



студентам
учреждений
высшего
образования

Е.В. Барковский С.В. Ткачев
Л.Г. Петрушенко

ОБЩАЯ ХИМИЯ



Е.В. Барковский С.В. Ткачев
Л.Г. Петрушенко

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по медицинским специальностям



Минск
«Вышэйшая школа»
2013

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Б25

Рецензенты: кафедра общей и биорганической химии УО «Гомельский государственный медицинский университет» (заведующий кафедрой кандидат химических наук, доцент *А.В. Лысенкова*); заведующий кафедрой химии УО «Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка» кандидат химических наук, доцент *Ф.Ф. Лахвич*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства

Барковский, Е. В.

Б25 Общая химия : учеб. пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. – Минск : Вышэйшая школа, 2013. – 639 с.: ил.
ISBN 978-985-06-2314-0.

Освещены вопросы, касающиеся химической термодинамики, кинетики и катализа, теории растворов и коллоидной химии.

Содержит около 100 лабораторных работ по всем основным разделам, задачи с примерами решений, тестовый самоконтроль.

Учебное пособие соответствует типовым программам по общей химии для студентов специальностей «Лечебное дело», «Педиатрия» «Медико-профилактическое дело», «Стоматология».

**УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73**

ISBN 978-985-06-2314-0

© Барковский Е.В., Ткачев С.В.,
Петрушенко Л.Г., 2013
© Оформление. УП «Издательство
“Вышэйшая школа”», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов медицинских университетов Республики Беларусь. Материал излагаемый в книге, соответствует типовым программам по общей химии для специальностей «Лечебное дело», «Педиатрия», «Медико-профилактическое дело», «Стоматология».

Химия занимает важное место в подготовке современного врача. Она необходима для понимания физико-химических процессов на молекулярном уровне в биологических системах. В медицине уже становятся привычными такие термины, как биоэнергетика, фармакокинетика, биогенные элементы, электрофорез, осмолярность и осмоляльность, осмотическое и онкотическое давление, гемосорбция и гемодиализ.

Химические методы широко применяются в практике научно-исследовательских лабораторий и являются фундаментальной основой для разработки новых методов диагностики и лечения в клинике. Знание теоретических и практических основ химии помогает формированию научного мышления врача.

Пособие состоит из четырех частей.

В первой части рассматриваются строение вещества, периодический закон и комплексные соединения.

Во второй части представлены вопросы, связанные с пространственностью химических элементов в природе, соотношением химического состава живых организмов и окружающей среды, биологической ролью элементов в зависимости от положения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, применением соединений *s*-, *p*- и *d*-элементов в медицине, экологическими аспектами действия неорганических соединений. При описании химико-аналитических свойств ионов охарактеризованы важнейшие групповые реагенты и реагенты для обнаружения индивидуальных ионов. Предложены способы проведения аналитических реакций и даны ситуационные задачи. Рассматривается суть титриметрического анализа, его роль в медико-биологических исследованиях, классификации методов, а также обоснование расчетов.

Немаловажное место в подготовке врача, владеющего современной техникой лабораторных исследований, занимают биофизическая и коллоидная химия. Содержание этих дисциплин

лин приводится в третьей и четвертой частях учебного пособия. Знания по биофизической и коллоидной химии необходимы для понимания тех физико-химических аспектов физиологических и патологических процессов, с которыми медики сталкиваются в своей работе.

В книгу включены около 100 лабораторных работ по всем основным разделам курса физической и коллоидной химии: термохимии, кинетики, химических реакций, электрохимии, поверхностным явлениям и адсорбции, свойствам коллоидных растворов, растворов высокомолекулярных соединений и т.д. Авторы стремились к тому, чтобы выполнение лабораторных работ было доступно и полезно для современного студента-медика. Описание лабораторных работ предваряют достаточные теоретические представления. В ряде случаев мы шли на сознательное упрощение изложения материала. Ход каждой лабораторной работы описан так, что студент может самостоятельно разобраться и выполнить ее. Считаем, что большую помощь в освоении курса могут оказать приводимые по каждой теме задания для самостоятельной работы (задачи, тесты). Для облегчения понимания студентами излагаемого материала предлагается решение типовых задач.

Авторы приносят глубокую благодарность заведующему кафедрой общей и биоорганической химии Гомельского государственного медицинского университета, доценту, кандидату химических наук А.В. Лысенковой и доценту этой же кафедры В.А. Филипповой, заведующему кафедрой химии Белорусского государственного педагогического университета им. М. Танка, доценту, кандидату химических наук Ф.Ф. Лахвичу за ценные замечания и предложения, учтенные при подготовке данного учебного пособия.

Авторы

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ОБЩАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. История развития учения о строении атома

Идея об атомном строении вещества зародилась еще в глубокой древности (VI–II вв. до н.э., Демокрит, Эпикур, Лукреций), но доказать и развить ее удалось лишь на рубеже XIX и XX вв. на основе достижений экспериментальной и теоретической физики.

К началу XX в. был открыт электрон как составная часть любого атома (1897, Дж. Томсон). Заряд его оказался равным $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса – $9,1 \cdot 10^{-28}$ г. В 1896 г. французский физик А. Беккерель открыл явление радиоактивности. Еще раньше (1889) русский ученый А.Г. Столетов обнаружил явление фотоэффекта. К концу XIX в. были достигнуты значительные успехи в изучении атомных спектров. (Спектры излучения, испускаемого совокупностью отдельных атомов, называются *атомными спектрами*). Атомные спектры получают, пропуская излучение возбужденных атомов через призму. Спектром принято называть любой график (или фотографию), на котором изображены длины волн и энергия излучения, соответствующая каждой волне. Так, солнечный свет превращается после пропускания через призму в радугу – набор плавно переходящих друг в друга цветов. Цвета в радуге соответствуют определенным длинам световых волн. Человеческий глаз видит в диапазоне волн примерно от 400 до 800 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Коротковолновый предел соответствует фиолетовому цвету, длинноволновый – красному. Солнце и спираль лампы накаливания излучают также невидимый глазом свет – с длинами волн меньше 400 нм (ультрафиолетовый) и больше 800 нм (инфракрасный).

Каждый вид атомов характеризуется строго определенным расположением линий в любой части его спектра. Оно постоянно для данного вида и не повторяется у других видов атомов. Именно на этом основан *метод спектрального анализа*, с помощью которого открыты многие элементы.

К началу XX в. были изучены спектры некоторых атомов. Особенно тщательно исследован атомный спектр водорода.

В 1902 г. В. Кельвин высказал гипотезу об атоме как о статически равновесной системе: положительный заряд ядра распределен с равномерной плотностью по объему шара, радиус которого совпадает с радиусом атома. Электроны находятся внутри этого объема, занимают его ничтожно малую долю и компенсируют положительный заряд. Электроны притягиваются к центру атома кулоновскими силами, располагаясь вокруг него слоями.

Модель атома, предложенная Кельвином, была усовершенствована Томсоном (1904). В отличие от теории атома Кельвина, основанной на неподвижности зарядов, в основу модели атома Томсона была положена идея о движении электронов внутри атома. В этой модели принималось, что атом представляет собой облако положительного заряда, в котором «плавают» компенсирующие данный заряд отрицательные электроны. Положительные облака притягивают электроны и тормозят их движение.

Согласно классической физике, заряженные частицы при замедлении их движения обязательно должны испускать электромагнитное излучение. Но испуская электромагнитное излучение, электроны должны чрезвычайно быстро тормозиться. Спустя ничтожные доли секунды они должны были бы полностью «завязнуть» в положительных облаках, как изюм в пудинге.

В 1911 г. благодаря опытам Э. Резерфорда было доказано, что положительный заряд в атоме не распределен по всему объему, а сконцентрирован в центре атома – ядре. Пытаясь выяснить законы соударения атомов, Резерфорд подвергал бомбардировке атомы различных веществ, направляя на них тонкий пучок α -частиц. До этого В. Рамзаем и Ф. Содди было установлено, что α -частицы, испускаемые радиоактивными элементами, представляют собой поток двухзарядных ионов гелия, летящих со скоростью около $2 \cdot 10^4$ км/ч. На пути α -частиц Резерфорд устанавливал тонкую металлическую пластинку ($\approx 0,01$ мм) и подсчитывал число пролетевших сквозь нее α -частиц и отдельно – отклонившихся на тот или иной угол. Выяснилось, что большинство частиц, встречающих на своем пути десятки тысяч атомов, пролетает сквозь них и лишь незначительная часть (1 из 20 000) отбрасывается пластинкой, отклоняясь от первоначального направления движения на 90° и более. Редкое, но сильное рассеяние α -частиц

можно было объяснить только в том случае, если предположить, что весь положительный заряд атома и почти вся его масса сосредоточены в ядре, занимающем ничтожный объем в сравнении с общим объемом атома. Только массивное ядро, имеющее одноименный с α -частицей заряд, могло служить препятствием для нее.

Так впервые была обоснована ядерная (планетарная) модель атома. Масса ядра составляет 10^{-24} – 10^{-22} г, диаметр – около 10^{-13} – 10^{-12} см (диаметр атома около 10^{-8} см, т.е. на 4–5 порядков больше). Электроны вращаются вокруг ядра по круговым или эллиптическим орбитам, подобно планетам Солнечной системы.

Мысль Томсона о том, что электроны связаны с положительным зарядом в атоме электрическими силами притяжения, Резерфорд не подвергал сомнению. Но раз электроны существуют на определенном удалении от ядра, значит, должна быть какая-то сила, противодействующая электрической силе взаимного притяжения электронов и ядра, стремящейся слить их воедино. Понятно, что эта сила должна действовать не одно мгновение. Атомы существуют длительное время, так что противодействующая сила явно не менее постоянна, чем сила электрического притяжения электронов и ядра. Разумно было предположить, что ею может быть центробежная сила, которая возникает при движении электронов вокруг ядра. Движение электронов вокруг ядра является ускоренным, так как электроны вращаются по замкнутой кривой. Значит, вращающийся электрон должен излучать энергию. Но, излучая электромагнитные волны, электрон расходует свою энергию. При этом он замедляет вращение и очень быстро, за миллионные доли секунды, должен неминуемо упасть на ядро. Это означает, что атом не может быть устойчивым. Но в окружающем нас мире атомы существуют долго. Значит, чтобы атом мог существовать длительное время, его электроны при движении вокруг ядра не должны тратить своей энергии, не должны испускать электромагнитное излучение.

Однако теория Резерфорда была обоснована на столь убедительных и ясных экспериментальных фактах, что ставила под сомнение не ядерную модель атома, а применимость законов классической электродинамики к движущемуся электрону.

В 1900 г. немецкий ученый М. Планк предположил, что нагретые тела излучают энергию не непрерывно, а отдельными порциями. Планк назвал данные порции *квантами* – словом,

означающим в переводе с латинского «количество». Квант света — чрезвычайно малая порция энергии. Каковы же значения этих отдельных порций энергии? Планк установил, что данные порции различны для разных видов излучений. Чем короче длина волны света, т.е. чем выше его частота (иными словами, чем «фиолетовее» свет), тем больше порция энергии.

Математически это выражается с помощью знаменитого соотношения Планка между частотой и энергией кванта:

$$E = \hbar \nu, \quad (1.1)$$

где E — энергия кванта; ν — его частота. Величина \hbar играет роль коэффициента пропорциональности. Данный коэффициент является одним и тем же для всех видов энергии, известных до настоящего времени. Он получил название *постоянной Планка* и равен $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж · с. Вот эта очень малая величина постоянной Планка и объясняет, почему все привычные нам источники света (свеча, лампочка, Солнце и т.д.) горят «непрерывно». Подсчитаем, к примеру, сколько квантов содержится в энергии, излучаемой лампочкой мощностью 25 Вт. Считая, что лампочка испускает желтый свет, находим по соотношению Планка число $6 \cdot 10^{10}$, т.е. 60 млрд порций энергии в секунду. Человеческому глазу, как и любому прибору, присуща инерционность. Глаз не в состоянии регистрировать раздельно явления, очень быстро следующие друг за другом (на этом основано кино). Именно поэтому кажется, что свет непрерывен.

Уравнение Планка отражало наличие дискретных (прерывных) уровней энергии и в самом излучателе света. Квант света испускается им при переходе из одного энергетического состояния E_2 в другое E_1 :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar \nu. \quad (1.2)$$

В 1913 г. Н. Бору удалось объединить теорию строения атома Резерфорда с теорией квантов. В основу его теории были положены два постулата, относящихся к свойствам атомов.

1. В атоме существуют состояния движения электронов (стационарные состояния), при которых энергия не излучается и не поглощается.

2. Переход из одного стационарного состояния E_1 в другое E_2 сопровождается излучением или поглощением энергии квантами:

$$\Delta E = \hbar \nu. \quad (1.3)$$

Модель атома водорода Бора впервые объяснила природу и количественно описала линейчатые спектры атомов водорода (рис. 1.1). На рисунке разрешенные энергии электронов стационарных состояний изображены вертикальными прямыми. Между этими состояниями возможно множество различных переходов (показаны горизонтальными стрелками). Энергия испускаемого света представляет собой разность энергий двух стационарных состояний, между которыми происходит переход.

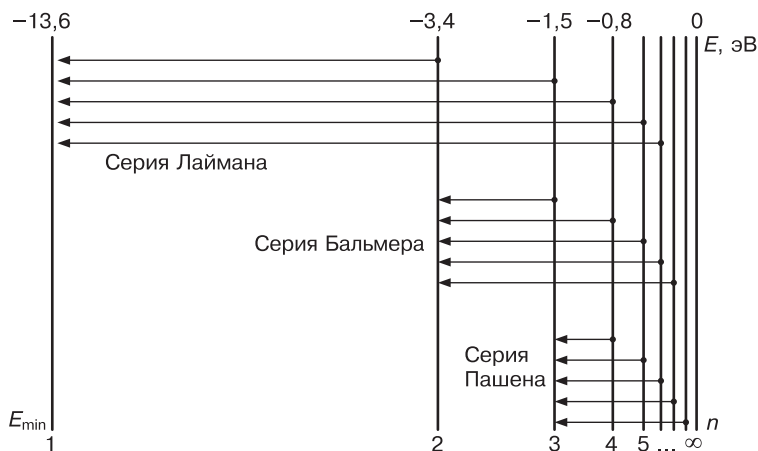


Рис. 1.1. Схема уровней энергии и квантовые переходы электрона атома водорода

Возникновение линий в спектре обусловлено тем, что при возбуждении атомов (нагревании газа, электроразряде и т.д.) электроны, принимая соответствующие порции энергии, переходят в состояния с более высокими энергетическими уровнями. В таком возбужденном состоянии атомы находятся лишь ничтожные доли секунды. Переход электронов в состояния с более низкими энергетическими уровнями сопровождается выделением квантов энергии согласно фундаментальному соотношению $\Delta E = \hbar \nu$, что отвечает появлению в спектре отдельных линий, соответствующих определенной частоте колебаний (длине волны). Поскольку газообразный атомарный водород содержит множество атомов в разных степенях возбуждения, спектр состоит из большого числа линий. Квантовые переходы возбужденных электронов с различных уровней на первый (см. рис. 1.1) отвечают группе линий, находящихся в

ультрафиолетовой области (*серия Лаймана*); переходы возбужденных электронов на второй уровень в основном соответствуют видимой области спектра (*серия Бальмера*); другие серии переходов выражены длинноволновой областью спектра (*серия Паашена*).

Теория Бора получила дальнейшее развитие при объяснении свойств многоэлектронных атомов. Однако свойства сложных атомов она могла интерпретировать только на качественном уровне.

Внутреннее противоречие теории Бора заключалось в том, что, с одной стороны, она использовала классические законы (Ньютона, Кулона), с другой – содержала не связанные с ними квантовые постулаты. Бессильной теория Бора оказалась и при решении вопроса о химической связи между атомами, даже в простейших молекулах типа H_2 , а также в объяснении других атомных явлений. Теория Бора построена на неправильном представлении об электроны. Ученый исходил из того, что электрон – частица. Факты же, обнаруженные в 20-е гг. XX в., показали, что электрон обладает двойственной корпускулярно-волновой природой (дуализм).

Указанные трудности можно преодолеть, если подходить к описанию строения атома с позиций более широкой теории – *квантовой механики*, рассматривающей поведение частиц в микромире. Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. Квантовое число n , которое было искусственно введено в теории Бора, оказалось с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

1.2. Квантово-механическая модель строения атома

Квантово-механическая модель атома не такая наглядная, как модель, предложенная Бором, а математический аппарат квантовой механики несравненно сложнее. Поэтому основные положения квантово-механической модели строения атома будут рассмотрены чисто качественно, без использования математического аппарата. Многие из того, что будет изложено, придется принять без доказательств. Квантовые числа будут просто введены для описания поведения электрона в атоме, в то время как они являются следствием решения уравнения Шрёдингера.

В 1905 г. А. Эйнштейн предсказал, что электромагнитное излучение, с одной стороны, представляет собой поток частиц (корпускул) – фотонов, движущихся со скоростью света и обладающих энергией $E = \hbar\nu$. Энергия излучения, таким образом, квантована, дискретна, передается порциями. На основе корпускулярной теории излучения была объяснена природа фотоэффекта. С другой стороны, распространение любого излучения является волновым процессом, о чем свидетельствуют опыты по дифракции и интерференции*.

В 1924 г. французский физик Л. де Бройль предположил, что электрон может вести себя и как частица, и как волна: подобно частице электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции. Длина волны электрона λ и его скорость v связаны соотношением де Бройля:

$$\lambda = \hbar/mv, \quad (1.4)$$

где m – масса электрона; v – скорость его движения.

Следовательно, электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.

