, химической и физической природы адсорбента и адсорбтива и т.д.

Адсорбцию, идущую на границе раздела фаз твердое тело—газ, твердое тело—жидкость, качественно и количественно определяют:

- 1) по изменению концентрации адсорбтива;
- 2) по изменению поверхностного натяжения.

На поверхности жидкостей могут адсорбироваться частицы веществ, растворимых в жидкости. Адсорбция сопровождает процесс растворения, влияя на распределение частичек растворенного вещества между поверхностным слоем растворителя и внутренним его объемом. Известно, что поверхностная энергия жидкостей стремится к минимуму. В чистых растворителях эта энергия уменьшается путем сокращения поверхности.

В растворах поверхностная энергия может понижаться или увеличиваться за счет изменения концентрации частиц в поверхностном слое жидкости. Гиббсом было установлено, что распределение растворяемого в жидкости вещества происходит так, чтобы достиглось максимальное уменьшение поверхностного натяжения. Он же предложил уравнение, определяющее величину адсорбции Γ :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\Delta\delta}{\Delta c} = -\frac{c}{RT} \frac{(\delta_1 - \delta_2)}{(c_2 - c_1)},$$

где $\Delta\delta$ — изменение поверхностного натяжения, соответствующее изменению концентрации Δc . Величина $\frac{\Delta\delta}{\Delta c}$ — называется поверхностной активностью.

Уравнение показывает величину избытка вещества, накапливающегося в 1 см² поверхностного слоя, имеющего толщину в одну молекулу по сравнению с содержанием этого вещества внутри жидкости. Следовательно, адсорбция Γ зависит от величин поверхностной активности $\frac{\Delta\delta}{\Delta c}$ и концентрации вещества.

Адсорбцию, сопровождающуюся накоплением вещества в поверхностном слое, называют положительной. Пределом ее служит полное насыщение поверхностного слоя адсорбируемым веществом. При этом поверхностное натяжение уменьшается, т.е. $\Delta\delta < 0$, $\Gamma > 0$. Если же растворенное вещество увеличивает поверхностное натяжение, то оно будет выталкиваться из поверхностного слоя

внутри адсорбента. Такую адсорбцию называют отрицательной. В этом случае $\Delta\delta > 0$ и $\Gamma < 0$.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение раствора, называются *поверхностно-инактивными веществами*. К ним относятся неорганические соли, углеводы и др. Вещества с несимметричным строением молекулы, состоящие из полярных и неполярных групп, понижают поверхностное натяжение растворов. Такие вещества называются *поверхностно-активными* (ПАВ). К ним относятся жиры, кетоны, холестерин. Для адсорбции из водных растворов большое значение имеет наличие у молекул вещества полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) групп. Молекулы, обладающие одновременно обоими видами групп, называются *дифильными*.

Процесс адсорбции в растворах бывает трех видов:

1. *Аддитивная адсорбция* — адсорбция компонентов раствора оценивается их сорбционной способностью, а значит при адсорбции из растворов, содержащих смесь многих компонентов, вещества адсорбируются в количествах, пропорциональных адсорбционной способности каждого из них.

2. *Антагонистическая адсорбция* — одни вещества препятствуют адсорбции других веществ.

3. *Синергистическая адсорбция* — вещества взаимно усиливают адсорбцию.

Сорбенты, способные обменивать ионы, называются ионитами и делятся на 3 вида:

1. *Катиониты* — кислотные сорбенты (например: силикагель, целлюлоза, алюмини-силикаты) взаимодействуют с адсорбентом путем катионного обмена.

2. *Аниониты* — основные адсорбенты (например: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$) взаимодействуют путем анионного обмена.

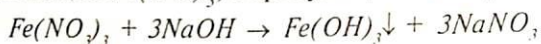
3. *Амфотерные иониты* — сорбенты, по составу приближенные к $H + SO_3^- - R-N^+(CH_2)_3OH^-$ (R -органический полимер), взаимодействуют с сорбатом путем и катионного (за счет H^+), и анионного (за счет OH^-) обмена.

Важное значение имеет избирательная адсорбция, так как подбирая нужные адсорбенты можно извлечь из сложных смесей строго определенные вещества.

Одним из примеров избирательной адсорбции является ионная. Согласно правилу Панета—Фаянса, на твердом адсорбенте преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав адсорбента, или имеющие общую с адсорбентом группу.

Избирательная адсорбция по природе является химической сорбцией и протекает за счет взаимодействия валентных сил, ус-коряется повышением температуры.

Так, на частицах $Fe(OH)_3$, образующихся по реакции:



адсорбируются либо ионы OH^- , либо ионы Fe^{3+} . Избирательная адсорбция зависит от величины заряда иона, степени гидратации и от радиуса.

В организме человека часто наблюдаются явления избирательной адсорбции токсинов и других веществ различными тканями и клетками. Так, например, токсины возбудителей столбняка, ботулизма и другие поражают прежде всего клетки центральной нервной системы, а токсины возбудителей дизентерии — вегетативную нервную систему; при сыпном тифе поражаются преимущественно сосуды кожи, мозга и отчасти сердца и т.д.

Хроматография — это физико-химический метод разделения смеси веществ, основанный на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна, с большой поверхностью контакта, а другая представляет подвижный поток, фильтрующийся через неподвижную фазу.

Хроматография бывает следующих видов:

1. **Адсорбционная.** Этот вид хроматографии основан на избирательной адсорбции веществ тем или иным адсорбентом.

2. **Ионообменная.** В ее основе лежит обмен ионами между раствором и адсорбентом.

3. **Распределительная.** При этом методе используются различия в распределении веществ между несмешивающимися жидкостями. Эти различия определяются законом Нернста: при постоянной температуре соотношение концентраций вещества, распределившегося между двумя несмешивающимися жидкостями (фазами), является величиной постоянной:

$$\frac{c_1}{c_2} = K.$$

Распределительная хроматография делится на следующие виды:

1. Экстракционный метод распределительной хроматографии.
2. Бумажная хроматография.
3. Гельфильтрационный или метод молекулярных сил.
4. Тонкослойная хроматография.
5. Газовая хроматография.

Хроматографический метод исследования используется для установления аминокислотного состава гидролизатов и первичной структуры белков; в изучении аминокислотного состава плазмы и других биологических сред, при количественном определении витаминов, гормонов и иных биологически активных соединений.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача 1. Какие ионы будут адсорбироваться на твердом адсорбенте $Ca_3(PO_4)_2$ в реакции: $CaCl_2 + H_3PO_4 \rightarrow ?$

Эталон решения:

По правилу Панета—Фаянса на твердом адсорбенте будут адсорбироваться преимущественно те ионы, которые входят в состав адсорбента или имеющие общую с адсорбентом группу. Следовательно, на частицах $Ca_3(PO_4)_2$, образующихся при реакции $CaCl_2 + H_3PO_4$, адсорбируются либо ионы Ca^{2+} , либо ионы PO_4^{3-} .

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы.

1. Что такое адсорбция и абсорбция?
2. Что называется десорбцией и элюцией?
3. Назовите причины возникновения поверхностных явлений.
4. Что такое поверхностная энергия и единицы ее измерения?

Ситуационные задачи

Задача 1. Правило Дюкло—Траубе и его математическое выражение.

Ответ: Действие гидрофобной группы ПАВ, подчиняясь определенной концентрации, выражается законом Дюкло—Траубе. Увеличение на одну $-CH_2-$ группу насыщенных карбоновых кислот и углеводородной цепи спиртов приводит к увеличению поверхностной активности гомолога в 3–3,5 раза в водных растворах.

$$\beta = \frac{C_{n+1}}{C_n} = 3,5, \quad \beta - \text{коэффициент Траубе}$$

Задача 2. На какой адсорбции основаны действия ядовитых веществ или токсинов, попавших в организм?

Ответ: Очень высокой избирательностью обладают иммунные белки (антитела), соединяющиеся только со строго опреде-

9. Сущность адсорбционной хроматографии:

- а) ионный обмен между раствором и адсорбентом,
- б) различное распределение веществ растворителя,
- в) избирательная адсорбция веществ в адсорбенте,
- г) разделение веществ в газообразном состоянии.

10. Укажите виды хроматографии:

- а) адсорбционная, б) ионообменная,
- в) распределительная, г) все ответы верны.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Качественное изучение адсорбции

Опыт 1. Адсорбция на твердом адсорбенте.

Поместите в каждую из пяти пробирок по 2,0 мл сильно разбавленных растворов фуксина, сульфата меди, дихромата калия, гидроксида железа (III), берлинской лазури. В каждую пробирку внести по 0,2 г растертого активированного угля. Тщательно взболтайте содержимое в течение 5 мин и отфильтруйте. Объясните наблюдаемые явления. Можно ли по окраске фильтратов установить, раствор какого соединения находился в пробирке?

Опыт 2. Влияние растворителя на адсорбцию.

Имеются 2 раствора фуксина (1 и 2), отличающиеся природой растворителя. В одну пробирку поместите 2,0 мл раствора №1, в другую — 2,0 мл раствора №2. Добавьте в каждую пробирку по 0,2 г активированного угля, 5 мин взболтайте содержимое, затем отфильтруйте. Объясните наблюдаемые явления. Установите водный и спиртовый растворы фуксина. Есть ли различия в их адсорбции? Если ответ утвердительный, объясните по какой причине.

Опыт 3. Хемосорбция тяжелых металлов.

3.1. Внесите в 2 пробирки по 2,0 мл сыворотки крови, добавьте по 2 капли крови. В первую пробирку добавьте 1,0 мл раствора №3, во вторую 1,0 мл раствора №4. Объясните наблюдаемые явления. Установите, какой из добавленных растворов является раствором соли Na^+ , а какой — раствором соли Pb^{2+} . Ионы тяжелых металлов, взаимодействуя с форменными элементами крови путем хемосорбции, влияют на физико-химические свойства их мембран, т.к. эти ионы комплексуются с фосфолипидами биомембран.

3.2. Поместите в пробирку 2,0 мл сыворотки крови, добавьте 2 капли крови, 1,0 мл 0,1 моль/л раствора комплексона - III и 1,0 мл раствора соли Pb^{2+} (вы установили данный раствор в предыдущем опыте). Объясните наблюдаемые явления. Почему в данном случае хемосорбция не осуществляется? Может ли комплексон - III вводиться в живой организм в качестве реагента, предотвращающего хемосорбцию крови тяжелыми металлами?

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Чем отличается физическая адсорбция от химической?
2. Назовите факторы, влияющие на величину адсорбции.
3. Качественный метод определения адсорбции.
4. Назовите количественные методы оценки адсорбции. Какие ионы будут адсорбироваться на твердом адсорбенте $BaSO_4$?

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ НА НЕПОДВИЖНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА. АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕ

Цель занятия: Ознакомить студентов с процессом адсорбции, показать роль адсорбции в живых организмах.

Значимость изучаемой темы: Явление адсорбции лежит в основе многих важнейших биологических процессов, протекающих в организме. Так, например, в организме человека часто наблюдается явление избирательной адсорбции токсинов и других веществ различными тканями и клетками.

Взаимодействие ферментов с субстратами, необходимое для протекания ферментативных реакций, также является адсорбционным процессом. Поэтому знание явления адсорбции необходимо для врача.

Исходный уровень знаний:

1. Адсорбция. Виды адсорбции.
2. Адсорбент. Адсорбтив.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Захарченко В.Ч. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989, гл. III, С.63.
2. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1975, часть II, гл. II.