Следующий этап в развитии представлений о состоянии электрона в атоме связан с принципом неопределенности, сформулированным В. Гейзенбергом (1927). Согласно принципу неопределенности, невозможно точно определить одновременно скорость движения электрона и его координаты. Чем точнее определяются координаты электрона, тем менее точно определяется его скорость, и наоборот, чем точнее определяется скорость движения электрона, тем менее точным становится определение его положения в пространстве вокруг ядра. Все это свидетельствует о том, что существуют принципиальные различия в наблюдении за микро- и макрообъектами. Наблюдение за любым объектом, в принципе, сводится к двум случаям:

1) объект сам подает какие-либо сигналы. Например, шум от работающего двигателя, тепловое излучение и т.п.;

* Дифракция – это нарушение прямолинейного распространения света при прохождении его через узкие щели или огибание им краев препятствий. Интерференция – явление наложения двух волн, при которых они в одних местах усиливают, а в других ослабляют или совсем уничтожают друг друга в зависимости от соотношения колебательных состояний (фаз), с которыми приходит в данную точку каждая из волн.

2) на наблюдаемый объект оказывается какое-то воздействие, например облучение светом, радиоволнами и так далее, и регистрируется отраженный сигнал (как это широко используется в радиолокации, в эхолокации). Причем, чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее (при прочих равных условиях) отраженный сигнал и надежнее регистрация объекта.

Если ведется наблюдение за привычными для нас макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения (свет, радиоволны и т.д.) не изменяет ни их положения, ни их скорости. Совершенно иначе обстоит дело при наблюдении объектов микромира, например электронов. Проведем «мысленный эксперимент». Допустим, мы имеем измерительный прибор, способный измерять скорость движения электрона и его положение в пространстве в каждый момент времени (рис. 1.2). Чтобы увидеть какой-нибудь предмет, его надо осветить. Первое условие для получения четкого изображения предмета состоит в том, чтобы длина волны освещения была меньше размеров предмета. Размеры электрона чуть ли не в 1 млрд раз меньше длины световых волн. Поэтому для «освещения» электрона необходимо использовать γ -кванты с очень короткими длинами волн.

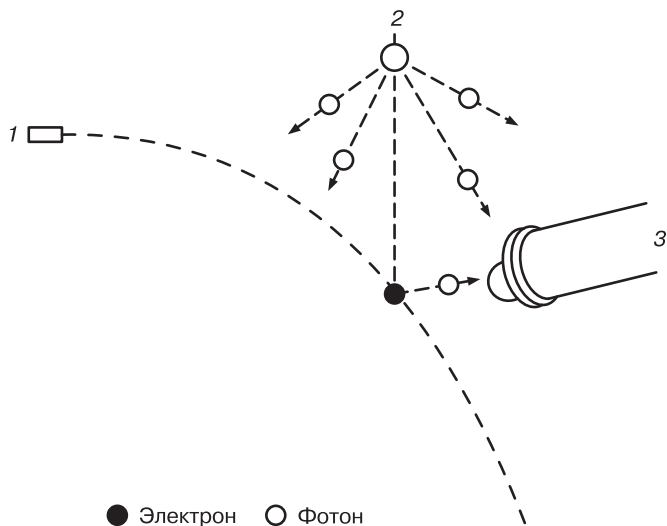


Рис. 1.2. Воображаемый эксперимент Гейзенберга:
1 – электронная пушка; 2 – источник света; 3 – микроскоп

Допустим, электрон движется со скоростью 10^{10} см/с. Тогда его импульс mv составит 10^{-17} г · см/с, а используемый для его освещения γ -квант с очень короткой длиной волны, например $6 \cdot 10^{-13}$ см, имеет импульс 10^{-14} г · см/с, т.е. в тысячи раз больше, чем у электрона. Конечно, при ударе такого фотона скорость электрона резко изменится. Таким образом, при использовании данного излучения можно знать положение, но не его скорость (т.е. скорость, которую он имел первоначально).

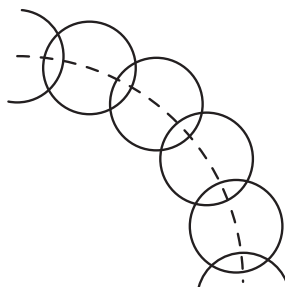


Рис. 1.3. Воображаемый эксперимент с использованием фотонов низкой энергии

Снизив энергию $h\nu$ фотонов, можно уменьшить влияние столкновения с электроном. Однако это приведет к увеличению длины волны λ ($\lambda = c/\nu$) света, и положение электрона будет определяться менее точно. Таким образом, при использовании света низкой частоты можно точно знать скорость электрона (т.е. скорость, которую он имел первоначально), но не его положение (рис. 1.3).

Гейзенберг предложил соотношение, которое получило название соотношения неопределенностей:

$$\Delta v \Delta x \geq \frac{\hbar}{m}, \quad (1.5)$$

где Δv – неопределенность (ошибка) в значении скорости частицы; Δx – неопределенность (ошибка) в ее координатах.

Таким образом, состояние электрона в атоме не может быть представлено как движение материальной частицы по орбите. Квантовая механика использует идею о статистической вероятности нахождения электрона в определенной точке пространства вокруг ядра атома. Следовательно, в атоме электрон надо рассматривать в виде поля вероятности. Оно ограничено в пространстве притяжением электрона к ядру. Область пространства вокруг ядра, в пределах которой встречается электрон, называется *электронным облаком*. Чем сильнее связь между ядром и электроном, тем меньше электронное облако и тем плотнее распределение заряда. Та часть (пространства) электронного облака, в пределах которой электрон встречается с вероятностью 90 %, называется *атомной орбиталью* или просто *орбиталью*.

Необходимо заметить, что понятие «орбиталь» существенно отличается от понятия «орбита», которая в теории Н. Бора означала путь электрона вокруг ядра. Орбиталь характеризует вероятность нахождения электрона в определенном пространстве вокруг ядра атома. Орбиталь ограничена в трехмерном пространстве поверхностями той или иной формы (рис. 1.4).

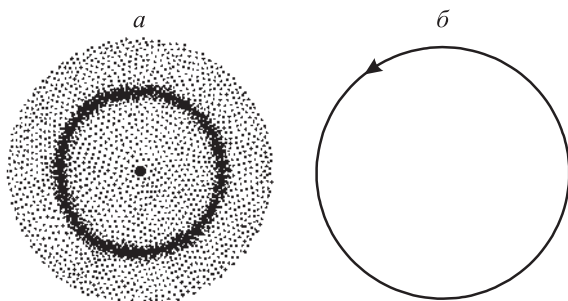


Рис. 1.4. Изображение орбитали (а) и орбиты (б)

Описанная современная квантово-механическая модель строения атома является развитием *планетарной модели*. Согласно этой модели, ядро атома состоит из протонов, нейтронов и окружено отрицательно заряженными электронами. Было установлено, что заряд протона равен заряду электрона по абсолютной величине. В целом атом электронейтрален, и число протонов равно числу электронов. Масса электрона приблизительно равна $1/1840$ массы протона, а масса многих легких атомов примерно в 2 раза больше суммарной массы содержащихся в них протонов. Возникло предположение о существовании электронейтральной частицы, которая была открыта в 1932 г. английским физиком Д. Чедвиком и названа *нейтроном*. Таким образом, атом – это сложнейшая микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Главные характеристики электрона, протона и нейтрона даны в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Абсолютные и относительные значения масс и зарядов элементарных частиц, из которых состоит атом

Частица	Символ	Масса, кг покоя	Массовое число	Заряд, Кл	Относительный заряд
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0	0
Электрон	e	$9,1 \cdot 10^{-31}$	0	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	-1

Электрон является самой легкой из составляющих атом частиц массой $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, в 1836 раз легче протона и в 1839 раз легче нейтрона. При этом масса ядра меньше суммы масс составляющих его протонов и нейтронов из-за дефекта массы. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи *нуклонов* (протонов и нейтронов) в ядре и соответствует той энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов. Данная энергия рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

$$E = mc^2, \quad (1.6)$$

где E – энергия; m – масса; c – скорость света.

Нейтроны и протоны имеют сравнимый размер, около $2,5 \cdot 10^{-15}$ м, хотя размеры этих частиц определены недостаточно точно.

Свойства ядра зависят главным образом от его строения, т.е. от числа протонов и нейтронов. Число протонов в ядре определяет заряд ядра и его принадлежность к данному химическому элементу. Другой важной характеристикой ядра является массовое число A , которое равно общему числу протонов Z и нейтронов N в нем:

$$A = Z + N.$$

Атомы с одинаковым числом протонов, но с разными массовыми числами, называются *изотопами*. Например, химический элемент водород имеет три изотопа ^1H , ^2H , ^3H , 1, 2, 3 – массовые числа.

Массу покоя атома часто выражают в атомных единицах массы (а.е.м.), которая также называется *дальтоном* (Да). Эта единица определяется как 1/12 часть массы покоя нейтрального атома углерода – 12, которая приблизительно равна $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

1.3. Квантовые числа электрона

Перейдем к характеристике движения электрона в атоме, ответив на следующий вопрос: *если нельзя характеризовать движение электрона его положением в пространстве и скоростью, т.е. нельзя говорить о траектории электрона, то не существуют ли других механических характеристик его движения?* Такие характеристики действительно существуют. Пре-

жде всего – это энергия. Электрону на любой орбитали отвечает вполне определенное значение его энергии.

По современным представлениям квантовой механики энергетическое состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

1. Главное квантовое число. Согласно условиям квантования, электрон в атоме может находиться лишь в определенных квантовых состояниях, соответствующих определенным значениям его энергии. Квантово-механические расчеты показали, что для атома водорода квантовые состояния соответствуют только таким энергиям, которые задаются выражением

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{n^2 \hbar^2}, \quad (1.7)$$

где m – масса электрона; e – заряд электрона; z – заряд ядра атома; n – любое целое число от 1 до ∞ , называемое *главным квантовым числом*; \hbar – постоянная Планка.

В формуле (1.7) все величины для данного атома, кроме E и n , постоянны, т.е. фактически энергия электрона E зависит от числа n . Иными словами, энергия электрона в атоме принимает дискретные значения (квантуется). Поэтому можно говорить о существовании в атоме энергетических уровней. Совокупность орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа, т.е. орбиталей с близкими значениями энергий, образует *энергетический уровень*. Значение главного квантового числа характеризует:

- номер энергетического уровня (в теории Бора – номер орбиты);
- интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;
- размеры орбиталей (в теории Бора – радиусы орбит);
- число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трех и т.д.);
- в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева значению главного квантового числа соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т.е. каждому численному значению n соответствует определенное буквенное обозначение (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Буквенные обозначения главного квантового числа

Численные значения n	1	2	3	4	5
Буквенные обозначения	K	L	M	N	O

Переход электрона из одного квантового состояния в другое связан со скачкообразным изменением его энергии. Графически энергию квантовых состояний и квантовые переходы электронов можно изобразить с помощью схемы уровней энергии (см. рис. 1.1). На схеме вертикальные линии проведены на расстояниях, пропорциональных значениям энергии электрона в атоме, горизонтальные указывают на возможные квантовые переходы. Квантовое состояние атома с наименьшей энергией E_1 называется *нормальным* или *основным*. Остальные квантовые состояния с более высокими уровнями энергии $E_2, E_3, E_4 \dots$ называются *возбужденными*. Электрон в основном состоянии связан с ядром наиболее прочно. Когда же атом находится в возбужденном состоянии, связь электрона с ядром ослабевает вплоть до отрыва электрона от атома при E_∞ .

В основном состоянии атом может находиться неограниченное время, в возбужденном же состоянии – ничтожные доли секунды (10^{-8} – 10^{-10} с).

Возбуждение атома происходит при нагревании, электро-разряде, поглощении света и так далее, причем в любом случае атом поглощает лишь определенные порции – кванты энергии, соответствующие разности энергетических уровней электронов. Например, переход электрона в атоме водорода с уровня E_2 на уровень E_3 осуществляется при поглощении 1,89 эВ энергии. Обратный переход электрона сопровождается выделением точно такой же порции энергии.

Квантовые переходы электрона соответствуют скачкообразному изменению среднего размера электронного облака: уменьшение энергии связи электрона с ядром соответствует увеличению объема облака; увеличение энергии связи – сжатие облака.

2. Орбитальное квантовое число. Вторая также вполне определенная механическая характеристика движения электрона в атоме называется его *моментом импульса* M (момент количества движения). Для характеристики момента импульса электрона в атоме используется *орбитальное квантовое число* – ℓ , которое характеризует энергию электрона на подуровнях внутри энергетического уровня и геометрическую форму атомной орбитали.

Орбитальное квантовое число зависит от главного квантового числа и принимает следующие значения:

$$\ell = 0, 1, \dots, (n - 1).$$

Оно отвечает значению момента импульса электрона M :

$$M = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell+1)}. \quad (1.8)$$

Каждому значению главного квантового числа n соответствует n значений орбитального квантового числа ℓ . Например, если $n = 1$, то ℓ принимает только одно значение ($\ell = 0$); при $n = 2$ величина ℓ принимает два значения: 0 и 1 и т.д. Каждому численному значению ℓ соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквенных обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий, соответствующих электронным переходам между этими подуровнями: s, p, d, f – первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий: sharp (резкий), principal (главный), diffuse (диффузный), fundamental (основной). Обозначения других подуровней идут в алфавитном порядке: g, \hbar, \dots (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Число подуровней, определяемых значением n

Значение n	1	2		3			4				5				
Значение ℓ	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение ℓ	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g
Число подуровней	1	2		3			4				5				

Момент импульса для каждого типа орбитали имеет вполне определенное значение. Из выражения (1.8) следует, что в любом s -состоянии электрона ($\ell = 0$) его $M = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{0(0+1)} = 0$.

Тот факт, что момент импульса s -электрона равен нулю, убедительно показывает, сколь глубоко отлично действительное движение электрона в атоме от движения обычной частицы по замкнутой траектории вокруг центрального тела. Обычная частица, движение которой описывается законами классической механики, неизбежно должна упасть на центральное тело (ядро), если ее момент импульса равен нулю. Если с электроном такого не происходит, то это значит, что в атоме нет и не

может быть электрона, который обладал бы только корпускулярными свойствами.

Из уравнения (1.8) следует, что электрон в p -состоянии имеет момент импульса, равный $\frac{\hbar}{2\pi}\sqrt{2}$, в d -состоянии — $\frac{\hbar}{2\pi}\sqrt{6}$ и в f -состоянии — $\frac{\hbar}{2\pi}\sqrt{12}$. Легко видеть, что значения под корнем при $\hbar/2\pi$ в приведенных выше значениях моментов импульсов получаются из выражения $\sqrt{\ell(\ell+1)}$, если подставлять в него $\ell = 0, \ell = 1, \ell = 2, \ell = 3$. Какие-либо промежуточные значения M невозможны, т.е. момент импульса электрона квантуется. При данном значении n электроны с различными орбитальными квантовыми числами несколько отличаются друг от друга: их энергия тем выше, чем больше число ℓ . Поэтому каждому значению ℓ на данном энергетическом уровне соответствует определенный *энергетический подуровень*. Так, при $\ell = 0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на s -, p -, d - и f -подуровнях и называются s -, p -, d - и f -электронами. Возможное число подуровней для каждого энергетического уровня равно номеру этого уровня (см. табл. 1.3) и числу возможных значений ℓ .

Первый энергетический уровень $n = 1$ состоит из одного s -подуровня, второй — $n = 2$, третий — $n = 3$ и четвертый — $n = 4$ энергетические уровни состоят соответственно из двух s -, p -, трех s -, p -, d - и четырех s -, p -, d -, f -подуровней. Больше четырех подуровней в невозбужденном атоме не заполняется, так как значения $\ell = 0, 1, 2, 3$ описывают электроны всех известных в настоящий момент химических элементов.

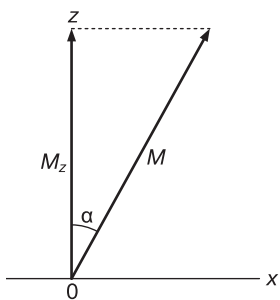
С достаточным приближением можно считать атомные орбитали данного энергетического подуровня в многоэлектронном атоме при отсутствии магнитного поля вырожденными, т.е. энергетически равноценными. Так как любой p -подуровень состоит из трех атомных орбиталей, о p -подуровне говорят, что он трижды вырожден, состоящий из пяти орбиталей d -подуровень пятикратно вырожден, f -подуровень вырожден семикратно. Во внешнем магнитном поле вырождение энергии в пределах данного энергетического подуровня снимается.

Любой энергетический подуровень определяется двумя квантовыми числами — главным (при записи обычно указывают численное значение) и орбитальным (при записи обычно

используют буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого $n = 2$ и $\ell = 1$, следует записать так: $2p$ -подуровень. Все атомные орбитали с одинаковыми значениями ℓ имеют одинаковую геометрическую форму и в зависимости от значений главного квантового числа различаются размерами, т.е. являются подобными фигурами. Например, все орбитали, для которых $\ell = 0$ (s -орбитали), имеют форму сферы, но различаются радиусами в зависимости от значения главного квантового числа n . Чем больше значение n , тем больше размеры орбиталей, например, $1s$ -орбиталь имеет наименьшие размеры, радиус $2s$ -орбитали больше, $3s$ -орбитали еще больше.

3. Магнитное квантовое число m . Мы знаем, что три p -орбитали отличаются друг от друга ориентацией в пространстве. Чем в механическом отношении характеризуется та или иная ориентация орбитали? Чтобы ответить на этот вопрос, надо иметь в виду, что момент импульса электрона – векторная величина, следовательно, он характеризуется не только величиной, но и направлением, выражаемым в знаках «+» или «–». Величина момента импульса определяет тип орбитали, а его направление – ориентацию в пространстве, которая не может быть произвольной. Однако прежде чем говорить об ориентации, необходимо условиться, какое направление считать направлением вверх, вниз, направо, налево. Для этого надо построить систему координат, в начале которой поместить ядро атома, и тогда определять ориентацию относительно одной из осей, например относительно оси z (рис. 1.5).