3. Шукин Е.Д., Перцов А.В. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982, гл. III.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Теория адсорбции на твердых телах. Адсорбент, адсорбтив, адсорбционное равновесие.
2. Факторы, определяющие величину адсорбции на неподвижной поверхности раздела.
3. Изотерма адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Адсорбционное равновесие в жизнедеятельности.
4. Лабораторные работы.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Адсорбция на неподвижной поверхности раздела подчиняется, в основном, тем же закономерностям, что и адсорбция на подвижных поверхностях.

Впервые способность твердых тел адсорбировать на своей поверхности другие вещества была экспериментально показана К. Шееле (1773г).

Причиной адсорбции на поверхности твердых тел является нескомпенсированность силовых полей молекул, находящихся в зонах деформации кристаллических структур. Такие зоны называют активными центрами. Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбция). Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса и в ряде случаев за счет образования водородных связей); она проходит, как правило, на активных центрах, находящихся во впадинах микрорельефа поверхности.

Центры химической адсорбции находятся в основном на выступах микрорельефа; при хемосорбции устанавливаются химические связи между атомами, входящими в состав активного центра, и атомами адсорбирующегося вещества.

Различия между физической адсорбцией и хемосорбцией заключаются в следующем:

1. Теплоты хемосорбции (80 — 800 кДж/моль) значительно больше теплот физической адсорбции (8 — 20 кДж/моль); по своим значениям теплоты хемосорбции близки теплотам обычных химических реакций.
2. Хемосорбция является специфическим процессом, в то время как физическая адсорбция — процесс неспецифический.

3. С увеличением температуры величина физической адсорбции уменьшается, а величина хемосорбции — увеличивается.

Уравнение Ленгмюра

Адсорбция на твердых адсорбентах описывается уравнением И. Ленгмюра:

$$a = \frac{a_{\max} \cdot c}{a + c},$$

где a — постоянная величина, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции, имеющая размерность концентрации, a_{\max} — величина предельной адсорбции. Она достигается при занятии всех центров адсорбента.

Обе константы определяются экспериментально.

Данное уравнение было выведено для адсорбции газа на твердом адсорбенте. В начальный момент времени контакта адсорбтива и адсорбента скорость адсорбции максимальна, а десорбции равна 0. По мере заполнения активных центров молекулами адсорбтива скорости этих процессов выравниваются вплоть до достижения динамического равновесия.

Уравнение Ленгмюра выполняется только для адсорбционного равновесия. При выводе уравнения были сделаны следующие допущения:

- энергия адсорбции всех молекул адсорбтива на активных центрах одинакова;
- молекулы адсорбтива не перемещаются по поверхности адсорбента и не взаимодействуют между собой.

Уравнение Гиббса нельзя использовать для определения адсорбции на неподвижной поверхности раздела из-за невозможности экспериментального определения в этом случае поверхностного натяжения.

Величину адсорбции из растворов на твердом адсорбенте экспериментально определяют по изменению концентрации раствора после завершения адсорбции:

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m},$$

где a — величина адсорбции, моль·г⁻¹ (количества вещества, поглощенного единицей массы адсорбента),

c_0 — и c — соответственно исходная и равновесная концентрация раствора, моль.дм⁻³,
 V — объем, из которого проводилась адсорбция. Дм⁻³,
 m — масса адсорбента, г.

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Адсорбция лежит в основе многих важнейших биологических процессов. С адсорбции начинаются процессы поглощения различных веществ клетками и тканями организма. Взаимодействие ферментов с субстратами, необходимое для протекания ферментативных реакций, также является адсорбционным процессом.

Адсорбция является основным физико-химическим механизмом работы иммунной системы. С нее начинается процесс образования комплекса антиген-антитело. Моделирование естественных механизмов детоксикации в различных сорбционных устройствах с использованием углеродных сорбентов, иммуносорбентов, ионообменных смол и др., называется *гемосорбцией*. Она используется для удаления из крови различных токсических веществ, вирусов, бактерий.

При контакте крови с гемосорбентом наблюдается конкуренция за активные центры между веществами, подлежащими удалению, и веществами, наличие которых обеспечивает жизненно необходимые функции. Использование неспецифических сорбентов делает процедуру гемосорбции практически неуправляемой, т.к. при этом удаляются и токсиканты, и вещества, находящиеся в плазме в норме. Прогресс в этом методе лечения в настоящее время связан с созданием высокоспецифических сорбентов на конкретные метаболиты, ионы, токсины.

Другой важной проблемой гемосорбции является создание сорбентов, совместимых с кровью (гемосовместных сорбентов). Контакт гемосорбентов с кровью составляет примерно 4 — 5 часов; этого времени достаточно, чтобы при использовании гемонесовместимых сорбентов началось разрушение эритроцитов, лейкоцитов, образование тромбов. Получение совместимых с кровью сорбентов основано часто на модификации чужеродной для организма поверхности белками и антикоагулянтами; фиксирование модификаторов осуществляется таким образом, чтобы максимально сохранялось количество их активных поверхностных групп. В некоторых случаях для получения гемосовместимых сорбентов ис-

пользуется заключение гранул сорбента в капсулы, изготовленные из синтетических или природных биологически совместимых материалов: альбуминов, нитроацетилцеллюлозы и др.

При аллергических состояниях возникает необходимость удаления из кровяного русла антител, вызывающих неадекватную реакцию организма на некоторые вещества. Для этого используется активированный уголь с фиксированным антигеном. Полученные сорбенты с фиксированными антигенами домашней пыли, травы тимофеевки – наиболее распространенные аллергены. Антительные иммуносорбенты используются для селективного извлечения микробных токсинов.

Типы сорбентов, использующихся для удаления различных веществ

Вещество	Сорбент
Фенол, гепарин	Аниониты с четвертичными аммониевыми и фосфониевыми основаниями
Билирубин	Активированные угли
Ионы калия	Катиониты, алюмосиликаты, цирконийсиликаты
Ионы аммония	Фосфорнокислые катиониты
Креатинин	Алюмосиликаты, модифицированные солями никеля, меди, цинка, кобальта
Холестерин	Углеродные сорбенты, макропористые аниониты, биоспецифические сорбенты.

Силикатная матрица с введенными в ее структуру amino- или карбоксильными группами, модифицированная при pH 3,5 – 4,5 протеином А, показывает высокую сорбционную активность при удалении из плазмы крови IgG больных СПИДом.

Близким к гемосорбции является метод лимфосорбции.

В медицине широко применяется адсорбционная терапия для удаления токсинов и нежелательных веществ из желудочно-кишечного тракта. Такие адсорбенты, как гидроксид алюминия, оксид магния, входят в состав препаратов «Алмагель», «Фосфалюгель» и др. Активированный уголь давно применяется как сорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых отравлениях), алкалоидов и солей тяжелых металлов (при отравлениях).

Следует иметь в виду, что на любых объектах, приходящих в соприкосновение с биологическими жидкостями организма, воз-

никают адсорбционные соли белков или других ПАВ. Отрицательные последствия таких устанавливающихся равновесий возможны при использовании недостаточно биологически совместимых материалов, из которых изготавливаются протезы, контактные линзы, детали аппаратов искусственного кровообращения и т.д.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача 1. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M=60$ у.е.) некоторых адсорбентов составляет $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль 2^{-1} ; величина равна $0,06$ моль \cdot $дм^{-3}$. Сколько гр. вещества адсорбировалось из раствора с равновесной концентрацией $0,1$ моль \cdot $дм^{-3}$ двумя граммами данного адсорбента?

Эталон решения:

По уравнению Ленгмюра рассчитывают величину адсорбции ПАВ:

$$a = \frac{a_{\max} c}{\alpha + c} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 2^{-1} \cdot 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}}{0,06 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} + 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 2^{-1}.$$

Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в два раза больше: $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot $г^{-1} \cdot 2$ г = $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль. Масса адсорбированного вещества будет равна:

$$m(\text{ПАВ}) = V(\text{ПАВ}) \cdot M(\text{ПАВ}) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,37 \text{ г}.$$

Ответ: масса адсорбированного вещества равна $0,37$ г.

Задача 2. 60 $см^3$ раствора уксусной кислоты с концентрацией $0,1$ моль \cdot $дм^{-3}$ взболтали с 2 г адсорбента. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 $см^3$ оттитровали раствором гидроксида натрия $c = 0,05$ моль \cdot $дм^{-3}$. На титрование затрачено $15,0$ $см^3$ титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

Эталон решения:

Равновесная концентрация уксусной кислоты равна (по результатам титрования):

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 15,0 \text{ см}^3}{10,0 \text{ см}^3} = 0,075 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$

Величину адсорбции a рассчитывают по уравнению:

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} = \frac{(0,1 - 0,075) \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 0,05 \text{ дм}^{-3}}{2 \text{ г}} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Ответ: $a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$.

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Как экспериментально можно определить адсорбцию из растворов твердым адсорбентом?
2. Приведите примеры наиболее часто использующихся в практике адсорбентов.
3. Напишите уравнение Ленгмюра и раскройте смысл входящих в него величин.
4. В каких единицах выражается величина адсорбции на твердом адсорбенте?

Ситуационные задачи

1. Максимальная величина адсорбции ПАВ ($M=60$ у.е.) адсорбентом составляет $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль. A равна $0,06$ моль \cdot дм $^{-3}$. Равновесная концентрация равна $0,1$ моль \cdot дм $^{-3}$. Масса адсорбента 5 г. Рассчитайте массу (гр) адсорбированного вещества.

Ответ: масса адсорбированного вещества равна 0,925.

Тестовые вопросы

1. Найдите математическое выражение для уравнения Гиббса:

а) $\frac{-dc}{d\tau} = kc$,

б) $p = icRT$,

в) $\Gamma = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{\Delta\tau}{\Delta c}$,

г) $\varphi = \frac{\varphi_0 + RT \lg c_{\text{окис.}}}{nF c_{\text{восст.}}}$,

д) $\Gamma = \frac{c}{RT}$.

2. Найдите математическое выражение для уравнения Фрейндлиха:

а) $\frac{x}{m} = kp$,

б) $\frac{x}{m} = kp^{1/n}$,

в) $\Gamma = \frac{c}{RT}$,

г) $A = \sigma \cdot S$,

д) $\Gamma = \frac{X}{S}$.

3. Укажите, что такое адсорбент?

- а) вещество, которое поглощается,
- б) поглощаемое вещество,
- в) вещество, которое поглощает другое вещество,
- г) вещество, проводящее электричество,
- д) вещество, диссоциируемое на ионы.

4. Укажите, что такое хемосорбция?

- а) это когда одно вещество поглощается другим веществом,
- б) это накопление вещества на поверхности другого вещества,
- в) это процесс, обратный процессу адсорбции,
- г) адсорбционный процесс, который сопровождается образованием химической связи между адсорбтивом и адсорбентом,
- д) это диссоциация веществ.

5. Определите процесс гидролитической адсорбции:

- а) обмениваются ионы H^+ или OH^- ,
- б) обмениваются ионы Na^+ или Cl^- ,
- в) обмениваются ионы Na^+ или K^+ ,
- г) обмениваются CO или CO_2 .

6. Определите процесс, сопровождающийся при положительной адсорбции:

- а) увеличение поверхностного натяжения,
- б) уменьшение поверхностной энергии,
- в) уменьшение поверхностного натяжения,
- г) увеличение поверхностной энергии.

7. Определите процесс, сопровождающийся при отрицательной адсорбции:

- а) увеличение поверхностного натяжения,
- б) уменьшение поверхностной энергии,
- в) уменьшение поверхностного натяжения,
- д) увеличение поверхностной энергии.

8. Что такое десорбция?