Момент импульса будем изображать в виде стрелки. Длину стрелки сделаем пропорциональной величине момента импульса, а направление будем определять по углу α между



осью z и вектором. Спроецируем стрелку, изображающую момент импульса, на ось z . Обозначив момент импульса буквой M , а его проекцию – буквой M_z , можно записать:

$$M_z = M \cdot \cos \alpha. \quad (1.9)$$

Перепишем это выражение применительно к p -электронам. Для них имеем

$$M = \sqrt{2} \cdot \hbar / 2\pi.$$

Рис. 1.5. Проекция момента импульса

Проекция момента M_z должна, очевидно, также изображаться произведением некоторого числа m на $\hbar / 2\pi$. Например:

$$M_z = m \cdot \hbar / 2\pi. \quad (1.10)$$

Тогда

$$m \cdot \hbar / 2\pi = \sqrt{2} \cdot \hbar / 2\pi \cdot \cos \alpha,$$

или

$$m = \sqrt{2} \cdot \cos \alpha, \quad (1.11)$$

отсюда

$$\cos \alpha = m / \sqrt{2}. \quad (1.12)$$

Аналогично для d -орбиталей:

$$\cos \alpha = m / \sqrt{6}, \quad (1.13)$$

для f -орбиталей:

$$\cos \alpha = m / \sqrt{12}. \quad (1.14)$$

Следует отметить, что m – только целое число, включая нуль. Вследствие этого угол α не может быть любым числом. Далее, если число m может быть только целым, то $\cos \alpha$ может быть или равным нулю, или представлять правильную дробь и, следовательно, m , оставаясь целым числом, должно быть меньше знаменателя. Отсюда следует, что для p -орбиталей число m может принимать только три значения: 1, 0, –1; для d -орбиталей – пять значений: 2, 1, 0, –1, –2 и для f -орбиталей – семь значений: 3, 2, 1, 0, –1, –2, –3. Число возможных проекций вектора на ось равно числу его возможных направлений в пространстве. Таким образом, у вектора момента импульса p -электрона три возможных направления в пространстве (отсюда три возможные пространственные ориентации p -облака), у d -электрона – пять возможных направлений (пять возможных пространственных ориентаций d -облака) и т.д.

В свободном атоме энергия орбитали не зависит от значения m (уровни энергии вырождены по m). Вырождение энергии по m снимается, если атом поместить во внешнее магнитное поле. Так как ориентация орбиталей имеет значение в проявлении атомом магнитных свойств, число m называют *магнитным квантовым числом*. Если значение орбитального квантового числа равно ℓ , то магнитное квантовое число будет принимать значения от $-\ell$ до $+\ell$, включая ноль. Общее количество значений будет равно $2\ell + 1$.

Таким образом, магнитное квантовое число определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат.

Общее число возможных значений m_ℓ показывает, сколько-ни способами можно расположить орбитали данного подуровня в пространстве, т.е. общее число орбиталей на подуровне (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Число орбиталей на подуровне

n	1	2		3			...
ℓ	0	0	1	0	1	2	...
m	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	...
Число орбиталей на подуровне	1	1	3	1	3	5	...

Орбитальному квантовому числу $\ell = 0$ соответствует единственное значение магнитного квантового числа $m = 0$. Эти значения характеризуют все s -орбитали. Так как в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, каждый s -подуровень состоит только из одной сферической орбитали, для которой понятие ориентации в пространстве лишено смысла. Рассмотрим любой p -подуровень: при $\ell = 1$ орбитали имеют форму гантелей (объемные «восьмерки»), магнитное квантовое число принимает следующие значения: $m = -1, 0, +1$ (три значения), следовательно, p -подуровень состоит из трех орбиталей, и эти орбитали располагаются вдоль трех осей координат и соответственно обозначаются p_x, p_y, p_z . Для d -подуровня $\ell = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$ (5 значений), и любой d -подуровень состоит из пяти орбиталей, которые определенным образом расположены в пространстве (рис. 1.6). d -Орбитали, ориентированные своими лепестками по осям координат, обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а d -орбитали, ориентированные между осями координат, обозначают d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} . Четыре из пяти d -орбиталей имеют форму четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя гантелями, пятая орбиталь представляет собой гантель с тором в экваториальной плоскости (d_{z^2} -орбиталь) и расположена вдоль оси z . «Лепестки» орбитали $d_{x^2-y^2}$ расположены вдоль осей x и y .

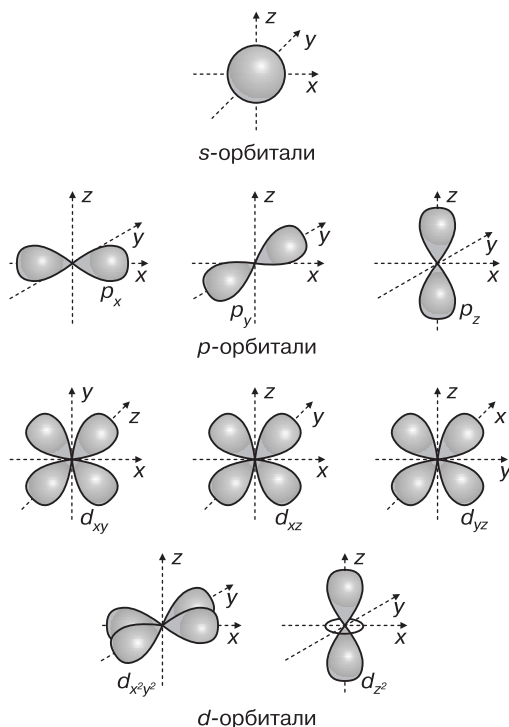


Рис. 1.6. Пространственные конфигурации s -, p - и d -орбиталей

Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней – s , p , d и f . Первые три из них аналогичны рассмотренным выше, а четвертый – f -подуровень состоит уже из семи орбиталей, пространственные конфигурации которых достаточно сложны и здесь не рассматриваются.

Различие в ориентации электронных облаков относительно друг друга позволяет объяснить спектры атомов в магнитном поле. В спектрах атомов, помещенных во внешнее магнитное поле, происходит расщепление линий, поскольку в магнитном поле энергия электронов изменяется. Энергетические изменения при действии магнитного поля можно объяснить различием в характере расположения электронных облаков относительно друг друга, а следовательно, и различными «дозволенными» углами поворота каждого из них в магнитном поле.

Три рассмотренных квантовых числа полностью характеризуют атомную орбиталь, т.е. ее энергию, размеры n , форму ℓ и ориентацию в пространстве m . Поэтому атомную орбиталь можно определить как состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , ℓ и m . Однако для полного описания энергии электрона в атоме необходимо ввести четвертое квантовое число.

4. Спиновое квантовое число (спин электрона) m_s . Исследование тонкой структуры атомных спектров показало, что к трем квантовым числам (главному, орбитальному и магнитному) надо прибавить еще одно. Электрон обладает собственным моментом количества движения, т.е. вращением вокруг собственной оси, проходящей через центр (нужно иметь в виду условность понятий «вращение электрона вокруг собственной оси», «ось электрона» и т.д.). Хотя представление об электроне как о волчке является лишь грубым приближением, все же вращающаяся модель электрона лучше, чем модель электрона, лишенная такого вращения. Возможны только два направления вращения электрона вокруг своей оси: по и против часовой стрелки. Момент количества движения, отвечающего вращению электрона вокруг собственной оси, может принимать только два значения: либо $+1/2 \hbar/2\pi$, либо $-1/2 \hbar/2\pi$ – в зависимости от того, совпадает направление собственного вращения с направлением движения электрона вокруг ядра $\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$ или противоположно ему $\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$.

При отсутствии внешнего магнитного поля энергия электрона не зависит от значения m_s . В магнитном поле вырождение энергии по m_s снимается: большей энергией обладает электрон на данной орбитали, у которого орбитальный момент импульса совпадает по направлению с собственным моментом импульса.

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел. Число их отвечает максимальному числу степеней свободы электрона: три направления движения в пространстве (три координаты) и направление «вращения вокруг оси» (спин электрона).

1.4. Правила заполнения электронами атомных орбиталей

Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем – всего один электрон, который в основном

состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией, то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает проблема последовательности заполнения электронами различных подуровней в атоме. Эта последовательность определяется тремя «правилами».

1. Принцип Паули. В одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел. Это означает, что электроны должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Три первых квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. И если два электрона имеют одинаковый их набор, то это означает, что они находятся на одной и той же орбитали. В соответствии с принципом Паули они должны отличаться значением спина. Из этого следует, что на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями спина.

Для определения «емкости» энергетического уровня, т.е. максимального числа электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом n , обратимся к табл. 1.5. Из нее видно, что число орбиталей на данном энергетическом уровне в зависимости от значения n образует арифметическую прогрессию, где первый член $a_1 = 1$, а последний – $a_n = 2\ell + 1$. Разность прогрессии равна 2, а число членов – n . Сумма S_n прогрессии в этом случае будет

$$S_n = \frac{a_1 + a_n}{2} n = \frac{(1 + 2\ell + 1)n}{2} = (\ell + 1)n,$$

а с учетом $\ell = n - 1$

$$S_n = (n - 1 + 1)n = n^2.$$

Таблица 1.5. Максимальная электронная емкость первых трех энергетических уровней

n	ℓ	m	m_s	Число электронов	
				на подуровне	на уровне
1	2	3	4	5	6
1	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2

1	2	3	4	5	6
2	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	8
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6	
3	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	18
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$	10	

Таким образом, общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа n равно n^2 . А так как на одной орбитали могут находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная емкость энергетического уровня составляет $2n^2$.

Существует определенная форма записи состояния электрона в атоме. Например, для основного состояния атома водорода она выглядит так:



Это означает, что на первом энергетическом уровне на s -подуровне находится один электрон. Существует и другая форма записи распределения электронов по подуровням – с помощью квантовых ячеек. Орбитали в данном случае принято условно обозначать квадратами, а электроны – стрелками $\uparrow(+1/2)$ или $\downarrow(-1/2)$ в зависимости от знака спина. Тогда электронное строение атома водорода можно изобразить так:



Электронное строение атома с бóльшим числом электронов, например атома бора, можно записать следующими способами:



2. Правило Хунда. Правило Хунда формулируется так: «В пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным, т.е. на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов». Правило определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня. Рассмотрим выполнение этого правила на примере заполнения p -подуровня.

1-й вариант	<div><div>↑</div><div></div><div></div></div>	<div><div>↑</div><div>↑</div><div></div></div>	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div></div>
суммарный спин	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0
2-й вариант	<div><div>↑</div><div></div><div></div></div>	<div><div>↓↑</div><div></div><div></div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↑</div><div></div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div></div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div></div>
суммарный спин	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0

В соответствии с правилом Хунда заполнение орбиталей происходит по первому варианту, т.е. сначала электроны занимают все свободные орбитали и только потом происходит их спаривание.

3. Принцип наименьшей энергии (правило Клечковско-го). Заполнение энергетических уровней в водородоподобных атомах (микросистема, состоящая из ядра и одного электрона) происходит в соответствии с ростом главного квантового числа n ($n = 1, 2, 3 \dots$ и т.д.). При каждом значении n заполнение подуровней осуществляется в порядке возрастания орбитального квантового числа ℓ , которое принимает значения от 0 до $n - 1$. Заполнение следующего энергетического уровня начинается только в том случае, когда предыдущий уровень заполнен полностью. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется формулой $2n^2$ и, следовательно, максимальные числа электронов в периодах должны быть следующими (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Предполагаемое число электронов в периодах

Период n	Максимальное число электронов
1	2
2	8
3	18
4	32
5	50

Реально же в Периодической системе наблюдается другая картина (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Реальное число электронов в периодах

Период n	Максимальное число электронов
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	32

Как видно из этой таблицы, исключение составляет только первый период, содержащий всего два элемента, у которых заполняется первый энергетический уровень, состоящий из одного подуровня, и нет внутренних электронов, которые могли бы повлиять на строение внешнего уровня. В остальных же случаях наблюдается следующая картина: строение третьего периода подобно строению второго (и оба содержат по 8 элементов), строение пятого периода подобно строению четвертого (и в обоих по 18 элементов), седьмого – подобно строению шестого (по 32 элемента).

Значительно лучшее совпадение с действительностью дает распределение электронов, предложенное В.М. Клечковским: *«В атоме каждый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной»*.

Выше указывалось, что энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального, поэтому для того, чтобы определить, какой подуровень будет заполняться электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел.

Правило Клечковского можно сформулировать таким образом: «Заполнение подуровней электронами происходит в последовательности увеличения суммы соответствующих им значений главного и орбитального квантовых чисел. В случае одинаковых значений этой суммы для нескольких подуровней заполняется сначала тот подуровень, для которого главное квантовое число имеет наименьшее значение».

Рассмотрим конкретное применение данного правила (табл. 1.8).

Таблица 1.8. Сумма значений главного и побочного квантовых чисел

n	1		2		3			4				5					6					
ℓ	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5	
$n + \ell$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	9	6	7	8	9	10	11	

Для первых двух значений сумм $n + \ell$, равных соответственно 1 и 2, нет альтернативных вариантов, и заполнение подуровней происходит в такой последовательности: $1s$ и затем $2s$. Начиная со значения суммы, равной 3, возникают два варианта: заполнять $2p$ -подуровень или $3s$ -подуровень. В соответствии с правилом Клечковского выбираем тот подуровень, для которого n имеет меньшее значение, т.е. $2p$ -подуровень. Затем заполняется $3s$ -подуровень. Далее значение $n + \ell = 4$. Таких значений два: для $3p$ -подуровня и для $4s$ -подуровня (случай, аналогичный предыдущему). Сначала будет заполняться $3p$ -, а затем $4s$ -подуровень; $3d$ -подуровень остается свободным, так как сумма $n + \ell$ для него больше, чем для $4s$.

Применяя правило Клечковского, получаем такую последовательность заполнения энергетических подуровней:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ (5d^1) \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ (6d^{1-2}) \\ 5f \ 6d \ 7p.$$

В дальнейшем было установлено, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Так, для d -подуровня устойчивыми электронными конфигурациями являются d^{10} и d^5 , а для f -подуровня – соответственно f^{14} и f^7 . Этим объясняются аномалии в строении внешних энергетических уровней некоторых элементов, например у хрома валентные электроны должны были распола-

гаться таким образом: $3d^4 4s^2$, а реально – $3d^5 4s^1$, у меди – $3d^9 4s^2$, а на самом деле – $3d^{10} 4s^1$. Аналогичные переходы электронов с s -подуровня на d -подуровень наблюдаются у молибдена, серебра, золота, а также и у некоторых f -элементов.

Есть также и некоторые другие аномалии в строении внешних энергетических уровней, в основном у актиноидов, которые здесь рассматриваться не будут.

На рис. 1.7 приведена диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома. Из этой диаграммы видно, что самой низкой энергией обладает электрон s -орбитали, составляющей первый энергетический уровень. Энергия электронов второго энергетического уровня намного больше энергии электронов первого уровня. Энергетические уровни всех орбиталей третьего электронного уровня еще выше. Однако при переходе к четвертому электронному уровню и далее это правило нарушается: отдельные орбитали следующего энергетического уровня

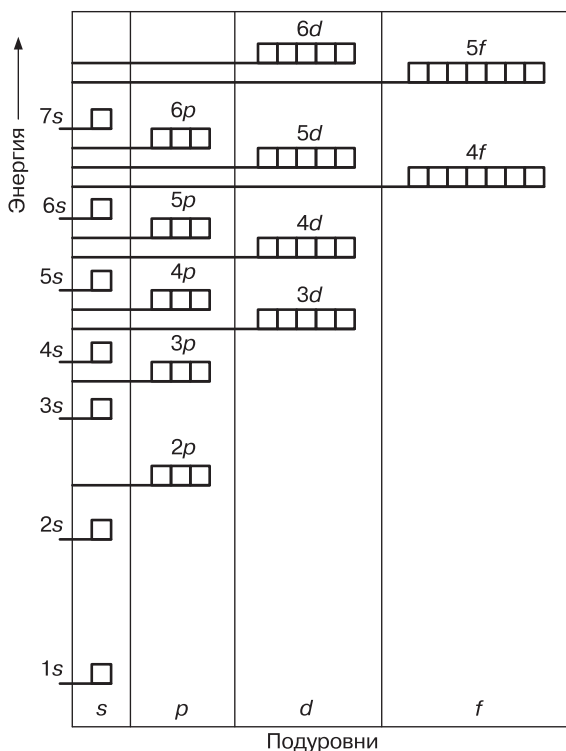


Рис. 1.7. Диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома

обладают меньшей энергией, чем наиболее высокие (по энергии) орбитали предыдущего уровня. Например, $4s$ -орбиталь имеет меньшую энергию, чем $3d$ -орбиталь предыдущего уровня. В общем энергия электронов $(n-1)$ d -орбиталей всегда больше энергии электронов ns -орбитали и меньше энергии электронов np -орбитали. Энергия $4f$ -электронов оказывается выше энергии $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -электронов.

1.5. Электронные конфигурации атомов

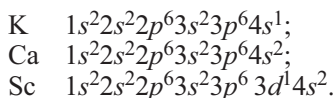
Известно, что общее число электронов в атоме определяется зарядом его ядра. Заряд ядра атома – это атомный номер элемента в Периодической системе. Электроны в зависимости от их энергии распределяются в атоме по энергетическим уровням и подуровням, каждый из которых состоит из определенного числа орбиталей. Распределение электронов выражается с помощью *электронных формул (или формул электронных конфигураций)* атома. Например, у водорода, элемента с атомным номером 1, электронная конфигурация $1s^1$. У этой электронной конфигурации слева записан номер энергетического уровня, затем буква, обозначающая тип подуровня, а цифра справа над буквой указывает число электронов на данном подуровне. С учетом этого формула электронной конфигурации гелия будет $1s^2$.

Электронные конфигурации атомов элементов во *втором периоде* начинаются с заполнения второго энергетического уровня: одной s -орбитали и трех $2p$ -орбиталей:

Li $1s^2 2s^1$;	N $1s^2 2s^2 2p^3$;
Be $1s^2 2s^2$;	O $1s^2 2s^2 2p^4$;
B $1s^2 2s^2 2p^1$;	F $1s^2 2s^2 2p^5$;
C $1s^2 2s^2 2p^2$;	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$.

В атомах элементов *третьего периода* начинает формироваться третий энергетический уровень: сначала заполняется у атомов натрия и магния $3s$ -подуровень, а затем $3p$ -подуровень у алюминия, кремния, фосфора, серы, хлора и аргона. Электронная конфигурация атома аргона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

В больших периодах, начиная с четвертого, идет заполнение $3d$ -подуровня предвнешнего энергетического уровня, начиная с элемента скандия $_{21}\text{Sc}$:



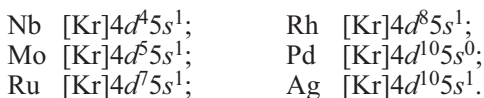
При записи электронных конфигураций атомов наблюдается периодическая повторяемость электронных структур внешних энергетических уровней атомов химических элементов. Поэтому возможна краткая запись электронных конфигураций атомов. Принято обозначать электронные конфигурации атомов инертных газов как [He], [Ne], [Ar], [Kr], [Xe], [Rn]. Например, электронные конфигурации атомов натрия, кальция и скандия можно записать таким образом: [Ne]3s¹, [Ar]4s² и [Ar]3d¹4s².

В *четвертом периоде* у атомов хрома и меди наблюдается «провал», или «проскок», электронов с 4s-подуровня на 3d-подуровень. В этом случае электронные конфигурации атомов хрома и меди записываются следующим образом:

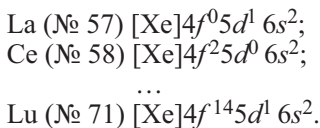


Такие электронные конфигурации атомов хрома и меди обусловлены тем, что повышенной стабильностью, как указывалось, обладают не только полностью заполненные электронные уровни и подуровни, но и наполовину заполненные.

В *пятом периоде* «провал» электронов наблюдается у атомов ниобия Nb, молибдена Mo, рутения Ru, родия Rh, палладия Pd, серебра Ag:



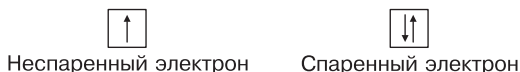
В *шестом периоде* после заполнения s-подуровня начинается формирование d-подуровня у лантана La, у элемента цезия Ce идет заполнение 4f-подуровня:

















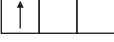















После элемента лютеция (Lu) идет заполнение электронами 5d-подуровня и 6p-подуровня. Период завершает радон Rn: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁶.

Седьмой период заполняется аналогично шестому периоду, однако формирование его не завершено. Он также имеет $10d$ -элементов и $14f$ -элементов (актиноидов).

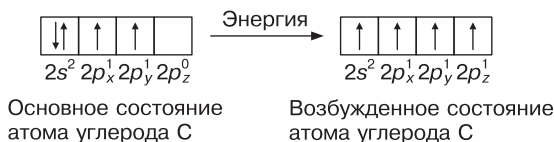
Электронную конфигурацию атомов часто представляют в форме энергетических ячеек. В этом случае чертой (или квадратом) обозначают каждую орбиталь. Чаще всего так обозначают только те орбитали, на которых находятся валентные электроны. Электроны обозначают с помощью стрелок, направленных вверх ($s = +1/2$) или вниз ($s = -1/2$). Неспаренный электрон и спаренные электроны изображают так:



Электронные конфигурации атомов элементов первого и второго периодов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева в форме энергетических ячеек или в форме электронно-графической схемы изображаются следующим образом:

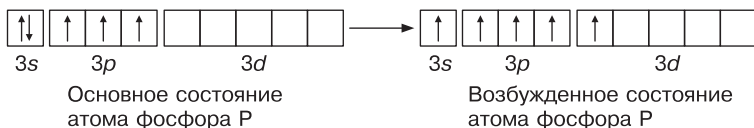
	$\begin{matrix} \ell & 1s \\ m_\ell & 0 \\ & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2s \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2p \\ 1 \\ \begin{matrix} +1 & 0 & -1 \end{matrix} \end{matrix}$
H $1s^1$			
He $1s^2$			
Li $1s^2 2s^1$			
Be $1s^2 2s^2$			
B $1s^2 2s^2 2p^1$			
C $1s^2 2s^2 2p^2$			
N $1s^2 2s^2 2p^3$			
O $1s^2 2s^2 2p^4$			
F $1s^2 2s^2 2p^5$			
Ne $1s^2 2s^2 2p^6$			

С помощью электронно-графических схем можно изображать электронные конфигурации в возбужденном состоянии. Например, при возбуждении атома углерода электрон с $2s$ -подуровня переходит на $2p$ -подуровень:



Третий энергетический уровень расщепляется на три подуровня, и у элементов третьего периода имеются вакантные d -орбитали, на которые при возбуждении могут переходить электроны с s - и p -орбиталей.

Распаривание электронов в атоме фосфора приводит к появлению пяти неспаренных электронов и образованию соединений, в которых валентность фосфора равна пяти:



Атом азота, подобно атому фосфора, не может образовать пять ковалентных связей, так как у атома азота нет d -орбитали и распаривания электронов не происходит. Вакантные d -орбитали имеют атомы серы и хлора, а потому возможное распаривание электронов в атоме серы приводит к шестивалентному состоянию, а в атоме хлора – к семивалентному.

1.6. Периодический закон и периодическая система химических элементов

В 1829 г. немецкий химик И.В. Деберейнер заметил закономерности в значениях атомных масс сходных по свойствам элементов. Он выделил пять «триад» $\text{Li} - \text{Na} - \text{K}$, $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$, $\text{P} - \text{As} - \text{Sb}$, $\text{S} - \text{Se} - \text{Te}$, $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ и сделал вывод о том, что атомная масса среднего элемента триады близка к среднему арифметическому атомных масс крайних элементов. Последующие попытки систематизировать элементы также основывались на значениях их атомных масс. В 1864 г. английский уче-

ный У. Олдинг опубликовал таблицу, в которой элементы были размещены согласно их атомным весам и сходству химических свойств, не сопроводив ее какими-либо комментариями. В этом же году появилась первая таблица немецкого химика Л. Мейера. В ней были размещены 28 элементов в шести столбцах согласно их валентностям. Чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Деберейнера) изменение атомной массы в рядах сходных элементов, Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице. В 1870 г. он опубликовал статью, содержащую новую таблицу, в которой сходные элементы располагались в ее горизонтальных рядах, а некоторые ячейки Мейер оставил незаполненными. Таблицу сопровождал график зависимости атомного объема элемента от атомного веса, который прекрасно иллюстрировал термин «периодичность», уже предложенный к тому времени Д.И. Менделеевым. В марте 1869 г. Менделеев представил Русскому химическому обществу (РХО) сообщение об открытии им Периодического закона химических элементов. В том же году вышел его учебник «Основы химии», в котором была приведена Периодическая таблица химических элементов. В ноябре 1870 г. на заседании РХО Менделеев представил статью, в которой он впервые употребил термин «Периодический закон» и указал на существование нескольких не открытых еще элементов. В 1871 г. в итоговой статье «Периодическая законность химических элементов» Менделеев дал следующую формулировку периодического закона: *«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»*. Тогда же Менделеев придал своей периодической таблице вид, ставший классическим (так называемый короткопериодный вариант).

Предположив, что атомная масса предопределяет свойства элемента, он взял на себя смелость изменить принятые атомные веса некоторых элементов (индия, лантана, церия, иттрия, тория) и подробно описать свойства не открытых еще элементов (галлия, скандия и германия). С середины 1880-х гг. Периодический закон был окончательно признан в качестве одного из теоретических законов химии.

Дальнейшее развитие Периодического закона было связано с установлением делимости атома на основании открытия электрона и радиоактивности. Это позволило понять причины периодичности свойств химических элементов и создать тео-

рию периодической системы. Серьезной проблемой для химии было размещение в периодической таблице многочисленных продуктов радиоактивного распада, которые имели близкие атомные массы, но значительно отличающиеся периоды полураспада. В 1911 г. английский ученый Ф. Содди предложил размещать химически неразличимые элементы, имеющие различные атомные массы (изотопы), в одной ячейке таблицы.

В 1913 г. английский физик Г. Мозли установил, что корень квадратный из характеристической частоты рентгеновского излучения элемента ν линейно зависит от целочисленной величины — атомного номера z , который совпадает с номером элемента в Периодической системе. Закон Мозли дал возможность экспериментально определить положение элементов в Периодической системе, т.е. атомный номер элемента, который численно равен заряду ядра атома.

Элементы располагают по группам и периодам по величинам зарядов ядер их атомов. *Заряд ядра атома является главной характеристикой элемента*, и во многих учебниках дается следующая формулировка Периодического закона: *«Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер»*.

С точки зрения теории строения атома химические свойства атомов химических элементов определяются не массой, а распределением электронов во внешних энергетических уровнях. Количество электронов в атоме равно числу протонов в ядре. С увеличением заряда ядер электроны располагаются на энергетических уровнях, строение которых повторяется периодически, а с ними повторяются химические свойства и формы соединений химических элементов. Поэтому современная формулировка Периодического закона такова: *«Химические свойства элементов находятся в периодической зависимости в результате периодического повторения электронных конфигураций внешнего энергетического уровня»*.

Графическим изображением Периодического закона является таблица, которая называется *Периодической системой химических элементов*.

Формы графического изображения различны, но в настоящее время наиболее широко используется «полудлинный» вариант таблицы, в котором имеется 18 самостоятельных групп. Этот вариант окончательно вытеснил «короткопериодный», который состоит из восьми пар главных и побочных подгрупп.

«Полудлинный» вариант таблицы позволяет проследить практически все закономерности в химических свойствах элементов, провести границу между металлами и неметаллами, а также разместить все известные химические элементы. Именно «полудлинный» вариант рекомендуется Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) в качестве официального.

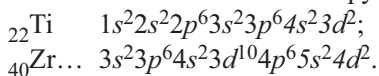
Каждый химический элемент в таблице занимает одну клетку, в которой указан *химический символ элемента, его название, значение относительной атомной массы и его атомный номер, который также часто называют порядковым*. Основные структурные единицы периодической системы – это периоды и группы.

Периоды – это горизонтальные ряды химических элементов. Каждый период начинается щелочным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается инертным газом (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Исключения составляют первый период (он состоит из двух элементов – водорода и гелия) и седьмой период (он не закончен). Первые три периода называются *малыми*, четвертый, пятый, шестой и седьмой периоды – *большими*. Номер периода равен числу энергетических уровней. В атомах всех известных элементов электроны заполняют от одного до семи энергетических уровней, и Периодическая система состоит из семи периодов.

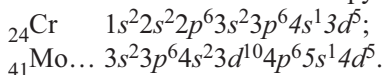
Группы – это вертикальные ряды элементов, атомы которых имеют похожие свойства. Группы нумеруют римскими цифрами от I до VIII с добавлением латинских букв А или В. Группы А часто называют *главными*, группы В – *побочными*. В группе А атомы элементов имеют одинаковое число электронов на внешнем энергетическом уровне, и оно равно номеру группы. В группе В атомы *d*-элементов имеют одинаковое суммарное число электронов на *d*-подуровне предвнешнего слоя и *s*-подуровне внешнего слоя. Это число также равно номеру группы.

Например:

Атомы элементов IV В-группы:



Атомы элементов VI В-группы:



Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней определяет деление химических элементов на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-блоки или семейства.

s-Блок объединяет две группы: IA – щелочных и IIA – щелочно-земельных металлов, а также бериллия и магния. В качестве валентных электронов выступают электроны *s*-орбиталей. Поэтому элементы этих групп называют *s*-элементами.

p-Блок объединяет шесть групп: IIIA – VIIIA – неметаллов, амфотерных и благородных металлов. Кроме валентных электронов внешнего энергетического уровня в этом блоке появляются и электроны *p*-орбиталей. Элементы этих групп называют *p*-элементами.

d-Блок объединяет восемь групп IIIB – VIIIB, IB и IIB комплексообразующих переходных элементов. У них валентными электронами являются, как правило, электроны *s*- и *d*-орбиталей. Соответственно элементы этих групп называют *d*-элементами.

В Периодическую таблицу также входят *f*-блоки лантанидов (лантаноидов) и актинидов (актиноидов), в которых жизненно необходимые элементы отсутствуют. Элементы *f*-блока называются *f*-элементами и располагаются в нижней части Периодической системы.

При написании электронных конфигураций атомов надо знать, что каждый период начинается двумя *s*-элементами (*ns*-элементы) и заканчивается шестью *p*-элементами (*np*-элементы), где *n* – номер периода.

В четвертом и пятом периодах между *s*- и *p*-элементами размещаются 10 (*n*–1) *d*-элементов. Заполнение *d*-подуровня запаздывает на один период.

В шестом и седьмом периодах после *s*-элементов следует 10 (*n*–1) *d*-элементов и 14 (*n*–2) *f*-элементов. Заполнение *f*-подуровня запаздывает на два периода.

В настоящее время получены атомы всех элементов вплоть до 118-го с массовым числом, достигающим 294. Эти элементы должны закончить седьмой период и быть аналогами соответствующих элементов шестого периода. Однако экспериментальные данные о химии элементов с зарядами ядер больше 110 опровергают эти предположения, а тщательные квантово-химические расчеты говорят о том, что Периодический закон, по-видимому, перестает здесь работать. Ведь реальность такова, что элемент ${}_{111}\text{Rg}$ (рентгений) подобен скорее иоду, чем золоту, а элемент ${}_{112}\text{Sn}$ (коперникий) похож по свойствам на радон, причем даже в большей степени, чем 118-й элемент.

1.7. Периодические свойства химических элементов

Важной характеристикой атомов элементов, определяющей их свойства, являются радиусы атомов или ионов. С точки зрения квантовой механики атом не имеет строго определенных границ, поэтому установить его абсолютные размеры невозможно. В химической практике наиболее широко используются *эффективные* (т.е. проявляющие себя в действии) *радиусы* атомов, рассчитанные по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. Необходимо различать радиусы атомов в соединениях с ковалентной, металлической и ионной связями. Ковалентные и металлические радиусы по смыслу отвечают понятию «атомный радиус».

Ковалентный радиус – это половина межъядерного расстояния в молекулах или кристаллах простых веществ. *Металлический радиус* также равен половине расстояния между центрами двух соседних атомов в кристаллической решетке металла.

Эффективные радиусы, рассчитанные для кристаллов с преимущественно ионным типом связи, получили название *ионных радиусов*. Различают радиусы положительных ионов (катионов) и отрицательных ионов (анионов). Радиусы катионов всегда меньше атомных радиусов соответствующих элементов, а радиусы анионов больше атомных радиусов.

Радиус атомов уменьшается в периодах слева направо с увеличением заряда ядер атомов. В группах с ростом заряда ядер радиусы атомов увеличиваются, причем в группах А увеличение происходит в большей степени, чем в группах В. Соответственно самый маленький атом – это атом гелия, имеющий радиус 32 пм ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$; $1 \text{ нм} = 10^{-3} \text{ пм}$), а самый большой – атом цезия (225 пм). Данные размеры в тысячи раз меньше длины волны видимого света (400–700 нм), поэтому атомы нельзя увидеть в оптический микроскоп. Однако отдельные атомы можно наблюдать с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Малые размеры атомов демонстрируют следующие примеры. Человеческий волос по толщине в 1 млн раз больше атома углерода. Одна капля воды содержит $2 \cdot 10^{21}$ атомов кислорода и в 2 раза больше атомов водорода. Один карат алмаза массой 0,2 г состоит из 10^{22} атомов углерода.

Уменьшение радиуса атомов в ряду *d*- и *f*-элементов называется соответственно *d*- и *f*-сжатием, которое отражается на свойствах элементов. Например, наблюдается *d*-сжатие у *d*-элементов от скандия Sc до цинка Zn, *f*-сжатие – у *f*-элементов от церия Ce до лютеция Lu.

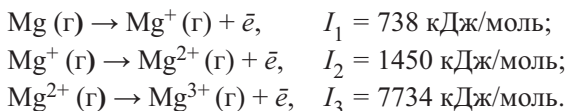
Радиусы атомов *d*-элементов шестого периода примерно равны радиусам атомов *d*-элементов пятого периода, поэтому *d*-элементы пятого и шестого периодов по свойствам очень похожи.

Величина атомного радиуса тесно связана с такой важной характеристикой атома, как *энергия ионизации*. Эта величина количественно оценивает способность атома терять один или несколько электронов и превращаться в положительно заряженный ион – катион. Минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома данного элемента в газовой фазе, называется первой *энергией ионизации* *I*. Первая энергия ионизации *I*₁ относится к 1 моль электронов, т.е. измеряется в килоджоулях на моль: $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$.

Энергия ионизации характеризует восстановительные свойства элемента. Чем меньше энергия ионизации, тем больше восстановительные свойства элемента. Энергия ионизации определяется электронным строением элементов и увеличивается по периоду от щелочного металла (минимум) до благородных газов (максимум). Кривые зависимости значений первой энергии ионизации от атомного номера имеют ярко выраженный периодический характер (рис. 1.8).

На рисунке отчетливо видны промежуточные максимумы для элементов, имеющих законченный *s*-подуровень (бериллий, магний), наполовину заполненный *p*-подуровень (азот, фосфор, мышьяк), законченный *d*-подуровень (цинк).

Каждый атом может иметь несколько значений энергии ионизации, при этом она возрастает с отрывом каждого последующего электрона. Например, значения энергий ионизации для атома магния следующие:



В пределах групп А (главных подгрупп) энергии ионизации с ростом атомного номера элемента уменьшаются вследствие увеличения числа энергетических уровней и экранирования заряда ядра электронами внутренних энергетических уровней. В группах В (побочных группах) *d*-электроны экранируются не только электронами заполненных энергетических уровней, но и внешними *s*-электронами. Поэтому энергия ионизации *d*-элементов с ростом атомного номера группы увеличивается незначительно.