- а) процесс поглощения одного вещества другим веществом,
- б) накопление одного вещества на поверхности другого вещества,
- в) процесс, обратный процессу адсорбции,
- г) поглощение двух веществ другим веществом.

9. Укажите, что такое сорбент:

- а) поглощаемое вещество,
- б) поглощающее вещество,

- в) поглощаемое и поглощающее вещество,
 г) адсорбируемое вещество.

10. Укажите, что такое антагонистическая адсорбция:

- а) когда одно вещество усиливает адсорбцию другого вещества,
 б) когда одно вещество замедляет адсорбцию другого вещества,
 в) когда два вещества увеличивают адсорбцию,
 г) когда два вещества уменьшают адсорбцию.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Изотерма уксусной кислоты на угле

А. В четыре чистые и сухие склянки с притертой крышкой внести по 0,5 г активированного угля и с помощью пипетки влить по 15 мл раствора уксусной кислоты, указанной в таблице нормальности (0,025; 0,05; 0,1; 0,2н). Склянки закрыть пробкой и оставить на 20 – 25 минут, время от времени встряхивая. После этого растворы уксусной кислоты отфильтровать через фильтровальную бумагу в отдельные четыре колбочки. Фильтраты используются для определения равновесной концентрации (c) раствора уксусной кислоты (пункт Б).

Б. Определить начальную концентрацию c_0 раствора уксусной кислоты. Для этого пипеткой на 10 мл отобрать растворы уксусной кислоты вышеуказанной концентрации, перенести в четыре колбы, прибавить по 2 – 3 капли индикатора фенолфталеина и титровать раствором $NaOH$ с молярной концентрацией эквивалента равной 0,1 моль/л до появления бледно-розового цвета. Количество щелочи, ушедшее на титрование раствора уксусной кислоты, записать в таблицу, выражая концентрацию $NaOH$ с

№ склянки	Концентрация уксусной кислоты, моль/л	Количество мл 0,1м $NaOH$ на 100мл раствора уксусной кислоты $c_0 - c_1$	Кол-во адсорбированного вещества, x ммоль	Удельная адсорбция, x/m ммоль/г
1	0,025			
2	0,05			
3	0,1			
4	0,2			

молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/л на 100 мл раствора уксусной кислоты.

Например, если на титрование 10 мл 0,025 М раствора уксусной кислоты расходуется 2,5 мл; 0,05М — 5,3 мл; 0,1М — 10,5 мл и 0,2М — 20,6 мл 0,1 М раствора $NaOH$, тогда начальная концентрация растворов уксусной кислоты c_0 соответственно будет равна — 25 мл, 53 мл, 105 мл и 206 мл. Полученные цифры записать в таблицу.

В. Определить равновесную концентрацию (c) раствора уксусной кислоты, т.е. концентрацию уксусной кислоты после адсорбции углем (пункт А). Для этого отобрать пипеткой 10 мл раствора уксусной кислоты (из фильтрата после адсорбции активированным углем), перенести в отдельные чистые колбочки, прибавить по 2 — 3 капли индикатора фенолфталеина и титровать 0,1М раствором $NaOH$ до бледно-розовой окраски раствора. Количество щелочи, ушедшее на титрование раствора уксусной кислоты, записать в таблицу, выражая концентрацию в объемах 0,1 М $NaOH$ на 100 мл раствора уксусной кислоты. Полученные цифры записать в таблицу.

Г. Для каждой концентрации по формуле определить количество адсорбированной уксусной кислоты:

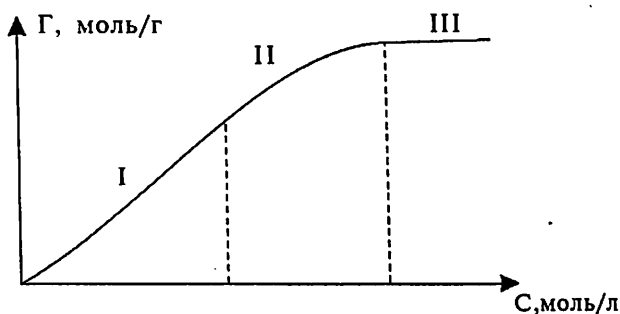
$$x = \frac{(c_0 - c)V}{100} \text{ ммоль}$$

где x — количество уксусной кислоты, адсорбированной 1г адсорбента г,

c_0 и c — начальная и равновесная концентрации,

V — объем раствора уксусной кислоты, взятого для адсорбции, мл.

Д. На миллиметровой бумаге построить изотерму адсорбции. Для этого по оси абсцисс отложить значения исходных концент-



раций, указанных в таблице, моль/л, а по оси ординат — значения удельной адсорбции x/m моль/г. Полученная изотерма адсорбции должна выглядеть как на рисунке выше.

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Адсорбция на поверхности раздела твердое вещество — раствор.
2. Что называется изотермой адсорбции?
3. Уравнение Фрейндлиха, Ленгмюра и Гиббса.
4. Роль адсорбции в живых организмах.
5. Поверхностно активные и поверхностно неактивные вещества.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ

Цель занятия: Обсудить со студентами законы термодинамики и следствия, вытекающие из них. Научить количественно определять тепловой эффект химических реакций.

Значимость изучаемой темы: Живые организмы являются открытой системой. Они обмениваются с окружающей средой различными веществами и энергией. Изучение энергетики биохимических реакций необходимо для понимания механизмов преобразования различных веществ в жизненную энергию.

Определение теплотворной способности пищевых продуктов дает возможность установить необходимые пищевые рационы при различных условиях их труда и жизни. Заболевание человека сопровождается изменением термодинамических величин, в первую очередь температуры. Заболевание всегда сопровождается увеличением энтропии системы. Установлено, что значение энтропии возрастает в период эмбриогенеза, при процессах регенерации и роста злокачественных новообразований.

Исходный уровень знаний:

1. Экзотермические и эндотермические реакции.
2. Тепловой эффект реакции.
3. Термохимические уравнения реакций.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Бабков А.В., Горшкова Г.Н., Кононов А.М. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. М., 1978, стр. 51.
2. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия. М., 1979, стр. 26.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

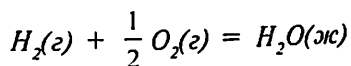
1. Тепловой эффект реакции.
2. Термохимические уравнения реакций.
3. Закон Гесса.
4. Следствие из закона Гесса.
5. Расчеты тепловых эффектов химических реакций.
6. Схема калориметра.
7. Методика проведения опыта.
8. Лабораторная работа.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Все процессы, имеющие значение в химии — химические реакции, реакции диссоциации, растворение и кристаллизация — сопровождаются различными энергетическими эффектами. Скрытая энергия вещества может выделяться в виде механической, световой, электрической или тепловой энергии. Часто происходит и обратный процесс перехода различных видов энергии в скрытую энергию вещества. Механическая, электрическая и световая энергия в свою очередь легко переходят в теплоту, поэтому для энергетической характеристики химических процессов наиболее целесообразно измерять тепловые эффекты реакций. Величина теплового эффекта зависит от природы происходящего процесса, состояния полученных и исходных веществ и условий протекания процесса.

Уравнения реакций, в которых указывается тепловой эффект, называются *термохимическими уравнениями*. В этих уравнениях необходимо указывать агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции, применяя следующие условные обозначения: г — газообразное; ж — жидкое; к — кристаллическое; т — твердое; р — раствор.

Для сравнения энергетических эффектов реакций соответствующие термохимические расчеты принято относить к 1 моль вещества и стандартным условиям [давление 101 325 Па, температура 25°C (298,15 K)]:



Тепловые эффекты химических реакций вычисляются на основании закона Гесса, согласно которому тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояния ис-

ходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий. Пользуясь законом Гесса, можно вычислить тепловой эффект любой стадии процесса, если известны тепловые эффекты других стадий, и процесса в целом. Он является частичным выражением закона сохранения энергии. Для расчетов можно пользоваться теплотами как образования, так и сгорания вещества, если его состояния одни и те же. Так при сжигании одного моля глюкозы в одну стадию выделяется 2881,2 кДж тепла, если бы сгорание глюкозы в организме человека происходило в одну стадию, он бы погиб от избытка энергии. В действительности процесс происходит через ряд промежуточных стадий, на каждой из которых выделяется незначительное количество энергии, но по закону Гесса общее количество теплоты, выделяющееся на всех стадиях окисления глюкозы, будет таким же, т.е. 2881,2 кДж/моль.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, из которых наибольшее значение имеют два.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ($\Delta H_{обр}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{сгор}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Теплотой образования сложного вещества называется стандартный тепловой эффект $\Delta H_{обр}^{\circ}$ — образования 1 моль его из простых веществ при стандартных условиях (давление — 101325 Па, температура — 25°C (298,15 К)).

Теплотой сгорания вещества называется стандартный тепловой эффект $\Delta H_{сгор}$ — реакции его сгорания в кислороде.

Термохимические методы имеют большое значение в медицине. Энергия, необходимая живым организмам для совершения работы, поддержания постоянной температуры тела и т.д. получается за счет экзотермических реакций окисления, протекающих в клетках. Запас окисляющихся веществ (углеводов, жиров) постоянно возобновляется при приеме пищи. Пищевые рационы, необходимые человеку при различных условиях труда и жизни, определяются с учетом теплотворной способности пищевых продуктов.

Определение тепловых эффектов реакций проводят в приборах — калориметрах. Количество теплоты определяют по общей

теплоемкости всех частей калориметра и изменению температуры в процессе химической реакции. Массу реагирующих веществ и воды подбирают так, чтобы изменение температуры было невелико, и процесс мог считаться изотермическим. Пересчитав количество теплоты, приходящееся на 1 моль реагирующего вещества или продукты реакции, определяют ее тепловой эффект.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача №1. Процесс растворения некоторых безводных солей можно рассматривать как протекающий в две стадии: процесс гидратации соли (идуший обычно с выделением тепла) и растворения гидрата. Вычислить теплоту гидратации безводной соли $MgCl_2$, если известно, что

$$\Delta H^0_{\text{раст}}(MgCl_2) = -150,5 \text{ кДж/моль}, \text{ а } \Delta H^0_{\text{раст}}(MgCl_2 \cdot 6H_2O) = -12,3 \text{ кДж/моль}.$$

Дано:

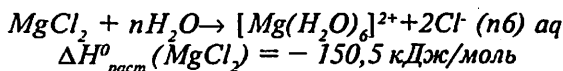
$$\Delta H^0_{\text{раст}}(MgCl_2) = -150,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{раст}}(MgCl_2 \cdot 6H_2O) = -12,3 \text{ кДж/моль}.$$

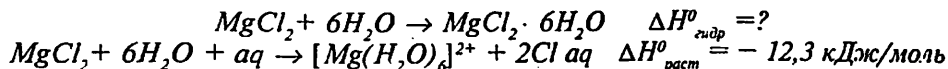
$$\Delta H^0_{\text{гидратации}} = ?$$

Эталон решения:

1. Составляем уравнение гидратации $MgCl_2$:



2. Данный процесс можно представить таким образом:



3. Из Закона Гесса следует:

$$\Delta H^0_{\text{раст}}(MgCl_2) = \Delta H^0_{\text{гидр}} + \Delta H^0_{\text{раст}}(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$$

Таким образом:

$$\Delta H^0_{\text{гидр}} = -150,5 \text{ кДж/моль} - (-12,3 \text{ кДж/моль}) = -138,2 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: $\Delta H^0_{\text{гидр}} = -138,2 \text{ кДж/моль}$

Задача №2. Теплоту образования пероксида водорода нельзя определить опытным путем, так как при взаимодействии водоро-

да с кислородом в обычных условиях образуется вода. Однако можно измерить теплоту разложения H_2O_2 на H_2O и O_2 и теплоту образования H_2O .

Дано:

$$\Delta H^0_{\text{разлож}}(H_2O_2) (\text{кДж/моль}) = -98,2$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O) (\text{кДж/моль}) = -286,0$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O_2) (\text{кДж/моль}) = ?$$

Эталон решения:

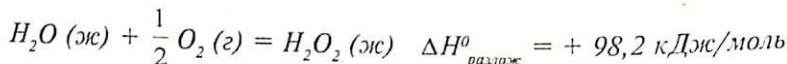
1. Составляем уравнение реакции образования H_2O_2 (кДж):



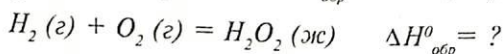
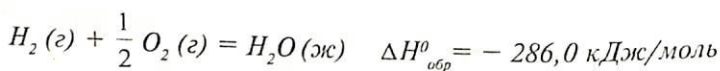
2. Составляем уравнение реакции образования H_2O (кДж):



3. Составляем уравнение реакции разложения H_2O_2 (кДж):

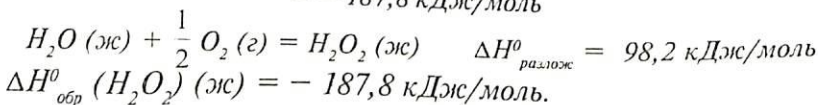


4. Комбинируя эти уравнения, по закону Гесса находим искомую величину:



Таким образом:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{разлож}}(H_2O_2) (\text{кДж}) &= \Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O) (\text{кДж}) + \Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O_2) (\text{кДж}) \\ \Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O_2) (\text{кДж}) &= \Delta H^0_{\text{разл}}(H_2O_2) (\text{кДж}) + \Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O) (\text{кДж}) \\ \Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O_2) (\text{кДж}) &= -98,2 \text{ кДж/моль} + (-286 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -187,8 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$



$$\Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O_2) (\text{кДж}) = -187,8 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta H^0_{\text{обр}}(H_2O_2) (\text{кДж/моль}) = -187,8$

Вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что такое термохимические уравнения реакции?
2. Как формулируется закон Гесса?
3. Можно ли провести арифметические действия с термохимическими реакциями?

Ситуационные задачи

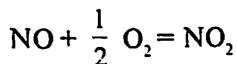
1. Насколько важен закон Гесса в медико-биологических исследованиях?

Ответ: С помощью закона Гесса проводят расчеты энергетических характеристик разнообразных химических реакций (процессов), в том числе и биохимических. Он дает возможность вычислить тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда они не могут быть измерены непосредственно, что очень важно для установления энергии, необходимой для жизнедеятельности.

2. Энтальпия образования $C_2H_5OH_{(l)}$, CO_2 и H_2O в стандартных условиях равны -235 , $-393,8$ и $-241,8$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте $\Delta H_{сгор. C_2H_5OH_{(l)}}$.

Тестовые вопросы

1. Энтальпия образования какого вещества равна нулю?
а) H_2O_2 , б) H_2SO_4 , в) O_2 , г) $CaSO_4$.
2. Определите изменение энергии Гиббса для следующей реакции:



$$\Delta G^0(NO_2) = -57,3 \text{ кДж/моль} \quad \Delta G^0(NO) = -72,9 \text{ кДж/моль}$$

- а) $-57,3$ кДж/моль, б) $-72,9$ кДж/моль,
в) $-35,6$ кДж/моль, г) $25,2$ кДж/моль.

3. Укажите равновесное состояние системы:

- а) $\Delta H > T\Delta S$, б) $\Delta H < T\Delta S$,
в) $\Delta H = T\Delta S$, г) $\Delta G = \Delta H$.

4. Когда был открыт закон Гесса:

- а) в 1830 г., б) в 1840 г., в) в 1850 г., г) в 1860 г.

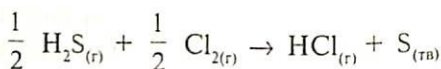
5. Термохимические расчеты проводятся относительно:

- а) 1 моль вещества и стандартным условиям,
- б) 2 моль вещества и стандартным условиям,
- в) 1 моль вещества,
- г) всех молекул вещества.

6. Процесс протекает самопроизвольно в случае:

- а) $0 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$,
- б) $0 < \Delta G = \Delta H - T\Delta S$,
- в) $0 > \Delta G = \Delta H - T\Delta S$,
- г) только в присутствии ферментов.

7. Определите значение энергии Гиббса для реакции:



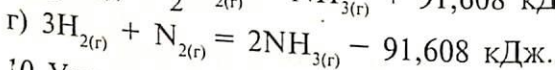
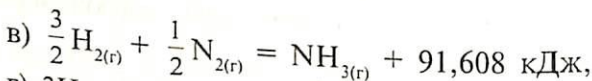
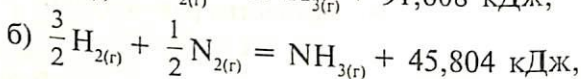
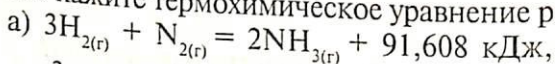
$$\Delta G_{\text{HCl}(г)} = -95,36 \text{ кДж/моль} \quad \Delta G_{\text{H}_2\text{S}(г)} = -33,83 \text{ кДж/моль}$$

- а) -1571 кДж, б) -157,1 кДж,
- в) -129,2 кДж, г) -61,53 кДж.

8. Укажите стандартные условия:

- а) $P=1013,25 \text{ кПа}$ $T=298,15^\circ\text{К}$, б) $P=1 \text{ атм.}$ $T=293^\circ\text{К}$,
- в) $P=1013,25 \text{ кПа}$ $T=22^\circ\text{С}$, г) $P=1013,25 \text{ кПа}$ $T=295^\circ$.

9. Укажите термохимическое уравнение реакции аммиака:



10. Укажите математическое выражение первого закона термодинамики:

а) $Q = \Delta U - A$, б) $Q = \Delta U + A$,

в) $Q = \Delta H - A$, г) $Q = \Delta U + H$.

11. В каких единицах измеряется энтропия?

- а) кДж, б) кПа, в) Дж/моль·К, г) кПа/моль.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации, выделяемой при взаимодействии одноосновной сильной кислоты щелочью.

Для выполнения работы используют калориметр. В сухой и чистый внутренний стакан калориметра помещают с помощью пипетки 25,00 мл 1 М раствора $NaOH$ и записывают показания термометра ($t^{\circ}C$), в другой стакан отмеривают 25,00 мл 1 М раствора HCl и измеряют его температуру. Затем при работающей мешалке через воронку вливают раствор щелочи в раствор кислоты и для снятия показаний помещают в калориметр. Измеряют самую высокую температуру после смешивания растворов ($t^{\circ}C$). Определение проводят по два раза и данные записывают в таблицу.

Плотность растворов принимают равной $1г/см^3$, удельную теплоемкость растворов — равной теплоемкости воды.

Количество выделяемой теплоты вычисляют по формуле:

$$Q = (m_{осн} + m_{к-та}) \cdot (t_2 - t_1) \cdot 4,184 \text{ кДж},$$

где $m_{осн}$ — масса основания,

$m_{к-та}$ — масса кислоты,

t_1 — начальная температура,

t_2 — конечная температура.

Опыты	Температура, $^{\circ}C$		q, кДж	Q, кДж/моль
1				
2				
Средний				

Тепловой эффект реакции нейтрализации вычисляется по формуле:

$$Q = \frac{qm}{1000 M}, \text{ кДж/моль},$$

где q — количество теплоты,

Q — количество теплоты, выделяемой при нейтрализации одной моли кислоты одной молью щелочи,

m — масса кислоты, содержащаяся в 25,00 мл 1 М раствора HCl ,

M — молярная масса HCl .

Опыт 2. Определение теплоты гидратации Na_2CO_3

Во взвешенный калориметрический стакан наливают 50,00 мл (50 г) воды и через 5 минут отмеряют и записывают температуру

(t_1). Затем отвешивают 4 г размельченного Na_2CO_3 и добавляют в стакан с водой при постоянном перемешивании мешалкой до полного растворения. Отмечают максимальную температуру раствора (t_2). Опыт повторяют два раза и записывают результаты.

Теплота гидратации соли рассчитывается по формуле:

$$Q_{(v)} = \frac{(m(Na_2CO_3) \cdot m(H_2O)) \Delta t M}{m(Na_2CO_3)} \cdot 1000,$$

где $m(H_2O)$ — масса воды в калориметре, г,

$m(Na_2CO_3)$ — масса Na_2CO_3 , г,

$M(Na_2CO_3)$ — относительная молярная масса Na_2CO_3 .

Вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. Известно, что конечными продуктами превращения белков в организме являются вода, двуокись углерода и мочеви́на. Отличается ли теплота превращения белка в организме от теплоты сгорания белка?

2. Почему кристаллогидраты растворяются с поглощением теплоты, в то время как соответствующие безводные соли — с выделением?

3. Теплота реакции гашения извести составляет 66,94 кДж/моль. Сколько теплоты выделится при гашении 1 кг 85%-ной извести?

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель занятия: Научиться системному подходу к определению возможности протекания химических реакций. Прогнозировать механизм и направление протекания реакций в биологических системах. Экспериментально исследовать влияние различных факторов на скорость химических реакций и состояние равновесия.

Значимость изучаемой темы: Изучение кинетики и механизмов протекания химических реакций и умение применять их к биологическим системам необходимо медикам, так как некоторые биохимические реакции протекают во времени и являются кинетическими. Действие лекарственных препаратов осуществляется по законам химической кинетики. Процессы, протекающие в биологических объектах, принадлежат к открытым системам, в которых постоянно происходит обмен веществ и энергии с внешней средой. Биохимические реакции в этих системах являются

многоступенчатыми. Например, реакции гидролиза белков, углеводов, превращение моносахаридов в CO_2 и др. Большая часть биохимических реакций клетки протекает с участием радикалов и ионов. Эти реакции отличаются высокими скоростями. Выбор пути химических превращений в живом организме определяется конкретными условиями обмена веществ в нем.

Химические реакции в биосистемах осуществляются при помощи биологических катализаторов — ферментов. Биокатализаторы отличаются высокой специфичностью и направленностью действий. Они являются белками, многие из них содержат ионы металлов. Так гидролазы содержат цинк, кальций, магний, марганец; оксидазы — железо, медь, молибден, кобальт. При замене одного металла другим в структуре металлофермента активность последнего изменяется и часто падает. Снижение активности ферментов вследствие изменения структуры белков приводит к болезням, которые называются ферментопатиями или энзимопатиями. Все они являются наследственными. Например, альбинизм возникает в результате снижения активности фермента тирозиназы, катализирующей превращение тирозина клеток в меланин.

Большинство химических реакций являются обратимыми, в том числе и многие важнейшие биохимические процессы, протекающие в живых организмах.

Мы приведем некоторые из них:

1. Функция гемоглобина крови заключается в переносе кислорода кровью из легких к тканям и клеткам живого организма. В общем этот процесс можно представить так:

В легких, где концентрация кислорода высока, равновесие данного процесса смещено в правую сторону. В клетках концентрация кислорода намного меньше, поэтому данное равновесие смещается влево, что приводит к постоянному обеспечению клеток кислородом.

2. Каталитическое действие ферментов происходит по обратимому процессу. Например, в активном центре фермента карбоангидраза содержится ион цинка:



Φ — фермент карбоангидраза,

$A\Phi$ — апофермент.