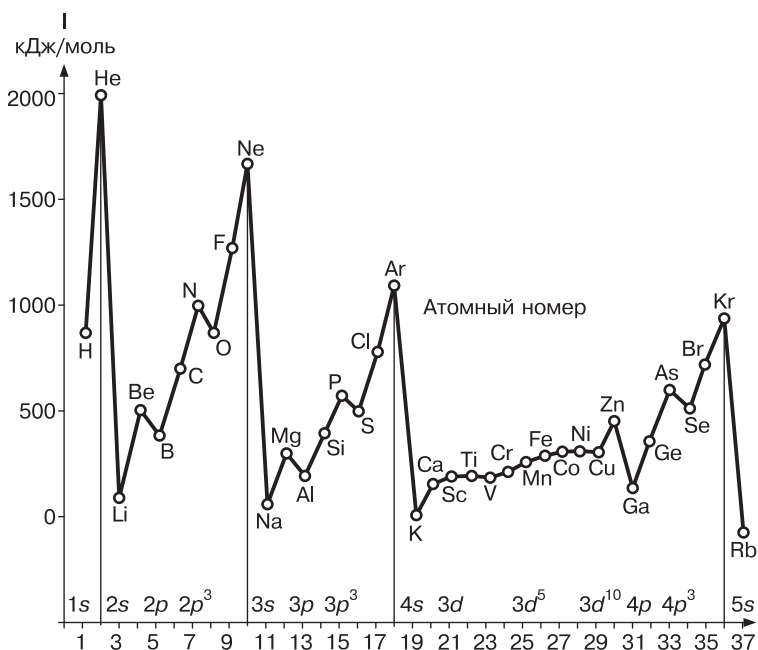


Рис. 1.8. Зависимость первой энергии ионизации атомов элементов I – IV периодов от атомного номера

С помощью значений энергий ионизации характеризуют элементы начала периода. Для элементов, находящихся в конце периода, отрыв электронов с образованием положительных ионов в целом не характерен. Наоборот, атомы этих элементов способны принимать один или несколько электронов с образованием отрицательно заряженных анионов. Энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к изолированному атому данного элемента в газообразном состоянии, называется *сродством к электрону E*:

$\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$. Как и энергия ионизации, она относится к 1 моль электронов и измеряется в килоджоулях на моль.

Сродство к электрону характеризует окислительные свойства элементов. Чем больше сродство к электрону, тем больше окислительные свойства. Сродство к электрону зависит от положения элемента в Периодической системе.

Наибольшим сродством к электрону обладает фтор. Затраты энергии требует процесс присоединения одного электрона

к атомам с электронной конфигурацией ns^2 (He, Be) и ns^2p^6 (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) или с наполовину заполненным np -подуровнем (N, P, As). Это служит дополнительным доказательством повышенной устойчивости указанных электронных конфигураций. В отличие от ионизации присоединение двух или более электронов затруднено, и многозарядные одноатомные отрицательные ионы в свободном состоянии не существуют.

Для характеристики способности атомов в химических соединениях притягивать электроны введено понятие *электроотрицательности* (ЭО). Эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элемента и имеет условный характер. Однако использование электроотрицательности полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений.

Имеется несколько шкал электроотрицательности. Согласно американскому ученому Р. Малликену, электроотрицательность равна полусумме энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Расчет электроотрицательностей атомов элементов, по Малликену, осложняется тем, что нет надежных методов количественного определения энергии сродства к электрону. Поэтому американский ученый Л. Полинг предложил пользоваться относительными значениями электроотрицательности. Он ввел относительную шкалу электроотрицательности, приняв электроотрицательность фтора равной четырем, а электроотрицательность лития – единице.

В периоде с увеличением заряда относительная электроотрицательность в среднем увеличивается и усиливаются неметаллические свойства.

Связи между атомами с наиболее различающимися ЭО сильно полярны (т.е. преимущественно ионные), тогда как связи между атомами с близкими значениями ЭО преимущественно ковалентны.

Следует отметить, что ЭО элементов пригодны лишь для качественного рассмотрения химических свойств элементов и их соединений.

Периодические свойства элементов позволяют судить о кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойствах. Например, в ряду гидроксидов элементов третьего периода

NaOH,	Mg(OH) ₂ ,	Al(OH) ₃ ,	H ₄ SiO ₄ ,
сильное	основание средней	амфотерный	слабая
основание	силы	гидроксид	кислота

H_3PO_4 ,
кислота средней
силы

H_2SO_4 , HClO_4 ,
сильные кислоты

радиусы ионов, образующих гидроксиды, уменьшаются, заряды их увеличиваются, и в группировке $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$ связь $\text{Э} - \text{O}$ становится менее полярной, а связь $\text{O} - \text{H}$ – более полярной. За счет этого ослабевают основные свойства гидроксидов, нарастают кислотные. В следующем периоде первый элемент снова образует сильное основание, и порядок изменения свойств гидроксидов повторяется.

Самыми сильными восстановителями являются щелочные металлы, элементы с большими значениями электроотрицательностей проявляют свойства сильных окислителей. В периодах слева направо ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается от натрия к фосфору, а окислительная способность растет от фосфора к хлору. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от проявляемых ими степеней окисления.

По группам увеличивается восстановительная способность и уменьшается окислительная. Например, в группе IIА самым сильным восстановителем является барий, а в группе VIIА самый слабый окислитель – иод.

Способность элементов к образованию комплексных соединений подчиняется сложным закономерностям, которые описываются в третьей главе.

Основные вопросы темы

1. Характеристика энергетического состояния электрона системой квантовых чисел: главное, орбитальное, магнитное и спиновое квантовые числа.

2. Принципы заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме: принцип минимума полной энергии атома, правила Клечковского, принцип Паули, правило Хунда. Основное и возбужденное состояния атома.

3. Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева в свете квантово-механической теории строения атомов; *s*-, *p*-, *d*- и *f*-блоки элементов.

4. Периодичность изменения радиусов атомов и ионов, энергий ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности элементов.

Тестовый самоконтроль

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается четыре ответа, из которых могут быть правильными один, два или три.

1. Заряд атома равен:

- а) нулю;
- б) порядковому номеру элемента;
- в) числу электронов;
- г) заряду ядра.

2. Массовое число атома:

- а) показывает общее число протонов и электронов в атоме;
- б) показывает общее число протонов и нейтронов в ядре атома;
- в) соответствует заряду ядра;
- г) соответствует приблизительно массе атома в атомных единицах массы.

3. Число электронов в атоме равно:

- а) числу нейтронов;
- б) числу протонов;
- в) номеру периода;
- г) номеру группы.

4. Укажите массу атома, который состоит из 35 протонов, 45 нейтронов и 35 электронов:

- а) 35 а.е.м.;
- б) 115 а.е.м.;
- в) 80 а.е.м.;
- г) 70 а.е.м.

5. Изотопы данного элемента имеют:

- а) одинаковое число протонов в ядре;
- б) одинаковое число нейтронов в ядре;
- в) одинаковый порядковый номер в Периодической системе элементов;
- г) одинаковое число электронов в атоме.

6. Числа 35 и 17 в обозначении нуклида $^{35}_{17}\text{Cl}$ соответственно показывают:

- а) число протонов и нейтронов;
- б) массовое число и заряд ядра;
- в) число нейтронов и порядковый номер;
- г) общее число электронов и число валентных электронов.

7. Ядро атома ^3He состоит из...

- а) трех протонов;
- б) двух протонов и одного нейтрона;
- в) двух протонов и одного электрона;
- г) одной α -частицы.

8. Какая частица имеет большее число протонов, чем электронов?

- а) атом натрия; в) атом серы;
б) сульфид-ион; г) ион натрия.

9. Укажите ряд, в котором атомные орбитали перечислены в порядке увеличения их энергии:

- а) $1s, 2p, 2s$; б) $3s, 3p, 3d$; в) $3p, 3d, 4s$; г) $4f, 5s, 6s$.

10. Максимальное число электронов, которые могут занимать $3s$ - и $4p$ -орбитали равно соответственно:

- а) 3 и 4; б) 2 и 6; в) 6 и 8; г) 18 и 32.

11. Сколько энергетических уровней занимают электроны в атоме натрия?

- а) 1; б) 2; в) 3; г) 4 .

12. Укажите, сколько p -электронов на внешнем энергетическом уровне атома мышьяка:

- а) 6; б) 5; в) 4; г) 3.

13. Укажите формулу электронной конфигурации атома хрома в основном состоянии:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$;
б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3d^6 4s^2$.

14. Какие из перечисленных электронных конфигураций возможны для атома хлора?

- а) $1s^2 2s^2 2p^5$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;
б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^1$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^3$.

15. Фторид-иону соответствует электронная конфигурация:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;
б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; г) $1s^2 2s^2 2p^5$.

16. Химический элемент расположен в 4-м периоде, IА-группе. Распределению электронов в атоме этого элемента соответствует ряд чисел:

- а) 2, 8, 8, 2; б) 2, 8, 18, 1; в) 2, 8, 8, 1; г) 2, 8, 18, 2.

17. Выберите ряд элементов, атомы которых содержат на 3-м энергетическом уровне соответственно 2, 13 и 18 электронов в основном состоянии:

- а) Ca, Cr, Zn; б) Mg, Mn, Cu; в) Mg, Fe, Cu; г) Be, Cr, Cu.

18. Наиболее верным является утверждение, что химические элементы в ПСЭ расположены в порядке возрастания:

- а) абсолютной массы их атомов;
- б) относительной атомной массы;
- в) числа нуклонов в атомных ядрах;
- г) заряда атомного ядра.

19. Периодичность в изменении свойств химических элементов является результатом:

- а) увеличения числа электронов в атомах;
- б) возрастания зарядов атомных ядер;
- в) увеличения атомной массы;
- г) периодичности в изменении электронных структур атомов.

20. Из перечисленных ниже характеристик атомов элементов периодически изменяются по мере роста порядкового номера элемента:

- а) число энергетических уровней в атоме;
- б) электроотрицательность;
- в) число электронов на внешнем энергетическом уровне;
- г) заряд ядра атома.

21. Выберите правильное утверждение для элементов VA-группы:

- а) все атомы имеют одинаковое число электронов;
- б) все атомы имеют одинаковый радиус;
- в) все атомы имеют одинаковое число электронов на внешнем слое;
- г) все атомы имеют максимальную валентность, равную номеру группы.

22. Самой низкой энергией ионизации среди стабильных атомов обладает:

- а) литий; б) натрий; в) калий; г) кальций.

23. Электроотрицательность элементов возрастает в ряду:

- а) P, Si, S, O; б) Cl, F, S, O; в) Te, Se, S, O; г) O, S, Se, Te.

24. Укажите наиболее активный металл четвертого периода:

- а) кальций; б) калий; в) хром; г) цинк.

25. Укажите наиболее активный неметалл VIIA-группы:

- а) иод; б) бром; в) фтор; г) хлор.

26. В каком ряду указаны символы элементов *s*-, *p*- и *d*-семейств?

- а) Н, He, Li; б) Н, Ca, Al; в) Be, C, F; г) Mg, P, Cu.

27. Для атомов серы и хрома одинаково:

- а) число валентных электронов;
б) число энергетических уровней;
в) высшая валентность;
г) формула высшего оксида.

28. Формула высшего оксида элемента ЭО₃. Укажите формулу его водородного соединения:

- а) ЭН₂; б) ЭН; в) ЭН₃; г) ЭН₄.

29. Выберите ряды, в которых формулы расположены в порядке возрастания кислотных свойств соединений:

- а) N₂O₅, P₂O₅, As₂O₅; в) H₂SeO₃, H₂SO₃, H₂SO₄;
б) HF, HBr, HI; г) Al₂O₃, P₂O₅, Cl₂O₇.

30. Укажите ряд, в котором гидроксиды расположены в порядке возрастания их основных свойств:

- а) LiOH, KOH, NaOH; в) LiOH, Ca(OH)₂, Al(OH)₃;
б) LiOH, NaOH, Mg(OH)₂; г) LiOH, NaOH, KOH.

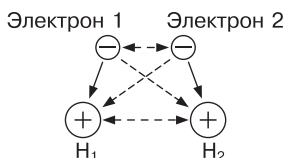
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1. Природа химической связи

Образование из атомов молекул, ионов, кристаллических, аморфных и других веществ сопровождается уменьшением энергии по сравнению с энергией исходных атомов. При этом минимальной энергии соответствует определенное расположение атомов относительно друг друга, которому отвечает существенное перераспределение электронной плотности. Совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов, ионов, молекул или любую комбинацию из них, получила обобщенное название *химическая связь*. Например, при взаимодействии атомов *A* и *B* образуются молекулы *AB*, появление которых сопровождается понижением полной энергии системы, т.е. $E_{AB} < E_A + E_B$. Из этого следует, что образование химической связи – экзотермический процесс.

Химическая связь имеет электрическую природу, обусловленную электростатическим взаимодействием между электронами и положительно заряженными ядрами. Химическая связь – это ядерно-электронное взаимодействие в системе, состоящей из ядер и электронов, которое приводит к минимуму энергии в данной системе.

Рассмотрим систему из двух ядер атомов водорода H_1 и H_2 и двух электронов:



В системе действуют силы: межъядерное отталкивание, силы притяжения, силы межэлектронного отталкивания. Химическая связь возникает тогда, когда силы ядерно-электронного притяжения уравнивают силы отталкивания между ядрами. Энергия системы из ядер и электронов будет зависеть от расстояния между ядрами. При изменении положения ядер изменяется потенциальная энергия системы, т.е. потенциальная энергия является функцией межъядерного расстояния r : $E_{\text{пот}} = f(r)$. Эта зависимость изображается графически (рис. 2.1). Кривая потенциальной энергии проходит через минимум, а затем резко уходит вверх.

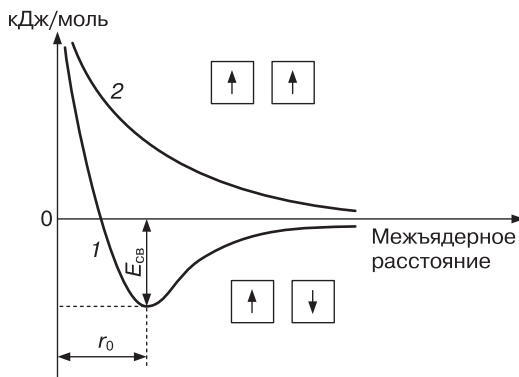


Рис. 2.1. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от их межъядерного расстояния

Минимум на кривой I соответствует энергии связи $E_{\text{св}}$ в молекуле водорода и минимально возможному расстоянию между ядрами r_0 , когда силы отталкивания уравновешены силами притяжения. Химическая связь может образоваться только при условии, если спины электронов взаимодействующих атомов антипараллельны (кривая I). Электронные же облака с параллельными спинами не способны к перекрыванию: при сближении они отталкиваются и связь не образуется (кривая 2).

Расстояние r_0 , соответствующее положению минимума на кривой, является равновесным межъядерным расстоянием и определяет *длину химической связи*. Так как атомы в молекуле участвуют в колебательном движении относительно положения равновесия, расстояние между ними постоянно меняется, т.е. атомы нежестко связаны друг с другом. Равновесное расстояние соответствует при данной температуре некоторому усредненному значению. С повышением температуры амплитуда колебания увеличивается. При какой-то достаточно большой температуре атомы могут разлететься на бесконечно большое расстояние друг от друга, что будет соответствовать разрыву химической связи. Глубина минимума по оси энергии определяет *энергию химической связи* $E_{\text{св}}$, а величина этой энергии, взятая с обратным знаком, будет равна энергии диссоциации данной двухатомной частицы. Энергию связи измеряют в килоджоулях на моль.

2.2. Валентные электроны

В образовании химической связи участвуют s -, p - и d -электроны, имеющие различную геометрическую конфигурацию электронных облаков. Для возникновения химической связи необходимо частичное перекрывание электронных облаков.

Способность атома образовывать двухцентровые химические связи называется его *валентностью*. Под двухцентрковой химической связью понимается связь, осуществляемая электронами, которые принадлежат двум соседним связанным атомам.

Электроны, принимающие участие в образовании химических связей, называются *валентными электронами*. Эти электроны находятся на самых высоких по энергии орбиталях атома. У s - и p -элементов валентными являются электроны внешнего энергетического уровня. У d -элементов валентными являются s -электроны внешнего энергетического уровня и d -электроны

предыдущего. При определении валентности атома надо учитывать суммарное число неспаренных электронов, неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей, участвующих в образовании химических связей.

Наибольшая суммарная валентность (максимальная валентность) должна быть равна числу всех атомных орбиталей, составляющих валентную оболочку атома, поскольку каждая валентная атомная орбиталь независимо от того, сколькими электронами она заселена у атома в валентном состоянии, потенциально способна образовать одну связь (по обменному или донорно-акцепторному механизму). Нетрудно убедиться, что максимальная валентность элементов второго периода равна 4 независимо от группы, и данная характеристика самым непосредственным образом связана с числом валентных атомных орбиталей, имеющихся у этих элементов – $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Элементы третьего периода могут образовывать девять химических связей, так как в образовании химической связи могут участвовать $3s$ -орбитали, $3p$ -орбитали и $3d$ -орбитали, т.е. всего девять атомных орбиталей.

Правда, не все элементы второго периода практически способны быть четырехвалентными; препятствием этому является чисто энергетическая причина. Действительно, атомам фтора ($2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$) практически невозможно достичь четырехвалентного состояния только потому, что фтор наиболее электроотрицательный элемент, поэтому атомы любого другого элемента не в состоянии эффективно «оттянуть» на свои свободные валентные орбитали значительную долю электронной плотности трех неподеленных электронных пар атома фтора.

Нельзя практически ожидать проявления четырехвалентного состояния у лития, поскольку его атомы характеризуются очень небольшими значениями энергии ионизации и энергии сродства к электрону и не способны к акцептированию заметной доли электронной плотности.

Следует еще раз отметить, что понятие валентности имеет четкий и однозначный смысл только для соединений, в которых все химические связи являются *двухцентровыми* и *двухэлектронными* (т.е. каждая связь осуществляется парой электронов, расположенной между двумя соседними атомами), иначе говоря – для ковалентных соединений типа HCl , CO_2 , C_5H_{12} и т.д.

Таким образом, термин «валентность», хотя и употребляется в современной химии, имеет весьма ограниченное применение.

2.3. Метод валентных связей

При рассмотрении природы ковалентной связи в настоящее время используются два подхода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

Метод валентных связей (МВС) впервые был использован в 1927 г. немецкими учеными В. Гайтлером и Ф. Лондоном для квантово-механического расчета молекулы водорода. Этот метод предполагает, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность. Большая роль в развитии и популяризации МВС принадлежит известному (дважды премии Нобелевской) американскому химику Л. Полингу.

Рассмотрим основные положения МВС.

1. Химическая связь образуется за счет возникновения общих электронных пар. Согласно методу валентных связей, образование общей электронной пары происходит по обменному и донорно-акцепторному механизмам. Поясним это первое положение МВС.

В образовании общих пар электронов по *обменному механизму* могут участвовать только неспаренные электроны атомов, причем каждый из взаимодействующих атомов представляет свои электроны.

Соединяющиеся атомы восполняют свои наружные электронные слои до восьмиэлектронной оболочки (кроме атомов водорода), т.е. образуются октеты.

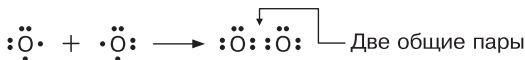
В образовании ковалентной химической связи между атомами может участвовать не только одна, но и две, и три пары электронов. В результате два атома могут связываться не только одинарной (одна пара), но и двойной (две пары), и тройной (три пары) связью.

Число общих электронных пар по МВС определяет *кратность связи*.

В качестве примера рассмотрим образование молекул Cl_2 , O_2 и N_2 . В наружном слое у атома хлора семь электронов, у атома кислорода – шесть и у атома азота – пять. У атома хлора – один неспаренный электрон, у атома кислорода – два, у атома азота – три:



Здесь у символа химического элемента показано количество электронов наружного слоя. Образование молекул Cl_2 , O_2 и N_2 можно представить схемой:

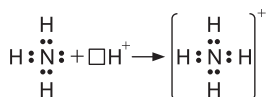


Из приведенной схемы видно, что у молекулы хлора образуется только одна общая пара электронов, у кислорода – две и у азота – три. Причем каждый атом достигает электронной конфигурации благородного элемента (октета):



Соединения, молекулы которых образованы с помощью электронных пар, принадлежащих обоим атомам, называются *ковалентными*.

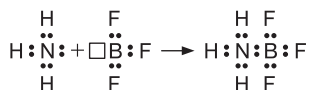
Ковалентная связь по *донорно-акцепторному механизму* образуется при взаимодействии многих атомов, ионов и молекул за счет неподеленной электронной пары донора и свободной орбитали акцептора. Рассмотрим получение иона аммония NH_4^+ при взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода H^+ . В ионе водорода не содержится электронов и в нем атомная орбиталь свободна. При сближении молекулы аммиака и иона водорода H^+ неподеленная пара электронов атома азота занимает «пустую» орбиталь иона водорода, что приводит к образованию химической связи между ними:



В рассмотренном примере донором является атом азота, акцептором – ион водорода. Все связи в ионе аммония равноценны, т.е. обладают одинаковой длиной и энергией.

Рассмотрим еще один пример образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии аммиака и фторида бора.

У атома азота в молекуле аммиака внешний слой завершенный. Он образован четырьмя парами электронов. Три из них осуществляют ковалентные связи, а четвертая остается свободной, неподеленной. У атома же бора в молекуле фторида бора внешний слой незавершенный. До его завершения недостает двух электронов, иначе говоря, у атома бора имеется свободная *p*-орбиталь. Аммиак и фторид бора взаимодействуют по схеме



Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи проявляется и в очень простых по составу молекулах, например в оксиде углерода (II). Углерод затратил два из четырех внешних электронов на спаривание с электронами атома кислорода. При этом атом кислорода получил электронный октет, атому же углерода недостает до октета двух электронов – в его внешнем слое остается свободной одна энергетическая ячейка. Она заполняется двумя электронами, предоставляемыми атомом кислорода (из числа двух неподеленных пар) атому углерода «в совместное пользование». Так образуется между углеродом и кислородом третья, дополнительная ковалентная связь. Таким образом, углерод и кислород в молекуле CO проявляют валентность равную трем (рис. 2.2).

Вещества, у которых химические связи образованы по донорно-акцепторному механизму, широко распространены среди комплексных (координационных соединений).

2. В образовании общих электронных пар участвуют только электроны с антипараллельными спинами.

3. При образовании химической связи происходит перекрывание атомных орбиталей (АО) и в межъядерной области наблюдается увеличение электронной плотности:

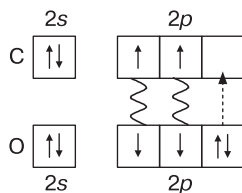


Рис. 2.2. Схема образования связей в молекуле CO (\sim – обменный механизм; \uparrow – донорно-акцепторный механизм)

Такое перекрывание отвечает максимальной прочности химической связи.

4. Если электронные облака перекрываются по линии, соединяющей центры атомов, то это σ -связь, если вне линии – π -связь (рис. 2.3, 2.4).

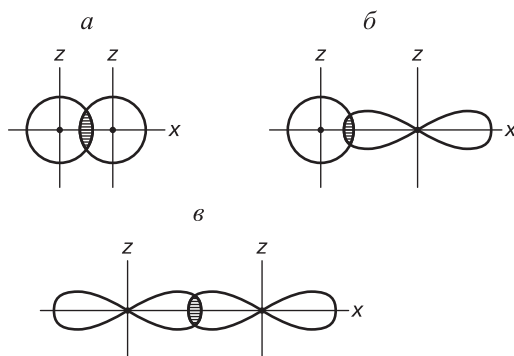


Рис. 2.3. Схемы перекрывания атомных орбиталей при образовании σ -связи:
 $a - s - s$; $б - s - p$; $в - p_x - p_x$

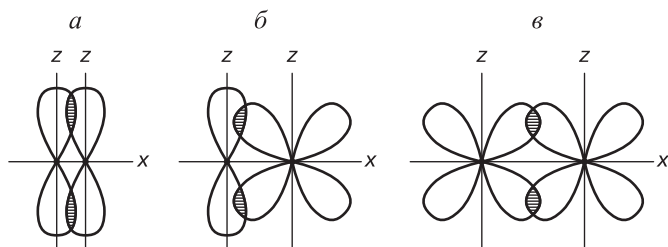


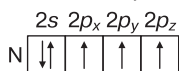
Рис. 2.4. Схемы перекрывания атомных орбиталей при образовании π -связи:
 $a - p_z - p_z$; $б - p_z - d_{xz}$; $в - d_{xz} - d_{xz}$

При осуществлении σ -связи максимальная электронная плотность достигается в межъядерном пространстве и имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов (см. рис. 2.3). Как видно из рис. 2.3, s -электроны принимают участие в образовании только σ -связи в силу своей шаровой симметрии. σ -Связь образуется в результате перекрывания s -электронов одного атома с s - и p -электронами другого атома (см. рис. 2.3, $a, б$). σ -Связь может образоваться также в случае перекрывания других электронных облаков, например двух p_x (см. рис. 2.3, $в$).

В случае образования π -связи общее электронное облако пары связывающих электронов состоит из двух частей (см. рис. 2.4). Одна его часть лежит по одну сторону от оси, проведенной через ядра связанных атомов, другая часть находится симметрично по другую сторону от оси. Таким образом, при возникновении π -связи связывающее электронное облако лежит не на линии связи, как при возникновении σ -связи, а симметрично по обе стороны от этой линии. Как видно из рис. 2.4, π -связи могут образовываться не только при перекрывании p - и p -орбиталей (см. рис. 2.4, а), но и в результате взаимодействия p - и d -орбиталей (см. рис. 2.4, б). Кроме того, π -связи могут образовывать между собой орбитали d -типа (см. рис. 2.4, в), но π -связи не могут образоваться при перекрывании s -орбиталей.

Если два атома могут связаться только одной общей парой электронов, то из-за большей прочности связи (обеспечивается большая область перекрывания) между такими атомами всегда образуется σ -связь; π -связь осуществляется между атомами лишь тогда, когда два атома связываются двумя или тремя общими электронными парами. Такой случай имеет место, например, между атомами в молекуле азота N_2 .

Атом азота может осуществлять химическую связь за счет трех неспаренных электронов p_x , p_y и p_z :



Электронные облака p_x , p_y и p_z , как известно, располагаются в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому между атомами азота возможна лишь одна σ -связь (за счет концентрации электронной плотности вдоль одной из осей: либо вдоль оси x , либо вдоль оси y , либо вдоль оси z). Остальные две химические связи в молекуле N_2 могут быть лишь π -связями. Таким образом, три общие электронные пары между атомами в молекуле N_2 образуют одну σ -связь и две π -связи.

Если два атома, как в молекуле N_2 , связаны тремя общими электронными парами, говорят о *тройной* химической связи между атомами. Два атома не могут быть связаны между собой более чем тремя электронными парами. В случае, когда между двумя атомами, кроме σ -связи, осуществляется лишь одна π -связь, т.е. атомы связываются двумя парами электронов, связь между этими атомами называется *двойной*. Общее название двойных и тройных связей – *кратные связи*.

Итак, все одинарные (иначе, ординарные) химические связи между атомами являются σ -связями. В любой кратной химической связи лишь одна из связей – σ -связь, остальные – π -связи. Так, в молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ между атомами углерода одна σ -связь и одна π -связь. В молекуле ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$ между атомами углерода одна σ -связь и две π -связи. В молекуле метана CH_4 все связи – σ -связи.

В соответствии с изложенной теорией кратная связь между данными атомами должна быть прочнее, чем одинарная связь между теми же атомами в аналогичных условиях.

Кратная связь значительно прочнее аналогичной одинарной, однако не прямо пропорциональна числу связей, т.е. двойная не вдвое, а тройная не втрое прочнее, чем одинарная.

2.4. Гибридизация атомных орбиталей

Для объяснения пространственного строения молекул используется концепция *гибридизации* АО. Гибридизация АО – это не явление, а всего лишь полезный прием, с помощью которого можно облегчить задачу наглядного представления особенности строения той или иной молекулы. Содержание этого понятия сводится к тому, что в образовании химических связей участвуют не только исходные s -, p -, d -орбитали, но и гибридные АО, которые образуются из исходных АО. Под гибридизацией следует понимать такую *комбинацию АО различной формы и энергии, при которой образуются гибридные АО одинаковой формы и энергии*.

В зависимости от количества и вида гибридизирующихся орбиталей различают несколько типов гибридизации.

sp -Гибридизация. Если в гибридизации участвуют одна s - и одна p -орбитали, то образуются две гибридные sp -орбитали. Квантово-механический расчет показывает, что sp -гибридная орбиталь имеет форму асимметричной гантели (рис. 2.5).

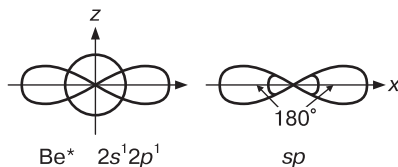


Рис. 2.5. Образование гибридных sp -орбиталей в атоме бериллия

Благодаря неравномерному распределению электронной плотности вокруг ядра гибридное облако способно к более глубокому перекрыванию, что обеспечивает образование энергетически более выгодной связи. При sp -гибридизации образуются две гибридные орбитали, которые располагаются на одной прямой под углом 180° . Так, в атоме бериллия из двух орбиталей $2s$ и $2p$, достаточно близких по энергии, образуются две гибридные, расположенные под углом 180° (см. рис. 2.5). При их перекрывании с p -орбиталями атомов фтора (рис. 2.6) образуется линейная молекула BeF_2 с равноценными связями. Электронные пары связей удалены друг от друга, обеспечивая минимум отталкивания и стабильность молекулы.

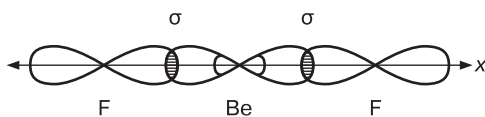


Рис. 2.6. Перекрывание p_x – sp -гибридных орбиталей в линейной молекуле BeF_2

Такую же линейную конфигурацию имеют BeCl_2 , BeBr_2 , ZnCl_2 , CO_2 , т.е. молекулы состава AB_2 .

sp^2 -Гибридизация. Это гибридизация одной s -орбитали и двух p -орбиталей. В результате комбинации трех исходных орбиталей возникают три гибридные sp^2 -орбитали. Они располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу (минимальное отталкивание). Данный тип гибридизации характерен для атома бора (рис. 2.7) и реализуется в плоских треугольных молекулах BF_3 , BCl_3 .

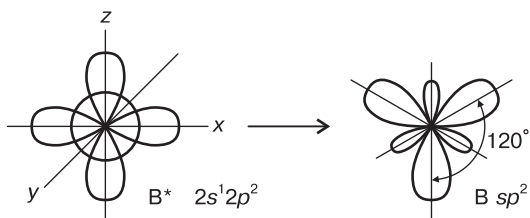


Рис. 2.7. Образование гибридных орбиталей атома бора

Ионы CO_3^{2-} , NO_3^- также имеют строение плоского треугольника с валентными углами 120° .

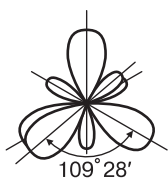


Рис. 2.8. Гибридные sp^3 -орбитали атома углерода

sp^3 -Гибридизация. Она образуется в результате линейной комбинации одной s -орбитали и трех p -орбиталей. Четыре sp^3 -гибридные орбитали располагаются под углом $109^\circ 28'$ друг к другу. Они направлены к вершине тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 2.8.).

Молекулы CH_4 , CCl_4 , CF_4 , SiH_4 , SiBr_4 , ионы —SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} и другие имеют одинаковое пространственное (тетраэдрическое) расположение связей. Этот факт можно объяснить sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей.

2.5. Свойства ковалентной связи

Полярность и поляризуемость. Рассмотрим ряд фторидов, образованных элементами второго периода:



В зависимости от размеров перекрывающихся облаков и относительных электроотрицательностей атомов, образующих молекулу, область перекрывания может располагаться симметрично относительно ядер атомов или асимметрично, т.е. может быть смещена в сторону одного из атомов.

В молекуле, образованной двумя одинаковыми и по размерам, и по природе атомами, центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, и связь атомов с одинаковой электроотрицательностью называется *неполярной*. В рассматриваемом ряду неполярную связь образуют атомы фтора в молекуле F_2 .

В молекуле, образованной двумя разными и по размерам, и по природе атомами, центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Смещение электронного облака связи к одному из соединяющихся атомов называется *поляризацией*, а связь между атомами с разной электроотрицательностью называется *полярной связью*.

В рассматриваемом ряду полярность химических связей возрастает от F_2 справа налево, по мере увеличения различий в электроотрицательности образующих молекулу атомов.

Из-за поляризации на атомах возникают заряды (*эффективные заряды*), всегда равные по величине, но противоположные по знаку. При этом атом, в сторону которого сместилось электронное облако, поляризуется отрицательно, а атом, от которого сместилось облако, — положительно.



Рис. 2.9. Схематичное изображение диполя

Полярность связи выражается через смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому. Смещение электронной плотности приводит к несовпадению центров положительных и отрицательных зарядов, молекула поляризуется и принимает характер диполя. Диполь представляет собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина диполя) друг от друга (рис. 2.9).

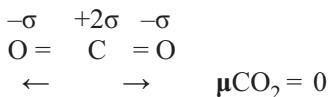
Полярность молекулы оценивается дипольным моментом (μ): $\mu = \delta \cdot \ell$, где δ — эффективный заряд; ℓ — длина диполя.

Дипольный момент молекулы характеризует способность молекул ориентироваться в электрическом поле между положительными и отрицательными электродами. Дипольный момент выражается в кулонах на метр. В качестве единицы измерения используют также внесистемную единицу измерения *дебай* ($1\text{D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

Чем больше разница в электроотрицательности соединенных атомов, тем больше длина диполя и тем больше полярность связи. Например, в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ длина диполя уменьшается и дипольные моменты соответственно имеют следующие значения: $0,347 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$; $0,263 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$; $0,127 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

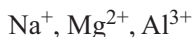
Дипольный момент представляет собой векторную величину, поскольку положительный заряд локализуется на одном его конце, а отрицательный — на другом. Направление диполя в молекуле принято условно обозначать стрелкой, острие которой направлено к отрицательному заряду: $+\rightarrow-$. Векторная природа электрических дипольных моментов принимается во внимание при вычислении полного дипольного момента молекулы. С каждой группой атомов можно связать направленный дипольный момент, который с хорошей степенью точности не зависит от остальной части молекулы. Результат векторного сложения дипольных моментов групп атомов дает полный дипольный момент молекулы.

В двухатомных молекулах понятия «полярность связи» и «полярность молекулы» совпадают, т.е. любая двухатомная молекула, содержащая ковалентную полярную связь, является полярной, а содержащая ковалентную неполярную связь – неполярной. В то же время полярность многоатомных молекул может значительно отличаться от полярности отдельных связей в ней. Она зависит от симметрии молекулы. В симметричных молекулах, например в линейных молекулах типа AB_2 (CO_2 , CS_2) и в тетраэдрических молекулах типа AB_4 (CH_4 , CCl_4), в соответствии с правилом сложения векторов суммарный дипольный момент равен нулю. Например, сложение равных по величине и противоположно направленных дипольных моментов связей $C - O$ в молекуле CO_2 приводит к нулевому дипольному моменту молекулы:



Наоборот, дипольный момент молекулы SO_2 , имеющей угловое строение, равен 1,79 D.

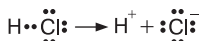
Для характеристики реакционной способности молекулы важно не только исходное распределение в ней электронной плотности, но и легкость ее смещения, т.е. поляризуемость связи. *Поляризуемость* – это способность заряженных частиц смещаться относительно друг друга под действием магнитного или электрического поля. В качестве поляризующих источников могут выступать также заряженные частицы, в основном катионы. При этом поляризующие действия катионов тем сильнее, чем меньше их радиус и больше заряд. Таким образом, в ряду



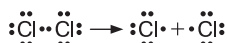
слева направо поляризующее действие увеличивается. В то же время анионы обладают незначительным поляризующим действием.

В ряду однотипных соединений поляризуемость связи облегчается с уменьшением плотности связывающего электронного облака, т.е. с увеличением размеров атомов и уменьшением их электроотрицательности. В связи с этим, например, в соединениях $HCl - HBr - HI$ поляризуемость связи растет.