При дефиците цинка данное равновесие смещается вправо, и активность фермента уменьшается. Введение ионов цинка смеща-

ет равновесие влево, благодаря чему концентрация карбоангидразы увеличивается и активность фермента восстанавливается.

Исходный уровень знаний:

1. Гомогенные и гетерогенные реакции.
2. Понятие о скорости химических реакций.
3. Реакции, протекающие между молекулами и ионами.

Учебный материал для самоподготовки:

1. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1984, стр. 215.
2. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. М., 1989, стр. 56–90.
3. Оленин С.С., Фадеев Г.И. Неорганическая химия. М., 1979, стр. 32.

На занятии будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Скорость химических реакций.
2. Зависимость скорости химических реакций от различных факторов:
 - а) природы реагирующих веществ;
 - б) концентрации реагирующих веществ;
 - в) температуры;
 - г) присутствия катализатора.
3. Ферменты — биокатализаторы.
4. Химическое равновесие.
5. Вывод константы химического равновесия.
6. Влияние внешних факторов на состояние равновесия. Принцип Ле-Шателье.
7. Равновесие в биохимических реакциях.

БЛОК ИНФОРМАЦИИ

Химическая кинетика

Химическая кинетика изучает: 1) определение скорости реакции и её зависимость от природы, концентрации веществ, температуры и наличия катализатора, 2) выявление механизма реакции, т.е. числа стадий и природы, образующихся в этих стадиях промежуточных веществ.

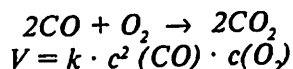
Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) за единицу времени в единице объема:

$$V = \frac{c_1 - c_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t \cdot V}$$

Скорость реакции зависит от многих факторов.

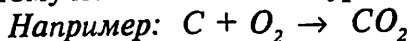
Влияние концентрации реагирующих веществ

При увеличении концентрации реагирующих веществ увеличивается число их столкновений, что приводит к увеличению скорости реакции. Влияние концентрации на скорость химической реакции выражает закон действия масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ:



k — константа скорости, постоянная величина, это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице, k — зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации веществ.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и потому не включаются в уравнение закона действия масс.



$$V = k \cdot c(O_2)$$

Влияние температуры на скорость реакции

Повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции, что связано с ростом константы скорости реакции. В свою очередь константа скорости реакции зависит от энергии активации.

Чтобы молекулы могли вступить в химическое взаимодействие, они должны обладать некоторой избыточной кинетической энергией по сравнению со средней энергией молекул, которая называется энергией активации. Молекулы, обладающие такой энергией, считаются активными. В ходе химической реакции всегда преодолевается энергетический барьер, в вершине которого образуется промежуточное в ходе реакции соединение — активированный комплекс. Энергия активации — это тот энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ. В случае очень большой энергии активации будет мало молекул, способных преодолеть энергетический барьер, в результате этого скорость реакции будет незначительной.

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации (E , Дж/моль) выражается уравнением Аррениуса:

$$K = Z \cdot p \cdot l^{-Ea/Rt},$$

где Z – число столкновений молекул в секунду в единице объёма,
 l – основание натурального логарифма / $e = 2,716\dots$ /,
 R – универсальная газовая постоянная / $= 8,314$ Дж/моль \cdot К,
 T – абсолютная температура, К,
 P – стерический множитель, связанный с ориентацией сталкивающихся молекул.

Известно и другое выражение уравнения Аррениуса:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2,303} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

Ea – энергия активации;

K_1, K_2 – константы скорости реакции при начальной / T_1 / и заданной / T_2 / температуре.

Скорость химических реакций, как правило, при повышении температуры возрастает. По правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Математически определяется по формуле:

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

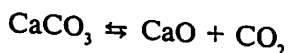
где γ – коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10° ,

v_{t_1} – скорость реакции при начальной температуре.

Повышение температуры ведет к возрастанию числа активных молекул, обладающих достаточным запасом энергии, при соударении которых происходит акт реакции.

Для выяснения механизма химических реакций необходимо экспериментально определить порядок реакции, который показывает зависимость скорости реакции от концентрации.

Реакции нулевого порядка. Реакцией нулевого порядка называется реакция, скорость которой не зависит от концентрации реагирующих веществ. Например,



Скорость этой реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ. $v = K$, где K – константа скорости реакции.

Гетерогенные реакции, протекающие на поверхности твердого вещества, относятся к реакциям нулевого порядка. Скорость таких реакций очень мала.

Реакции первого порядка. Реакцией первого порядка называется реакция, скорость которой зависит от концентрации одного компонента.

Реакции второго порядка. Реакции второго порядка могут быть двух типов:

- 1) $2O_2 \rightarrow 2O + O_2$
- 2) $H_2 \rightarrow 2H$

Простые реакции. Элементарные реакции классифицируют по числу молекул, которые участвуют в одном элементарном химическом акте.

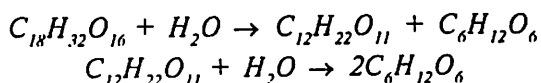
Мономолекулярными называются реакции, в которых происходит превращение одной молекулы.

Биомолекулярными называются реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул.

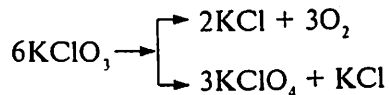
В *тримолекулярных* реакциях элементарный акт осуществляется при столкновении трех молекул.

Сложные реакции. К сложным реакциям относятся последовательные, параллельные, сопряженные, обратимые и цепные реакции.

Последовательными называются реакции, которые протекают через ряд последовательных стадий:



Параллельными называются реакции, при которых одни и те же исходные вещества одновременно реагируют, образуя разные продукты по нескольким направлениям:



Сопряженными называются две реакции, одна из которых, будучи самопроизвольной, вызывает (индуцирует) протекание в этой же системе второй химической реакции, не осуществляемой в отсутствие первой.

Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении соли ртути (II) происходит превращение его в фенол и дифенил.

Обе реакции окисления протекают с участием общего промежуточного свободного радикала *НО*.

Обратимыми называются реакции, которые идут как в прямом, так и в обратном направлениях.

Число активных молекул можно увеличить не только нагреванием, но также квантом или колебательной энергией (световой, рентгеновской, радиоактивной, ультразвуковой и т. д.).

Реакции, протекающие под действием света, называются *фотохимическими*. К ним относится большое число различных реакций, протекающих в организме человека.

В коже человека под действием ультрафиолетовых лучей солнечного света синтезируется витамин Д, обладающий антирахиитической активностью.

Наиболее важный фотохимический процесс, протекающий в зеленых частях растений, — фотосинтез.

Фотосинтез — это источник пополнения запасов атмосферного кислорода в организме растений, которые служат питательным веществом для животных и человека.

Сущность фотохимического действия света заключается в возбуждении молекул или атомов реагирующих веществ под действием фотонов.

Зависимость между количеством поглощенной энергии при фотохимической реакции и количеством прореагировавшего вещества выражается законом фотохимической эквивалентности Эйнштейна, согласно которому каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант излучения, вызывающего реакцию.

Для кинетической характеристики фотохимической реакции введено понятие квантового выхода.

Поглотив один квант энергии активирования, молекула кислорода вступает в реакцию с другими молекулами кислорода.

Скорость фотохимических реакций зависит от концентрации превращаемых веществ и температуры и пропорциональна количеству поглощенной энергии излучения.

1. Естественные фотохимические реакции имеют положительное влияние на организм. Например, под действием солнечных лучей провитамин Д переходит в витамин Д, что стимулирует процесс регенерации костной ткани.

2. Ультрафиолетовые лучи губительно действуют на бактерии, что используется для стерилизации инъекционных растворов.

3. Фотохимические реакции являются стимуляторами биохимических реакций, что используется для профилактики и лечения некоторых заболеваний в виде солнечных ванн.

Фотохимические реакции в зависимости от частот излучений могут отрицательно влиять на организм. Например, лучи, выделяющиеся при радиоактивном распаде изотопа, наряду с положительным влиянием на процесс разложения злокачественных опухолей, также отрицательно действуют на биохимические реакции, в результате которых возникает лучевая болезнь. Наиболее наглядным показателем последнего является уменьшение числа лейкоцитов в крови.

Реакции, при которых осуществляется цепь последовательно повторяющихся реакций, каждая из которых приводит к образованию активной частицы, называются *цепными реакциями*.

К ним относится большинство фотохимических реакций: процессы горения и окисления, крекинг, полимеризация. Современная теория цепных реакций разработана И.И.Сеченовым.

Во всей цепной реакции различают три стадии:

1. Зарождение цепи.
2. Развитие цепи.
3. Обрыв цепи.

Примером цепной реакции является синтез хлороводорода под действием света.

При облучении на короткое время газовой смеси водорода и хлора происходит взрывная реакция и образуется хлороводород. Этот процесс происходит в три стадии.

Первая — зарождение цепи: под воздействием света в реакционной системе появляются активные частицы.

Вторая — развитие цепи. Образующиеся атомы хлора реагируют с молекулами водорода с выделением радикала (атома) водорода, который в свою очередь взаимодействует с одной из молекул хлора.

Третья — обрыв цепей, рекомбинация радикалов (атомов) — приводит к исчезновению активных частиц, т.е. к прекращению цепного процесса.

Рекомбинация атомов идет с выделением большого количества энергии.

В цепных реакциях активными частицами могут быть как свободные атомы, так и свободные радикалы.

Катализ. Ферментативный катализ

Скорость химической реакции увеличивается в присутствии катализаторов. Реакции, протекающие с участием катализаторов, называются *каталитическими*. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется *катализом*.

Катализаторами могут быть разнообразные неорганические и органические вещества. Их масса в реакции мала и, как правило, остается неизменной к концу реакции. Катализаторы не только ускоряют химическую реакцию, которая в их отсутствие протекает весьма медленно, но могут вызвать реакцию, без них заметно не проходящую. Характерное их свойство заключается в том, что они не потребляются в ходе реакции и поэтому не включаются в суммарное уравнение процесса.

Вторая их отличительная особенность — отсутствие влияния на химическое равновесие.

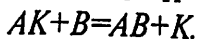
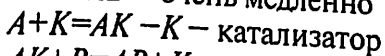
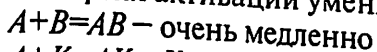
Различают *гомогенный* катализ, когда и катализатор, и реагирующие вещества находятся в одной фазе, и *гетерогенный*, и *контактный* катализ, при котором катализатором обычно является твердое вещество в газообразной или жидкой реакционной смеси.

Гомогенный катализ: реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе — газовой.

Гетерогенный катализ: реагирующие вещества — газообразные, катализатор — твердое вещество.

В гомогенном катализе принимает участие вся масса катализатора, поэтому увеличение скорости реакции прямо пропорционально его концентрации.

В целом механизм действия катализаторов заключается в том, что он реагирует с одним из исходных веществ с образованием промежуточного продукта, весьма реакционно-способного. При этом энергия активации уменьшается по сравнению с основной:



В тех случаях, когда промежуточное соединение катализатора с одним из исходных веществ (т.е. AK) взаимодействует со вторым исходным веществом — с более высокой энергией активации, наблюдается уменьшение скорости протекания реакции. В таких случаях катализ и катализатор называются *отрицательными*. Если отрицательный катализатор содержится в самой системе, он называется *ингибитором*.

Катализаторы могут увеличивать скорость одной реакции, нескольких реакций, специфически действовать на определенный процесс, определяя выход продуктов реакции. Например, этиловый спирт при нагревании может разлагаться двумя путями в зависимости от применяемого катализатора.

Таким образом можно добиться получения необходимого продукта.

В живых организмах осуществляется ферментативный катализ. Ферменты — это биокатализаторы, они являются белковыми соединениями. Ферменты катализируют тысячи химических реакций в организмах. Их роль как биокатализаторов биохимических превращений подобна роли катализаторов в других химических реакциях. По окончании реакции фермент как катализатор остается в свободном виде в исходной форме. Ферментативные реакции обычно относят к гетерогенно-каталитическим реакциям.

Количественное изучение ферментативных реакций проводит ферментативная кинетика — одна из важных областей науки, в которой широкое применение нашли математические методы. Она имеет огромную практическую ценность для биохимии.

Ферменты высокоспецифичны и обладают высоким каталитическим эффектом. В каталитическом акте участвует только определенная их часть — активный центр ферментов. Это часть белковой молекулы, образованная несколькими аминокислотными остатками, содержащими и другие группы. Активный центр непосредственно взаимодействует с субстратом, образуя фермент-субстратный комплекс, который, взаимодействуя с другим реагентом, образует именно продукт реакции.

Ферменты, содержащие в качестве коферментов ионы металлов, называются *металлоферментами*. Ионы металлов способны выполнять три задачи: они либо образуют соединительный мостик для связывания субстрата и фермента, либо представляют собой каталитическую группу. Металл-ионы способствуют приданию ферментам оптимальной конформации для проявления высокой каталитической активности. Кофакторы, весьма прочно связанные в белковой молекуле фермента, обычно называют *простетическими группами*, а слабо связанные — *коферментами*.

У металлоферментов активность зависит от наличия иона металла и при его удалении каталитическая активность фермента исчезает.

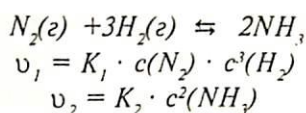
Например, при удалении иона цинка фермент карбоангидраза теряет свою активность. Если в систему ввести необходимое

количество ионов цинка, например, в виде соли, активность фермента восстанавливается.

Таким образом, ион металла необходим для проявления каталитической активности фермента.

Химическое равновесие

Как известно, все обратимые реакции не идут до конца. При их течении скорость прямой реакции уменьшается, обратной — возрастает. В определенный момент скорости реакций становятся равными, т.е. $v_1 = v_2$, и тогда наступает химическое равновесие. Количественной характеристикой химического равновесия является константа химического равновесия. Выведем ее для реакции синтеза аммиака:



В состоянии равновесия: $v_1 = v_2$

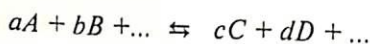
$$K_1 \cdot c(N_2) \cdot c^3(H_2) = K_2 \cdot c^2(NH_3)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{c^2(NH_3)}{c(N_2) \cdot c^3(H_2)}; \quad \frac{K_1}{K_2} = K_{равн}$$

$K_{равн}$ — константа равновесия.

Концентрации веществ, входящих в выражение константы равновесия, называются *равновесными концентрациями*.

Константа равновесия — постоянная величина при данной температуре, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции и исходных веществ. Чем больше она, тем выше выход продуктов реакции:



$$K_{равн} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D) \cdot \dots}{c^a(A) \cdot c^b(B) \cdot \dots}$$

В выражение $K_{равн}$ не входят концентрации твердых веществ. При изменении условий протекания реакции химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия, отличающееся от ис-

ходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к другому называется *смещением химического равновесия*. Направление этого смещения подчиняется принципу Ле-Шателье: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшается». Увеличение концентрации исходных продуктов приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции и наоборот, увеличение концентрации продуктов реакции приводит к смещению равновесия в обратную сторону; повышение температуры смещает состояние химического равновесия в сторону эндотермической реакции; повышение давления — в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ; удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции и т.д. Катализатор не влияет на значение константы равновесия. Константа равновесия химической реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G_m = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_m$$

При 298К (25°) уравнение преобразуется:

$$\Delta G_{298} = -5,69 \lg K_{298}$$

где ΔG_{298} выражена в кДж/моль.

Таким образом, из этих уравнений видно, что при $\Delta G^0 < 0$, $\lg K > 0$, т.е. $K > 1$. Это значит, что при $\Delta G^0 < 0$ равновесие смещено в сторону прямой реакции и выход продуктов сравнительно велик; при $\Delta G^0 > 0$, $\lg K < 1$ выход продуктов прямой реакции мал.

Обучающие задачи и эталон их решения

Задача №1. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 20°С до 75°С? Температурный коэффициент равен 2,8.

Дано:

$$\gamma = 2,8$$

$$t_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$t_2 = 75^\circ\text{C}$$

$$\frac{g_{t_1}}{g_{t_2}} = ?$$

Эталон решения:

1. Обозначим скорость реакции при $t_1 - v_{t_1}$, при $t_2 - v_{t_2}$.
2. Повышение температуры:

$$\Delta t = t_1 - t_2 = 75^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 55^\circ\text{C}$$

3. На основании правила Вант-Гоффа запишем:

$$\frac{v_{t_1}}{v_{t_2}} = \gamma^{\frac{t_1 - t_2}{10}} \quad \frac{v_{t_1}}{v_{t_2}} = 2,8^{55/10} = 2,8^{5,5}$$

Прологарифмируем данное выражение:

$$\lg \frac{v_{t_1}}{v_{t_2}} = 5,5 \cdot \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458$$

Отсюда: $\lg \frac{v_{t_1}}{v_{t_2}} = 2,87$

Ответ: скорость реакции увеличится в 287 раз.

Задача №2. Скорость химической реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ при концентрации реагирующих веществ $C(NO) = 0,3$ моль/л и $C(O_2) = 0,15$ моль/л составила $1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек. Найдите значение константы скорости реакции.

Дано:

$$\begin{aligned} c(NO) &= 0,3 \text{ моль/л;} \\ c(O_2) &= 0,15 \text{ моль/л;} \\ v &= 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л·с} \\ k &= ? \end{aligned}$$

Эталон решения:

По закону действия масс: $v = k \cdot c^2(NO) \cdot c(O_2)$

Отсюда: $k = \frac{v}{c^2(NO) \cdot c(O_2)}$

$$k = \frac{1,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}^2 \cdot \text{л}}{0,3 \cdot 0,3 \cdot 0,15 \text{ л} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^3 \cdot \text{моль}} = \frac{8,9 \cdot 10^2 \text{ л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$$

Ответ: $k = \frac{8,9 \cdot 10^2 \text{ л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$

Задача №3. Объясните, какие вещества называются отрицательными катализаторами и ингибиторами, в чем их отличие.

Эталон решения:

Отрицательными катализаторами являются вещества, которые используются для замедления нежелательных процессов или для придания реакциям более спокойного характера. Например, при синтезе хлористого водорода из водорода и хлора отрицательным катализатором является кислород. В отличие от этих веществ ингибиторы входят в состав продуктов реакции. Например, ингибитором коррозии железа может быть гидрокарбонат кальция $-Ca(-HCO_3)_2$, под действием которого на поверхности металла образуется нерастворимая пленка карбоната железа.

Задача №4. В системе: $A_{(г)} + B_{(г)} \rightleftharpoons C_{(г)}$ равновесные концентрации $c(A) = 0,216$ моль/л, $c(B) = 0,12$ моль/л, $c(C) = 0,216$ моль/л; найдите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Дано :

$$c(A) = 0,216 \text{ моль/л}$$

$$c(B) = 0,120 \text{ моль/л}$$

$$c(C) = 0,216 \text{ моль/л}$$

$$K_p = ?$$

$$c(A_0) = ?, \quad c(B_0) = ?$$

Эталон решения:

1. Константа равновесия данной реакции по закону действия масс выражается уравнением:

$$K_p = \frac{c(C)}{c(A) \cdot c^2(B)}$$

Подставляя в это уравнение данные задачи, находим численное значение K_p :

$$K_p = \frac{0,216}{0,6 \cdot 0,12^2} = 2,5$$

$$K_p = 2,5$$

2. Согласно уравнению реакции из 1 моля вещества А и 2 молей вещества В образовался 1 моль вещества С. По данным задачи, в каждом литре системы образовалось 0,216 молей вещества С при израсходовании 0,216 молей вещества А и $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моля вещества В.

Таким образом, исходные концентрации веществ А и В равны:

$$c(A_0) = 0,06 \text{ моль/л} + 0,216 \text{ моль/л} = 0,276 \text{ моль/л}$$

$$c(B_0) = 0,12 \text{ моль/л} + 0,432 \text{ моль/л} = 0,552 \text{ моль/л}$$

Ответ: $K_p = 2,5$

$$c(A_0) = 0,276 \text{ моль/л}$$

$$c(B_0) = 0,552 \text{ моль/л}$$

Вопросы и задачи для самоконтроля усвоения темы

1. Почему повышение температуры ведет к возрастанию скорости химической реакции?

2. Равновесие в системе установилось при концентрациях водорода 0,024 моль/л, йода — 0,005 моль/л, йодида водорода — 0,09 моль/л. Определите исходные концентрации йода и водорода.

3. Во сколько раз изменяется скорость реакции, температурный коэффициент которой равен 2, при повышении температуры на 10°C?

4. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) возрастанием числа столкновений; г) ростом числа активных молекул?

5. Какие ферменты являются металлоферментами? Какова роль ионов металлов в металлоферментах?

6. Чем обусловлена специфичность действия ферментов?

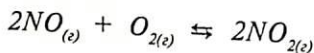
Ситуационные задачи:

Задача 1. При нагревании смеси газообразных водорода и йода до 420°C установились следующие равновесные концентрации реагентов: $c(H_2) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(I_2) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(HI) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Каково значение констант равновесия K_c и K_p при этих условиях?

Ответ: В данном случае $K_c = K_p = 50$

Задача 2. Дioxid азота — бурый газ с характерным запахом, для человека ядовит. Является важным продуктом при получении азотной кислоты, поэтому при работе с ним приходится учитывать его отравляющее действие. Получается по реакции:



Найдите значение константы химического равновесия, если первоначально была приготовлена смесь, содержащая 4 моля ок-

сида азота и 2 моля кислорода, а к моменту наступления равновесия осталось 20% первоначального количества азота.

Ответ: $K_p=40$.

Тестовые вопросы

1. Положительный катализ направляет реакцию по пути:
а) с низким активационным барьером,
б) с высоким активационным барьером,
в) не влияет.
2. Во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры с 10°C до 30°C при $\gamma=4$?
а) в 5, б) в 16, в) в 64, г) в 8.
3. В какую сторону сместится равновесие следующей реакции при увеличении давления в два раза — $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$?
а) вправо, б) влево, в) давление не оказывает влияния, г) равновесие не сместится.
4. Во сколько раз увеличивается скорость гомогенной химической реакции при повышении температуры на 20°C ? ($\gamma=4$)
а) в 24, б) в 4, в) в 8, г) в 16.
5. Как называются вещества, добавление которых активирует катализаторы?
а) реагенты, б) промоторы, в) каталитические яды, г) ферменты.
6. Во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры от 15°C до 35°C , если температурный коэффициент равен 3?
а) в 5, б) в 16, в) в 12, г) в 9.
7. Как называется катализатор, замедляющий химическое превращение?
а) аутокатализатор, б) положительный катализатор,
в) ингибитор, г) гетерогенный катализатор.
8. При каких pH фермент пепсин проявляет наибольшую активность?
а) pH 1 — 2,2, б) pH 2,2 — 3,
в) pH 1 — 3,5, г) pH 10,0 — 10,2.
9. Какие реакции протекают быстрее?
а) в гомосистемах, б) в гетеросистемах,
в) одностадийные, г) многостадийные.