При очень сильной поляризации связи может произойти ее разрыв с переходом связующей электронной пары к одному из атомов с образованием отрицательного и положительного ионов. Например:



Такой разрыв связи называется *гетеролитическим*. Для неполярных связей более характерен *гомолитический* разрыв, т.е. когда связующая электронная пара делится и каждый атом получает по электрону:



Таким образом, ковалентная связь может разрываться не только симметрично (гомолитически), но и асимметрично (гетеролитически).

Направленность и насыщаемость. Ковалентная связь характеризуется *направленностью* и *насыщаемостью*.

Направленность обусловлена тем, что химическая связь возникает в том направлении, при котором достигается максимальное перекрывание АО, приводящее к минимуму полной энергии системы. Направление связи определяется формой связующих АО, способом их перекрывания и геометрическим расположением. Облака *s*-электронов имеют шаровую симметрию и, следовательно, лишены направленности, так как между атомами с валентными *s*-орбиталями может возникать одинаково прочная связь в любом направлении (см. рис. 2.3, а).

При взаимодействии атомов, один из которых имеет валентный *s*-электрон, а другой *p*-электрон, наибольшее перекрывание достигается по оси симметрии *p_x*-орбитали (см. рис. 2.3, б).

Угол, образованный между направлениями двух связей, носит название *валентного угла* (рис. 2.10). Изучением величин валентных углов и геометрии молекул занимается стереохимия.

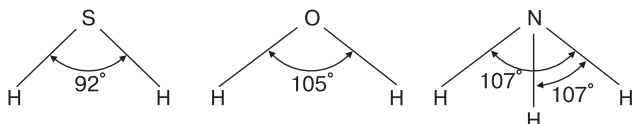
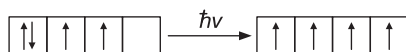


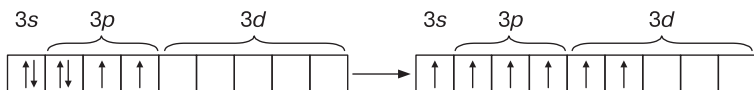
Рис. 2.10. Валентные углы у молекул H_2S , H_2O и NH_3

Способность данного элемента образовывать ограниченное число связей с другими элементами называется *насыщаемостью*. Например, для элементов второго периода макси-

мальная насыщаемость равна четырем ($1s + 3p = 4$). Например, при возбуждении атома углерода электрон с $2s$ -подуровня переходит на $2p$ -подуровень:



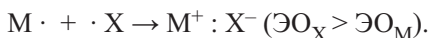
В результате образуются четыре наполовину заполненные валентные орбитали и атом углерода становится четырехвалентным, так как максимальная насыщаемость его равна четырем. Для атома элемента серы в третьем периоде максимальная насыщаемость равна шести, так как может образоваться шесть наполовину заполненных валентных орбиталей. В этом случае атом серы становится шестивалентным.



Элементы пятого и шестого периодов могут проявлять валентность, равную восьми.

2.6. Ионная связь

Ионная связь возникает в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Образование ионов происходит в том случае, когда электроотрицательность ЭО одного из атомов очень велика, а второй атом обладает очень низкой энергией ионизации (соответственно и малой ЭО). В таком случае электрон, первоначально принадлежавший атому с низкой ЭО, практически полностью переходит к атому с высокой ЭО:



Появление электрических зарядов на атомах означает возникновение ионов, электростатическое притяжение между которыми вносит существенный вклад в общую энергию связи. Когда этот вклад превышает остальные, говорят об образовании *ионной связи*. Если же электростатическое взаимодействие не является главным взаимодействием, то связь называется *ковалентной полярной*. Таким образом, ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной по-

лярной связи, при котором наблюдается почти полное смещение общей электронной пары в сторону наиболее электроотрицательного элемента.

Ионная связь характерна для солей (катион металла – анион кислотного остатка), оксидов активных металлов, гидроксидов металлов (катион металла – гидроксогруппа). Вещества с ионной связью имеют высокие температуры плавления и кипения, нелетучи, в расплавленном состоянии и в водных растворах диссоциируют на ионы, проводят электрический ток, в неполярных растворителях плохо растворимы.

В ионном соединении каждый ион как электрический заряд притягивает к себе независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов. Только взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона. Поэтому ионные связи принципиально отличаются от ковалентных: они ненасыщаемы и не направлены в пространстве.

В кристаллах хлорида натрия каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и, в свою очередь, каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ , расположенными по отношению к нему в вершинах октаэдра. В кристаллах хлорида цезия каждый ион цезия окружен восемью противоионами, занимающими по отношению к нему вершины куба.

Устойчивость системы ионов достигается в результате их определенной взаимной координации. *Координационное число иона*, показывающее, сколько ближайших соседей в его окружении, не зависит от его заряда, в чем и проявляется ненасыщаемость и ненаправленность ионных связей. Координационное число иона определяется отношением размеров ионов разного заряда.

В ионном соединении, находящемся в конденсированном состоянии (жидком или твердом), не существует отдельных молекул, так как все ионы в нем связаны между собой силами электростатического притяжения. Химическая формула такого вещества, например хлорида натрия, находящегося в кристаллическом состоянии, должна записываться как $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_n$, где n – очень большое число, показывающее количество всех ионов в отдельном кристалле этой соли и меняющееся в зависимости от его размеров. Поэтому запись типа NaCl относится не к молекуле, а к простейшей формульной единице, реально не существующей. Например, формульная единица для оксида

натрия – Na_2O . Она отвечает *простейшей формуле* этого вещества и показывает, что на один атом кислорода приходится два атома натрия. Формульная единица другого ионного соединения хлорида цезия – CsCl . Для соединения, относящегося к классу оснований – гидроксида калия, формульная единица – KOH . Понятие «относительная формульная масса» используется для ионных веществ и выступает как аналог термина «относительная молекулярная масса», используемого для веществ молекулярного типа.

Таким образом, ионные соединения имеют в твердом состоянии немолекулярную структуру: молекула NaCl , например, существует только в газообразном состоянии.

Четкой границы между ионной и ковалентной полярной связями нет. Например, не существует идеальной («стопроцентной») ионной связи даже в галогенидах щелочных металлов, образующихся из атомов, сильно отличающихся по ЭО. Принято, что если разница между значениями ЭО двух связанных атомов ($\Delta\text{ЭО}$) больше 2,0, то связь может считаться ионной; при разности 0,4–2,0 возникает ковалентная связь с частично ионным характером, и при разности меньше 0,4 связь считается практически чисто ковалентной.

2.7. Металлическая связь

Большинство элементов Периодической системы относится к металлам. Для металлов характерны низкая электроотрицательность, т.е. низкие значения энергии ионизации и сродства к электрону. Металлы обладают рядом специфических свойств: характерным металлическим блеском, высокой электропроводностью, уменьшающейся с повышением температуры, высокой теплопроводностью и пластичностью. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – *металлической*.

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число валентных электронов, сравнительно слабо связанных с ядром атома, а также избыток незаполненных энергетически близких валентных орбиталей. Так, валентный электрон $3s^1$ атома натрия может занимать одну из девяти свободных орбиталей – $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). При сближении множества атомов в результате образо-

вания кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно движутся, перемещаясь с одной орбитали на другую, осуществляя связь между атомами.

В узлах кристаллических решеток металлов располагаются положительно заряженные ионы металла и нейтральные атомы, а между ними свободно перемещаются валентные электроны, отрывающиеся от нейтральных атомов. Эти электроны перемещаются по всему объему металла и переходят от одного атома к другому, связывая их между собой. Таким образом, образуется металлическая связь, проявляющаяся за счет обобществления внешних электронов.

На каждый отдельный электрон действует поле, создаваемое большим количеством ионов и других электронов. Поэтому с достаточной степенью осторожности можно рассматривать электроны в металле как свободные, образующие некоторый «электронный газ». Это значит, что в куске металла всегда содержится большое число электронов, практически свободно перемещающихся по кристаллической решетке металла. Электроны электростатически притягивают катионы, обеспечивая стабильность решетки. Свободная миграция электронов по объему кристалла и определяет особые физические свойства металлов. Нельзя говорить о направленности металлической связи в отличие от ковалентных связей, имеющих строгую направленность. Именно этим и объясняется, например, пластичность металлов, т.е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связи. Металлическая связь характерна для металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии. Это свойство агрегатов атомов, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Однако в парообразном состоянии атомы металлов, как и всех веществ, связаны между собой ковалентной связью. Пары металлов состоят из отдельных двухатомных молекул (Na_2 , K_2 и т.д.).

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку в их основе лежит обобщение валентных электронов. Однако электроны, которые осуществляют ковалентную связь, находятся вблизи соединенных атомов и прочно с ними связаны. Электроны же, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам.

2.8. Водородная связь

Водородная связь – это специфическая химическая связь, гораздо более слабая, чем ионная или ковалентная. Водородную связь относят к числу слабых химических взаимодействий. Энергия водородной связи обычно лежит в пределах от 10 до 30 кДж/моль. Энергии химических связей (ковалентных и ионных), как правило, заметно превышают 150 кДж/моль, достигая, например, для молекул N_2 и CO величин 900 кДж/моль и более.

Водородная связь возникает между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом сильно электроотрицательного элемента, и другим атомом того же или другого электроотрицательного элемента:



где X, Y – атомы электроотрицательных элементов фтора, кислорода, азота.

Подобно ковалентной связи водородная связь обладает направленностью и насыщенностью. Ковалентный характер водородной связи согласуется с наличием донорно-акцепторного взаимодействия между атомом водорода (акцептор) и электроотрицательным атомом (донор электронной пары), которому способствует существующее разделение зарядов.

Водородная связь наиболее характерна для соединений водорода с фтором, кислородом, азотом и в меньшей степени с хлором и серой. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

В молекуле воды атомы водорода с кислородом связаны ковалентной полярной связью. При ее образовании связующая электронная пара сильно смещается к атому кислорода, который характеризуется высокой ЭО. В результате образования такой ковалентной полярной связи атом кислорода приобретает небольшой отрицательный заряд δ^- , а каждый атом водорода – небольшой положительный заряд δ^+ . Этот положительно заряженный атом водорода притягивается к неподеленной паре электронов на атоме кислорода соседней молекулы воды (рис. 2.11). Возникающая сила притяжения между атомом водорода и электроотрицательным атомом называется *водородной связью*.

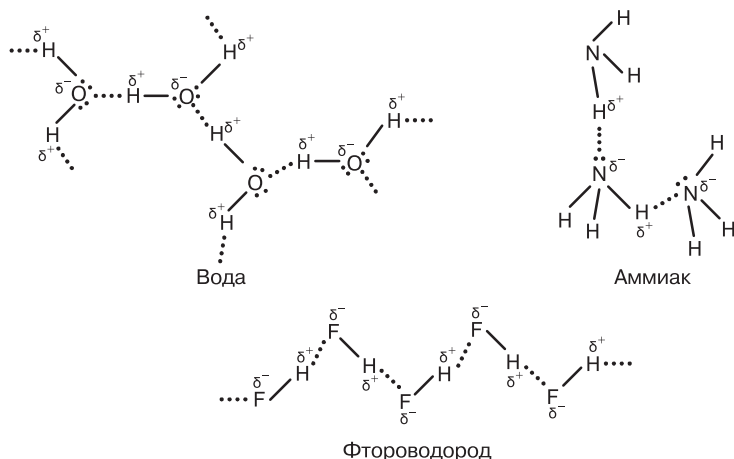


Рис. 2.11. Межмолекулярная водородная связь

Взаимодействие между молекулами воды оказывается настолько значительным, что даже в газообразном состоянии наряду с отдельными молекулами H_2O присутствуют их димеры $(\text{H}_2\text{O})_2$ и тримеры $(\text{H}_2\text{O})_3$. В жидком состоянии молекулы воды образуют ассоциаты состава $(\text{H}_2\text{O})_n$. Высокая температура кипения воды обусловлена необходимостью затраты дополнительной энергии для разрушения ассоциатов перед переводом молекул H_2O в газообразное состояние. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода кипела бы при $t = -80^\circ\text{C}$.

В жидком состоянии ассоциированы также молекулы фтороводорода и аммиака (см. рис. 2.11). Благодаря водородным связям фтороводородная кислота в отличие от ее аналогов HCl , HBr , HI способна образовывать соли типа NaHF_2 , KHF_2 , в которых имеется ион FHF^- .

Водородные связи между молекулами, представленными на рис. 2.11, являются примерами *межмолекулярных* водородных связей. Однако водородная связь может осуществляться и внутри одной молекулы (рис. 2.12). Такая связь называется *внутримолекулярной* водородной связью.

Водородная связь часто образуется между молекулами органических соединений, содержащих полярные группы — OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$. Особенно заметно она проявляется в ряду спиртов и карбоновых кислот. Многочисленные водородные связи содержат основные вещества биологического происхождения: белки и нуклеиновые кислоты.

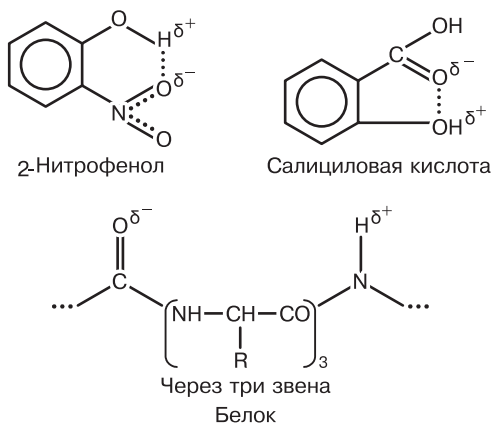


Рис. 2.12. Внутримолекулярная водородная связь

Несколько водородных связей, действующих кооперативно, играют исключительную роль в стабилизации биополимеров (нуклеиновых кислот, белков). Водородные связи позволяют полимерным цепям соединяться в специфические трехмерные структуры, приобретающие при этом функциональную биологическую активность. Данные структуры, с одной стороны, достаточно прочны (за счет образования большого числа водородных связей), а с другой – достаточно чутко реагируют на изменение внешних условий именно из-за того, что эти взаимодействия являются слабыми. Разрыв таких связей лишает белки или нуклеиновые кислоты их биологических функций. Поэтому водородные связи играют исключительно важную роль в биологических процессах на молекулярном уровне.

2.9. Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярное взаимодействие отличается от химического тем, что оно проявляется на значительно больших расстояниях и характеризуется отсутствием насыщенности и специфичности, а также небольшими энергиями. Действие именно этих сил проявляется при расширении газов, конденсации, адсорбции, растворении и других процессах. Данные силы представляют собой взаимодействия нескольких типов, но их объединяют под общим названием *ван-дер-ваальсовы силы* в честь голландского физика Я.Д. Ван-дер-Ваальса, впервые постулировавшего существование сил притяжения, действующих между атомами и молекулами.

Как и силы связи между атомами, ван-дер-ваальсовы силы имеют электрическую природу. Они обусловлены полярностью и поляризуемостью молекул. Различают три типа межмолекулярного взаимодействия.

К первому типу относится *ориентационное взаимодействие* двух полярных молекул. При сближении полярные молекулы ориентируются относительно друг друга противоположно заряженными концами диполей (рис. 2.13.). Возможно как осевое расположение диполей (см. рис. 2.13, а), так и их боковое притяжение (см. рис. 2.13, б). Притяжение диполь – диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает энергию теплового движения молекул ($RT = 2,5$ кДж/моль при комнатной температуре, где RT – величина, которая определяет энергию теплового движения молекул), обычно это имеет место в твердых и жидких веществах.

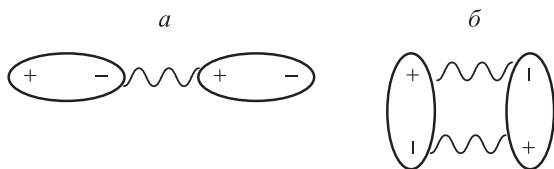


Рис. 2.13. Схема ориентационного взаимодействия двух полярных молекул с осевым (а) и боковым (б) притяжением диполей

При повышении температуры, а также в газовой фазе начинает преобладать энергия теплового движения и взаимодействие диполь – диполь не происходит.

Второй тип – индукционное взаимодействие между полярной и неполярной молекулами: первая деформирует электронное облако второй. В результате у неполярной молекулы возникает временный электрический момент диполя, а затем обе молекулы взаимодействуют как диполи (рис. 2.14, а). Этот вид

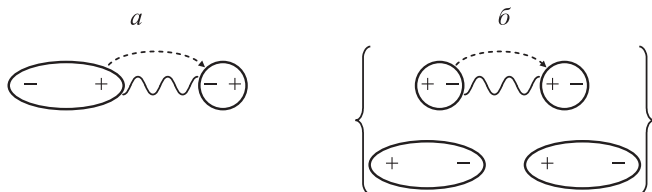


Рис. 2.14. Схемы взаимодействия «постоянный диполь – наведенный диполь» (а) и «мгновенный диполь – наведенный диполь» (б)

взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Третий тип – дисперсионное взаимодействие между двумя неполярными молекулами. Неполярные молекулы удерживаются в узлах кристаллической решетки за счет образования в них мгновенных и наведенных диполей. При движении электронов в поле ядер, даже в неполярных частицах, возникают ситуации, когда электронная плотность концентрируется в одном из участков данной частицы в большей степени, чем в другом. Такое состояние в молекуле наблюдается очень короткое время, поэтому данный диполь носит название *мгновенного*. Однако вышеупомянутого времени достаточно для того, чтобы индуцировать диполи на другой молекуле (рис. 2.14, б). Таким образом, если система представляет собой совокупность частиц, то естественно, что в соседних частицах расположение полюсов в мгновенных диполях будет не случайным, как в отдельных частицах, а закономерным: соседние полюса мгновенных диполей будут обязательно противоположными, т.е. мгновенные диполи будут возникать синхронно во всех частицах системы. Взаимодействие между полюсами мгновенных диполей называется *дисперсионным*. Силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются самыми слабыми из всех сил межмолекулярного притяжения. Именно дисперсионное взаимодействие обуславливает сжижение и кристаллизацию веществ, состоящих из неполярных и с трудом поляризующихся молекул (N_2 , H_2 и др.) или из отдельных атомов инертных газов.