10. В какую сторону и во сколько раз изменяется скорость химических реакций при увеличении давления системы в 3 раза в следующей реакции: $3H_2 + N_2 = 2NH_3$?

- а) влево в 8 раз, б) вправо в 81 раз,
в) влево в 81 раз, г) влево в 4 раза.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Влияние температуры на скорость реакции.

В две пробирки по 15 капель наносят раствор HCl . Одну пробирку нагрейте. В обе пробирки добавьте металлический цинк. Сравните и объясните разницу выделения водорода.

В две пробирки внесите по 5 капель $CrCl_3$ комплексон (III) и CH_3COONa . Одну пробирку нагрейте до кипения. Объясните и сравните скорость изменения цвета раствора в пробирках.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от катализатора.

В 2 пробирки вносят по 10 капель $H_2C_2O_4$ и 8 капель раствора H_2SO_4 . В одну пробирку добавьте несколько кристаллов $MnSO_4$. В две пробирки добавьте по 5 капель раствора $KMnO_4$. Сравните в обеих пробирках скорость исчезновения цвета раствора и определите роль $MnSO_4$.

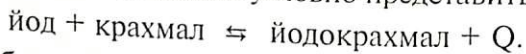
Опыт 3. Влияние на скорость реакции природы вещества.

В пробирку №1 налейте 2 мл CH_3COOH , в №2 — 2 мл HCl . К ним добавьте металлический цинк. Определите интенсивность выделения водорода. Напишите уравнение реакции. Объясните причину разной скорости процесса.

Качественные опыты по химическому равновесию

Опыт 1. Влияние температуры на химическое равновесие.

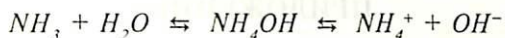
1.1. При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество синей окраски сложного состава — йодокрахмал. Реакция экзотермическая, равновесие ее можно условно представить схемой:



В две пробирки налить по 4 — 5 капель раствора крахмала и добавить по 1 капле разбавленного раствора йода. Раствор окрасится в синий цвет. Нагреть одну из пробирок и наблюдать изменение окраски. Затем охладить пробирку водой из-под крана. Что произойдет с окраской раствора? Дать объяснение опыту.

Опыт 2. В две пробирки налить по 5 — 7 мл дистиллированной воды, по 2 — 3 капли фенолфталеина и по 1 капле концентрированного раствора аммиака.

Одну пробирку оставить для сравнения, другую нагреть. Нагревание способствует выделению аммиака из раствора и тем самым сдвигу равновесия:



Объясните изменение окраски раствора аммиака при нагревании.

Опыт 3. Влияние реакции среды на химическое равновесие.

В щелочном растворе ион хрома (VI) существует в форме окрашенного в желтый цвет хромат-иона. По мере понижения рН происходит протонизация иона и в кислой среде образуется ион бихромата оранжевого цвета.

Налить в пробирку 2–3 мл 10% раствора. К этому раствору по каплям добавить концентрированный раствор щелочи, наблюдать изменение окраски. Когда раствор станет желтым, добавить концентрированную серную кислоту по каплям. Наблюдать изменение окраски.

Объясните происходящее явление.

Опыт 4. Смещение равновесия под влиянием образования малодиссоциированных веществ.

В пробирку внести 4 – 5 мл раствора хлорида магния и медленно прилить раствор гидроксида натрия до образования осадка. Взболтать осадок, суспензию разлить в другие две пробирки.

Первую пробирку оставить для сравнения, во вторую влить соляную кислоту до растворения осадка, в третью – раствор хлорида аммония до растворения осадка. Объяснить растворение гидроксида магния в соляной кислоте и в хлориде аммония.

Задачи для самостоятельного решения

1. Обоснуйте отличие химических катализаторов от ферментов.
2. В результате потребления большого количества алкоголя некоторые ферменты человека теряют свою активную конформацию. Предложите возможный механизм этого явления на молекулярном уровне.
3. Фермент – алкогольдегидрогеназа переводит этиленгликоль в ядовитый оксалат - ион, а этанол – в ацетат - ион. Величина $K_1/K_2=K$ для равновесия E^+ намного меньше для этиленгликоля по сравнению с «К» для этанола. Зная это, объясните, почему при отравлении этиленгликолем вводят внутривенно этанол, что наполовину снижает смертельный исход.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Растворимость некоторых солей при различных температурах
(1 г безводного вещества в 100 г воды)

	Вещество	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C
1.	$AgNO_3$	122	170	222	300	376
2.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14,3	17,4	20,8	25	28,5
3.	$HgCl_2$	4,3	5,6	6,6	8,3	9,9
4.	KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0
5.	NH_4Cl	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8
6.	$NaCl$	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6
7.	$Ca(HCO_3)_2$	14,2	—	14,3	—	14,5
8.	Li_2SO_4	26,2	—	25,7	—	24,5
9.	$MgSO_4 \cdot H_2O$	—	—	38,6	37,8	36,3

Таблица 2

Теплота сгорания некоторых органических веществ

Вещество	Агрегатное состояние	Теплота сгорания кДж/моль	Вещество	Агрегатное состояние	Теплота сгорания кДж/моль
CH_4	г	—882	C_6H_6	ж	—3170
$CO(NH_2)_2$	кр	—634	$C_6H_{12}O_6$	ж	—3170
C_2H_4	г	—1390	$C_6H_{12}O_6$	кр	—2810
C_2H_5OH	ж	—1370	CH_3COOH	ж	—872

Таблица 3

Теплота растворения в воде некоторых неорганических веществ

Вещество	ΔH° растворения кДж/моль	Вещество	ΔH° растворения кДж/моль
$Al_2(SO_4)_3$	— 350,5	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	— 12,3
$CaCl_2$	— 75,3	Na_2CO_3	— 23,6
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	— 19,1	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	— 67,5
$CuSO_4$	— 66,5	Na_2SO_4	— 2,3
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	— 11,6	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	— 79,1
KCl	— 16,7	$ZnSO_4$	— 77,6

Таблица 4

Термодинамические свойства некоторых соединений,
применяемых в медицине

ΔH_{298}° — стандартная теплота образования вещества, кДж/моль
 ΔG_{298}° — энергия Гиббса при образовании сложного вещества из простого, кДж/моль.

ΔS_{298} — стандартная энтропия вещества, Дж/моль К

Сокращения, принятые в таблице:

кр — кристаллическое состояние

г — газообразное состояние

ag — количество вещества в водном растворе

ж — жидкое состояние

Таблица 5

Вещество или ион	Агрегатное состояние	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ΔS_{298}
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	— 111	— 137	198
CO ₂	г	— 394	— 394	214
CO ₂	ag	— 413	— 386	121

H_2CO_3	ag	-700	-623	187
HCO_3^-	ag	-691	-587	95
CO_3^{2-}	ag	-676	-528	-53
Ca^{2+}	ag	-543	-553	-55
CaO	кр	-636	-604	40
$Ca(OH)_2$	кр	-987	-897	76
$CaSO_4$	кр	1430	-1320	107
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	кр	-2020	-1790	194
$CaCl_2$	кр	-795	-750	114
$CaCl_2$	ag	-877	-815	55
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	кр	-2600	-	-
Cl_2	г	0	0	223
HCl	г	-92,3	-95,3	187
HCl	ag	-167	-131	55
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	кр	-1680	-1400	225
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	кр	-2280	-1880	306
H_2O	ж	-286	-238	70
H_2O	г	-242	-229	189
H_2O_2	ж	-188	-118	-
H_2O_2	ag	-191	-	-
Br^-	ag	-372	-385	183
Cl_2	г	-216	-235	240
Cl^-	ag	-419	-414	158
I^-	ag	-307	-334	212
$KMnO_4$	кр	-814	-714	172
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	кр	-2500	-1280	366

Свойства некоторых индикаторов

Индикатор	Интервал изменения окраски индикатора	рК индикатора	Окраска индикатора	
			Кислотная форма	Щелочная форма
Метил оранжевый	3,1	4,0	Красная	Желтая
Метил красный	4,2 — 6,2	5,5	Красная	Желтая
Лакмус	5,0 — 8,0	7,0	Красная	Синяя
п-нитрофенол	5,6 — 7,4	6,5	Бесцветная	Желтая
Нейтральный красный	6,8 — 8,0	7,5	Красная	Желтая
Фенолфталеин	8,2 — 9,8	9,0	Бесцветная	Малиновая
Тимолфталеин	9,3 — 10,5	9,9	Бесцветная	Синяя

Таблица 6

Способы выражения концентрации растворов

Название	Единицы измерения	Расчетные формулы
Молярная концентрация, $c(X)$	Моль/л	$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{раствор})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(\text{раствора})}$
Эквивалентная молярная концентрация, $c(\frac{1}{z} X)$	Моль/л	$c(\frac{1}{z} X) = \frac{n(\frac{1}{z} X)}{V(\text{раствор})} = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z} X) \cdot V(\text{раствор})}$
Моляльная концентрация	Моль/кг	$\omega(X) = \frac{n(X)}{m(\text{растворителя})} = \frac{m}{M(X) \cdot m(\text{растворителя})}$
Массовая доля компонента, ω		$\omega = \frac{m(X)}{m(\text{раствора})}$

Массовая доля компонента, в процентах, $\omega\%$		$\omega\% = \frac{m(X)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$
Молярная доля компонента, N		$N = \frac{n(X)}{n(\text{раствора})}$
Объемная доля компонента, γ		$\gamma = \frac{V(X)}{V(\text{раствора})}$
Титр $t(x)$	г/мл	$t(x) = \frac{m(X)}{V(\text{раствора})}$

Таблица 7

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	К, град, кг/моль	Е, град, кг/моль
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,12	2,57
Нитробензол	6,9	5,27
Уксусная кислота	3,9	3,1

Таблица 8

Константы растворимости некоторых трудно растворимых соединений

Вещество	$K_{\text{раст.}}$	Вещество	$K_{\text{раст.}}$
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$AgSCN$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$Co(OH)_3$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$Cu(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
AgJ	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$Fe(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	$Fe(OH)_3$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
$Al(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$BaCO_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$

BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$MgCO_3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-23}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$Mn(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$Ca_2C_2O_4$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$CaSO_4$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbJ_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CdS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	$Pb(OH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-27}$
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$Zn(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$
$SrCrO_4$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 9

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований при 20°C

Кислота	K	PK
H_2SO_4	$K_1=1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,0 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
H_2S	$K_1=1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2=2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	6,32 10,35
H_3PO_4	$K_1=7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,0
$H_2C_4H_4O_6$	$K_1=1,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2=3,0 \cdot 10^{-5}$	2,89 4,52
CH_3COOH	$K_1=1,74 \cdot 10^{-2}$	4,76
$H_2C_2O_4$	$K_1=5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
H_2O	$1,8 \cdot 10^{-15}$	15,74
$Ca(OH)_2$	$K_2=4,0 \cdot 10^{-2}$	2,40
$Cu(OH)_2$	$K_2=7,9 \cdot 10^{-14}$	
$Mn(OH)_2$	$K_1=3,0 \cdot 10^{-4}$	
$Zn(OH)_2$	$K_1=4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$	4,36 8,83

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нестойкости}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нестойкости}}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6,17 \cdot 10^{-36}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$5,75 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[Ag(NO_2)_2]^-$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(SCH)_2]^-$	$5,37 \cdot 10^{-9}$	$[Fe(SCH)_6]^{3-}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$	$[HgJ_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	$4,07 \cdot 10^{-9}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[Co(SCH)_4]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$[Zn(SCH)_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Таблица 11

Содержание химических элементов в живом организме

Процентное содержание	Элементы
10	O(62), C(21), H(10)
1-10	N(3), Ca(2), P(1)
0,01-1	K(0,23), S(0,16), Cl(0,1), Na(0,08), Mg(0,027) Fe(0,01)
10^{-3} - 10^{-2}	Zn, Sr
10^{-4} - 10^{-3}	Cu, Cd, Br, Si, Cs
10^{-5} - 10^{-3}	J, Sn
10^{-5} - 10^{-4}	Mn, V, B, Si, Cr, Al, Ba

10^{-6} 10^{-3}	<i>Mo, Pb, Ti</i>
10^{-7} 10^{-4}	<i>Be, Ag</i>
10^{-6} 10^{-5}	<i>Co, Ni, La, Le, As, Hg, Bi</i>
10^{-7} 10^{-5}	<i>Se, Sb, U</i>
10^{-7} 10^{-6}	<i>Th</i>
10^{-12} 10^{-4}	<i>Ru</i>

Таблица 12

Распространенность химических элементов в земной коре
(по декадам В.И. Вернадского)

Декада	%	Элементы
I.	>10	<i>O(49,13) Si(26,00)</i>
II.	1—10	<i>Al(7,45), Fe(4,20), Ca(3,25), Na(2,40), K(2,35), Mg(2,35), H(1,00)</i>
III.	10^{-1} —1	<i>Ti(0,61), C(0,35), Cl(0,20), P(0,10), S(0,10),</i>
IV.	10^{-2} — 10^{-1}	<i>F, Ba, N, Sr, Zr, V, Ni, Zn, B, Cu, Sr</i>
V.	10^{-3} — 10^{-2}	<i>Pb, Li, V, Be, Ce, Co, Th, Nb, Pb, Ga, Mo, Br, U, Vb, Dy, Gd, Sm, Er, La, Sn</i>
VI.	10^{-4} — 10^{-3}	<i>Sc, W, Cs, Cd, As, Pr, Hf, Ar, Zr, Ag, Tu, Ao, Tb, I, Ge</i>
VII.	10^{-5} — 10^{-4}	<i>Se, Sb, Nb, Ta, Eu, Jn, Bi, Tl, Ag</i>
VIII.	10^{-6} — 10^{-5}	<i>Pd, Pt, Ru, Os, Po, Au, Kh, Gr, Te, He</i>
IX.	10^{-7} — 10^{-6}	<i>Ne, Re, Tc</i>
X.	10^{-8} — 10^{-7}	<i>Kr</i>
XI.	10^{-9} — 10^{-8}	<i>Xe</i>
XII.	10^{-10} — 10^{-9}	<i>Ra</i>
XIII.	10—11— 10^{-10}	<i>Pa</i>

Радиусы некоторых атомов и ионов (нм)

Атом, ион	Заряд ядра	Атом	Ион	Атом, ион	Заряд ядра	Атом	Ион
<i>H, H⁻</i>	2	53	208	<i>Li, Li⁺</i>	3	155	60
<i>He</i>	1	93	—	<i>Be, Be²⁺</i>	4	112	31
<i>B, B³⁺</i>	5	98	20	<i>Zn, Zn²⁺</i>	30	138	74
<i>C, C⁴⁺</i>	6	91	15	<i>Ga, Ga³⁺</i>	31	141	62
<i>N, N³⁻</i>	7	92	171	<i>Ge, Ge⁴⁺</i>	32	137	53
<i>O, O²⁻</i>	8	73	140	<i>As, As⁵⁺</i>	33	139	47
<i>F, F⁻</i>	9	72	136	<i>Se, Se²⁻</i>	34	140	198
<i>Ne</i>	10	71	—	<i>Br, Br⁻</i>	35	114	195
<i>Na, Na⁺</i>	11	190	95	<i>Kr</i>	36	112	—
<i>Mg, Mg²⁺</i>	12	160	65	<i>Rd, Rd⁺</i>	37	246	148
<i>Al, Al³⁺</i>	13	143	50	<i>Sr, Sr²⁺</i>	38	215	113
<i>Si, Si⁴⁺</i>	14	132	41	<i>V, V³⁺</i>	39	178	93
<i>P, P³⁻</i>	15	128	212	<i>Zr, Zr⁴⁺</i>	40	160	80
<i>S, S²⁻</i>	16	127	184	<i>Nb, Nb⁵⁺</i>	41	146	70
<i>Cl, Cl⁻</i>	17	99	181	<i>Mo, Mo⁵⁺</i>	42	139	62
<i>Ar</i>	18	98	—	<i>Ru, Ru³⁺</i>	44	134	69
<i>K, K⁺</i>	19	235	133	<i>Rh, Rh²⁺</i>	45	134	86
<i>Ca, Ca²⁺</i>	20	197	99	<i>Pd, Pd²⁺</i>	46	137	86
<i>Sc, Sc³⁺</i>	21	162	87	<i>Ag, Ag⁺</i>	47	144	126
<i>Ti, Ti⁴⁺</i>	22	147	68	<i>Cd, Cd²⁺</i>	48	154	97

<i>V, V⁵⁺</i>	23	134	59	<i>In, In³⁺</i>	49	166	81
<i>Cr, Cr⁶⁺</i>	24	130	52	<i>Sn, Sn²⁺</i>	50	162	112
<i>Mn, Mn⁷⁺</i>	25	135	56	<i>Sb, Sb⁵⁺</i>	51	159	62
<i>Fe, Fe²⁺</i>	26	126	76	<i>Te, Te²⁺</i>	52	160	221
<i>Co, Co²⁺</i>	27	125	74	<i>I, I⁻</i>	53	133	216
<i>Ni, Ni²⁺</i>	28	124	72	<i>Xe</i>	54	131	—
<i>Cu, Cu²⁺</i>	29	128	69	<i>Cs, Cs⁺</i>	55	267	169
<i>Ba, Ba²⁺</i>	56	222	135	<i>Pt, Pt²⁺</i>	78	139	96
<i>La, La³⁺</i>	57	187	115	<i>Au, Au⁺</i>	79	146	137
<i>Ta, Ta⁵⁺</i>	73	149	73	<i>Hg, Hg²⁺</i>	80	157	110
<i>W, W⁶⁺</i>	74	141	68	<i>Ta, Ta³⁺</i>	81	171	95
<i>Os, Os⁴⁺</i>	76	135	69	<i>Pb, Pb²⁺</i>	82	175	120
<i>Ir, Ir⁴⁺</i>	77	136	66	<i>Bi, Bi³⁺</i>	83	170	120

Таблица 14

Энергия ионизации некоторых атомов

Атом	1	Атом	1
Водород	1312	Натрий	496
Гелий	2372	Магний	738
Литий	520	Алюминий	578
Бериллий	899	Кремний	786
Бор	801	Фосфор	1012
Углерод	1088	Сера	1000
Азот	1402	Хлор	1251
Кислород	1314	Аргон	419
Фтор	1681	Калий	590

Неон	2081	Стронций	549
Скандий	633	Иттрий	600
Титан	658	Цирконий	660
Ванадий	650	Ниобий	664
Хром	653	Молибден	685
Марганец	717	Технеций	702
Железо	762	Рутений	711
Кобальт	759	Родий	720
Никель	737	Палладий	804
Медь	745	Серебро	731
Цинк	906	Индий	558
Галлий	579	Кадмий	868
Германий	762	Калий	709
Мышьяк	947	Сурьма	834
Селен	941	Теллур	869
Бром	1142	Йод	1008
Криптон	1351	Ксенон	1170
Рубидий	403		

Таблица 15

Растворимость солей и оснований в воде при 22°C

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
1	1д	6б	—	—	1д	4б	1д	—	1д	5б	1д	1	—	5б	Алюминий
1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	Аммоний
5б	1	3а	4б	2а	5г	4б	1	4д	1	2а	1	1	1	4б	Барий
4б	1д	5б	—	5д	1д	4б	1д	5б	4б	5б	1д	1	—	5б	Висмут
—	1	4д	4б	5а	1	4б	1	4б	1	4б	—	1	—	—	Железо (II)
1	1д	5б	—	5б	1д	1	—	—	—	5б	1д	1д	4б	5б	Железо (III)
1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Калий

1.	2	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
3а	1	4а	4б	3а	3г	5б	1	4а	1	3а	1	1		4б	Кальций
4б	1	4а	4б	5б	1	5б	1	5а	1	5б	1	5б	5б	5б	Кобальт
1	1	4а	2б	3а	1	4б	1	4а	4	5а	1	1	1	4б	Магний
—	1	4а	—	5а	1	4б	1	4а	1	5а	1	2	4б	4б	Марганец
2б	1	5б	—	5в	1	4б	1	4а	1	5а	1	1	5б	5б	Медь(II)
1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	Натрий
4б	1	5а	4б	5в	1	5б	1	4а	1	5б	1	1	5б	5б	Никель
—	1д	—	—	5б	1д	—	—	—	3б	5б	5д	1	—	—	Олово
3б	5в	5в	—	5в	4в	5б	1д	4б	5в	5б	1в	3в	4б	4б	Ртуть (I)
3б	2	5б	—	5б	—	5в	2г	5б	5в	5а	3в	2	5б	5б	Ртуть (II)
4б	5г	5б	4б	5в	3б	4б	1	4а	5г	4а	5б	1	4б	5б	Серебро
5б	3б	5б	4б	5в	4г	4б	1д	5а	4а	4а	3б	1	4б	5б	Свинец
3а	1	5а	4б	1	4г	4б	1	4а	1	3а	1	1	3б	3б	Стронций
4д	1д	5б	—	2—	1д	3	1д	—	1д	5а	1д	1д	—	4б	Хром (III)
3б	1	5а	—	5б	1	4б	1	4а	1	5б	1	1	—	5б	Цинк
Х р о м а т	Х л о р и д	Ф о с ф а т	С у л ь ф и т	С у л ь ф и д	С у л ь ф а т	О к с а л а т	Н и т р а т	К а р б о н а т	Й о д и д	Г и д р о к с и д	Б р о м и д	А ц е т а т	А р с е н и т	А р с е н а т	

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Правила работы в химической лаборатории	7
Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории ...	8
Способы выражения концентрации растворов в системе СИ	10
Введение в титриметрический анализ	21
Теоретические основы метода кислотно-основного титрования	33
Метод кислотно-основного титрования. Алкалиметрия	44
Метод кислотно-основного титрования. Ацидиметрия	53
Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия	61
Методы окислительно-восстановительного титрования. Йодометрия	72
Метод осаждения. Аргентометрия	85
Коллигативные свойства растворов	94
Кислотно-основное равновесие	107
Свойства буферных растворов	113
Комплексные соединения	123
Методы комплексонометрического титрования	136
Химия биогенных элементов	148
Неорганические элементы	205
Качественные реакции на ионы неорганических элементов: Ba, Sr, Hg, Cd, Al, Sb, Pb, As, Br, Sn	223
Электрическая проводимость растворов. Кондуктометрическое титрование	235
Потенциометрическое определение pH биожидкостей	250
Дисперсные системы. Методы получения и устойчивость коллоидных растворов	264
Устойчивость коллоидных систем и растворов биополимеров	276
Поверхностные явления. Адсорбция. Качественные опыты по адсорбции. Хроматография	288
Адсорбционное равновесие на неподвижной поверхности раздела. Адсорбция уксусной кислоты на угле	296
Определение теплового эффекта реакции	306
Кинетика химических реакций	314
Приложение	332