Энергия связи межмолекулярного взаимодействия на 2–3 порядка меньше (она редко превышает 4–5 кДж/моль), чем энергия ковалентной связи. Межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль в стабилизации белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот.

2.10. Метод молекулярных орбиталей

Метод валентных связей относительно прост и нагляден и позволяет предсказывать свойства многих молекул (пространственную конфигурацию, полярность, энергию и длину связей). Однако свойства некоторых молекул и ионов МВС объяснить не в состоянии. Согласно МВС, условием образования химической связи является образование электронных пар, но

существуют свободные радикалы, молекулярные ионы (H_2^+ , He_2^+ , O_2^-), которые имеют неспаренные электроны. Согласно МВС, молекула O_2 не имеет неспаренных электронов, но в то же время молекула O_2 парамагнитна, а значит, имеет неспаренные электроны и втягивается в магнитное поле.

Более общим является метод молекулярных орбиталей (ММО), который позволяет объяснить ряд явлений и фактов, непонятных с точки зрения МВС. При образовании молекулы электронные облака атомов перекрываются, АО «перемешиваются», и из них получаются новые, молекулярные орбитали (МО). Наиболее широко в ММО используется линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО).

Когда молекула образуется из двух одинаковых атомов при перекрывании двух атомных s -орбиталей, возникают две молекулярные орбитали: связывающая σ и разрыхляющая σ^* (рис. 2.15).

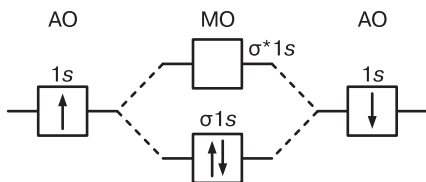


Рис. 2.15. Энергетическая диаграмма образования молекулы водорода H_2 по методу МО

Переход электронов с АО на связывающую МО сопровождается уменьшением запаса энергии системы, а переход электронов на разрыхляющую МО увеличивает запас энергии. Наличие электрона на связывающей орбитали приводит к упрочнению химической связи, а на разрыхляющей – к ослаблению ее вплоть до полного разрыва. На связывающей орбитали электронная плотность сосредоточена между атомами, на разрыхляющей – за атомами. Перекрываются s -орбитали всегда по линии, соединяющей ядра атомов. Возникающие при этом МО обозначают буквой σ , а соответствующую химическую связь называют σ -связью.

Согласно ММО, в образовании молекулы участвуют не только валентные электроны, а происходит обобществление всех электронов. Электроны вращаются по многоцентровым МО сложных молекул. Они заполняют МО, как и АО, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип запрета Паули и правило Гунда.

$\sigma_{\text{раз}}$	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{св.}}$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
n	1/2	1	1/2	0

В методе МО вместо кратности связи вводится понятие *порядок связи* n , который равен половине разности электронов на связывающих $N_{\text{св}}$ и разрыхляющих $N_{\text{раз}}$ МО.

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{раз}}}{2}.$$

Рис. 2.16. Энергетические диаграммы молекул и молекулярных ионов

Если число $N_{\text{св}} = N_{\text{р}}$, то $n = 0$ и молекула не образуется. С увеличением n в однотипных молекулах рас-

тет энергия связи. В отличие от МВС в ММО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой электронов, но и одним электроном, и соответственно порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом: $n = 1/2, 1, 3/2, 2 \dots$.

Ниже приводятся энергетические диаграммы образования некоторых простейших молекул и молекулярных ионов (рис. 2.16).

С позиций ММО можно объяснить существование довольно прочного молекулярного иона He_2^+ и невозможность существования двухатомной молекулы He_2 . В первом случае из трех имеющихся в этой системе $1s$ -электронов два поступают на связывающую МО $\sigma_{\text{св}}$, а третий (размещение которого на данной орбитали, согласно принципу Паули, невозможно) – на разрыхляющую орбиталь $\sigma_{\text{раз}}$. Поэтому возникает химическая связь с кратностью $1/2$. Во втором случае из четырех электронов в системе $\text{He} - \text{He}$ два поступают на связывающую МО, а два – на разрыхляющую, и в данном случае химическая связь не образуются.

Основные вопросы темы

1. Химическая связь. Механизм образования ковалентной химической связи. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между их ядрами. Энергия и длина связи.

2. Метод валентных связей. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной химической связи. Насыщаемость ковалентной связи. Валентность и максимальная ковалентность атомов.

3. Направленность ковалентной химической связи. Геометрия молекул. Понятие о гибридизации АО.

4. Полярность и поляризуемость ковалентной химической связи. Дипольные моменты и полярность молекул.

5. Природа и механизм образования ионной связи. Сходство и различие с ковалентной полярной связью. Координационное число ионов.

6. Природа и механизм образования металлической связи.

7. Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь. Механизм образования. Роль водородных связей в биологических процессах.

8. Типы и особенности межмолекулярного взаимодействия.

9. Понятие о ММО. Энергетические схемы образования простейших молекул и молекулярных ионов первого периода Периодической системы.

Тестовый самоконтроль

1. Какие из приведенных утверждений неверны?

а) энергия молекулы меньше суммы энергий составляющих ее атомов;

б) разрыв химической связи сопровождается выделением энергии;

в) при образовании общей пары электронов они должны иметь одинаковые спины;

г) образование молекулы водорода является эндотермическим процессом.

2. Укажите формулы веществ, в которых одновременно присутствуют и ковалентные, и ионные связи:

а) CaCl_2 ; б) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; в) H_2SO_4 ; г) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

3. Как изменяется температура плавления в ряду галогенидов калия $\text{KF} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KI}$:

а) уменьшается; в) практически не изменяется;

б) возрастает; г) изменяется немонотонно.

4. Длина связи возрастает слева направо в ряду молекул:

а) F_2 , Cl_2 , ICl , BrCl , I_2 ; в) F_2 , BrCl , Cl_2 , I_2 , ICl ;

б) F_2 , Cl_2 , BrCl , ICl , I_2 ; г) F_2 , Cl_2 , BrCl , I_2 , ICl .

5. Между молекулами HF образуется связь:

а) водородная; в) ионная;

б) ковалентная неполярная; г) ковалентная полярная.

6. Две пары неподеленных валентных электронов содержит молекула:

- а) H_2O ; б) NH_3 ; в) CH_4 ; г) H_2 .

7. По донорно-акцепторному механизму кислород образует связи в:

- а) CO ; б) CO_2 ; в) H_3O^+ ; г) H_2O .

8. Укажите число связей в ионе гидроксония:

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 1.

9. Формулы молекул, в которых одна связь ковалентная неполярная, а две – ковалентные полярные, – это:

- а) H_2O_2 ; б) H_2O ; в) NH_3 ; г) C_2H_2 .

10. Все связи σ -типа в молекулах:

- а) NH_3 ; б) SO_2 ; в) N_2 ; г) CH_4 .

11. Максимальное число ковалентных связей, которые может образовать атом углерода, равно:

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

12. Как изменяется полярность и прочность связи в ряду молекул $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HI}$?

- а) как полярность, так и прочность связи растут;
б) полярность связи растет, а прочность уменьшается;
в) как полярность, так и прочность связи уменьшаются;
г) полярность связи уменьшается, а ее прочность растет.

13. На каких орбиталях могут находиться валентные электроны атома хлора?

- а) $2s$; б) $3s$; в) $3p$; г) $3d$.

14. Охарактеризуйте строение иона аммония и химические связи в нем:

- а) валентность атома азота равна IV;
б) степень окисления атома азота равна -3 ;
в) всего в ионе 11 электронов;
г) все связи ковалентные полярные.

15. В каких парах атомов при образовании молекул могут возникнуть кратные связи?

- а) N и H; б) O и O; в) N и N; г) S и O.

16. Могут ли кратные связи образоваться при перекрывании только s-орбиталей?

- а) могут, только у металлов;
- б) могут, только у неметаллов;
- в) не могут.

17. При образовании ковалентной химической связи между двумя атомами ее полярность определяется:

- а) ЭО атомов;
- б) относительными размерами атомов;
- в) валентностями атомов;
- г) степенями окисления атомов.

18. Какие из приведенных утверждений верны?

- а) при образовании ковалентной связи по обменному механизму энергия поглощается;
- б) для перевода электронов с уровня 3s на 3p необходима дополнительная энергия;
- в) атом фтора может проявлять валентность, равную двум;
- г) распаривание электронов возможно только между разными энергетическими уровнями.

19. Для каких соединений можно говорить о валентности входящих в их состав атомов?

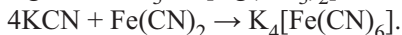
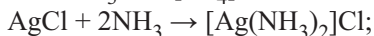
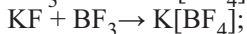
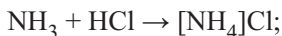
- а) NaCl; б) HCl; в) SO₂; г) H₂SO₄.

20. Как зависит сила межмолекулярного взаимодействия от массы молекул?

- а) с ростом массы увеличивается;
- б) с ростом массы уменьшается;
- в) не изменяется при изменении массы.

ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Обычные химические соединения построены согласно правилам валентности: NH₃, H₂O, HCl, HF, AgCl, BF₃ и др. Эти соединения относительно простые. Взаимодействие их между собой приводит к образованию других, более сложных соединений:

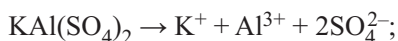


Подобные сложные соединения получили название *комплексные (координационные) соединения*.

Во всех приведенных соединениях у атомов азота, бора, серебра, железа число ковалентных связей превышает степень окисления перечисленных атомов в исходных простых соединениях. Это обстоятельство является одним из признаков большинства комплексных соединений.

Дать точное определение, что же такое комплексное соединение, довольно трудно из-за особенностей его строения, взаимного расположения всех частиц, входящих в его состав. Поэтому четкого общепринятого определения комплексных соединений в настоящее время не существует. Строение и свойства комплексных соединений объясняются координационной теорией, основы которой были заложены швейцарским химиком А. Вернером в 1893 г. За создание координационной теории комплексных соединений ученый в 1913 г. был удостоен Нобелевской премии. С точки зрения координационной теории *комплексными соединениями называются такие соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные ионы или нейтральные комплексы, способные к самостоятельному существованию как в растворах, так и в расплавах*. Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название *реакций комплексобразования*.

От комплексных соединений следует отличать двойные соли, которые в водном растворе диссоциируют на все виды ионов, входящих в их состав. Например:



Каждый из этих ионов можно легко обнаружить. Кроме того, образование двойных солей не ведет к существенным изменениям свойств исходных соединений, из которых они образованы. Наоборот, образование комплексных соединений способствует появлению новых свойств, существенно отличающихся от свойств исходных соединений.

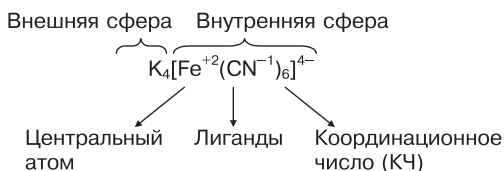
Однако отнесение соединений к двойным солям или к комплексным соединениям условно и может быть сделано однозначно лишь в предельных случаях, например для $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

3.1. Структура комплексных соединений

В структуре комплексных соединений различают внутреннюю координационную и внешнюю сферы.

Внутренняя координационная сфера (комплекс) представляет собой совокупность центрального атома (комплексобразователя) и лигандов (молекул или ионов). Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и лигандов. Внутреннюю сферу, или комплекс, заключают в скобки.

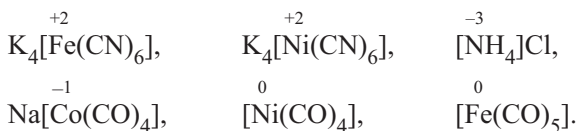
В качестве примера рассмотрим составные части следующего комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$:



Атомы лигандов, с помощью которых осуществляется связь с центральным атомом, называются *донорными*. Наиболее часто используют лиганды с донорными атомами кислорода, азота и серы. Число связей, образованных центральным атомом (комплексобразователем) с лигандами, называется *координационным числом*.

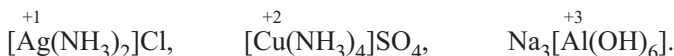
Внешняя сфера – совокупность всех ионов, непосредственно не связанных с центральным атомом и находящихся за пределами внутренней координационной сферы. Заряд внутренней сферы компенсируется ионами противоположного знака внешней сферы. Обычно внешнюю сферу составляют простые одноатомные или многоатомные ионы.

В состав внутренней сферы в качестве центрального атома может входить любой элемент Периодической системы элементов. Наиболее сильно комплексообразующая способность выражена у *d*- и *f*-элементов, слабее – у *p*-элементов; *s*-элементы в роли центрального атома выступают редко. Центральный атом имеет любую степень окисления:



В качестве центрального атома могут выступать и положительные ионы неметаллов. Например, Si^{+4} в соединении $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ или P^{+5} в соединении $\text{K}[\text{PF}_6]$.

Значение КЧ центрального атома зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий, при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и выше. Наиболее распространенными КЧ являются 4 и 6. Чаще всего его значение в 2 раза больше степени окисления центрального атома:



Отношение заряда центрального атома Z к его ионному радиусу r характеризует поляризующее действие иона центрального атома и называется *ионным потенциалом* φ :

$$\varphi = \frac{Z}{r}.$$

Чем больше значение заряда центрального атома и чем меньше его радиус, тем более прочные комплексы он образует. Большое значение ионного потенциала имеют высокозарядные центральные атомы с малым радиусом. Этому условию в значительной степени удовлетворяют атомы большинства d - и f -элементов.

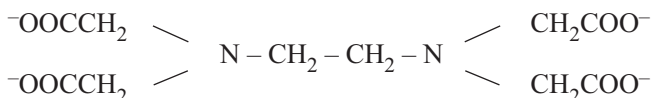
В качестве лигандов выступают ионы и нейтральные молекулы. Число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом, называется *дентатностью* лиганда. В зависимости от числа донорных атомов различают лиганды с разной дентатностью.

Если лиганд образует одну координационную связь с центральным атомом, то это *монодентатный* лиганд. Число монодентатных лигандов во внутренней сфере равно КЧ центрального атома. Монодентатные лиганды содержат один донорный атом: H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- .

Бидентатные лиганды содержат два донорных атома и образуют две координационные связи с центральным атомом. Это анионы SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , молекулы – этилендиамин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), аминокислота ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Существуют и *полидентатные* лиганды, которые содержат больше двух донорных атомов. К ним относится гексадентатный лиганд – этилендиаминтетраацетат-ион этилендиаминте-

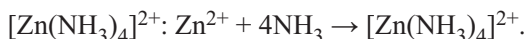
трауксусной кислоты (ЭДТА). Он образует комплексы со многими металлами за счет атома кислорода каждой из четырех карбоксильных групп и за счет обоих атомов азота:



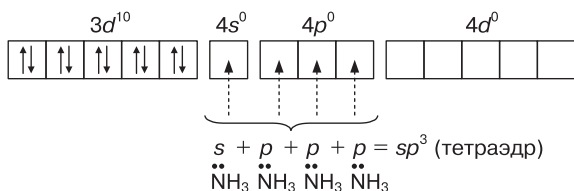
В случаях полидентатных лигандов КЧ определяется по количеству химических связей между лигандами и центральным атомом или равно произведению числа таких лигандов на их дентатность.

3.2. Природа химической связи в комплексных соединениях

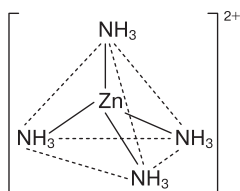
Согласно методу валентных связей, между центральным атомом и лигандами возникают ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Лиганды – доноры электронных пар, центральный атом – акцептор. Центральный атом принимает на свободные валентные орбитали неподеленные пары электронов лиганда. Рассмотрим образование комплексного иона:



Катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает центральный атом цинка. Электронная оболочка иона цинка имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



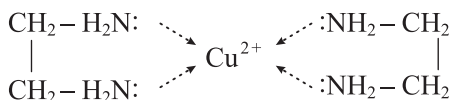
Вакантные 4s- и 4p-орбитали атома цинка образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподеленную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподеленные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями атома цинка, образуя комплексный катион тетраамминцинка – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Внутренняя координационная сфера связана с внешней сферой ионной связью.

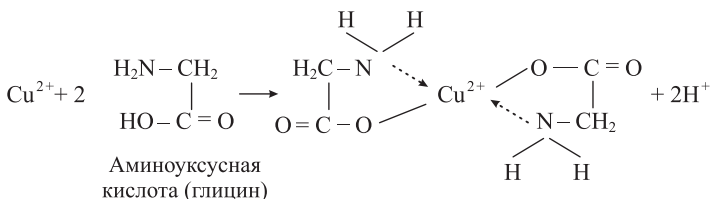
3.3. Хелатные комплексы

Комплексы с полидентатными лигандами содержат циклы, которые включают центральный атом. Такие комплексы называются *хелатными*. Название происходит от греч. *chelate* – клешня. В хелатных комплексах лиганд образует с центральным атомом (комплекссообразователем) один или несколько циклов и центральный атом захватывается подобно клешням рака, благодаря чему такие соединения характеризуются большой прочностью. Примером данного комплекса может служить этилендиаминовый комплекс меди (II):



или оксалатный комплекс железа (III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

К группе хелатов относятся и *внутрикомплексные* соединения, у которых центральный атом связан с лигандами ковалентной связью по обменному и донорно-акцепторному механизмам. Образование внутрикомплексного соединения сопровождается вытеснением из кислотных функциональных групп одного или нескольких протонов ионом металла:



Внутрикомплексными соединениями являются гемоглобин, хлорофилл, витамин В₁₂, многие ферменты и другие биологически важные соединения.

3.4. Классификация и номенклатура комплексных соединений

Классификация комплексных соединений – сложная и до конца не решенная проблема. Многообразие комплексных соединений позволяет предложить любую их классификацию, основанную на различных принципах. Например, существуют комплексные кислоты, основания, соли; катионные, анионные и нейтральные комплексы. Комплексы классифицируют также по числу координационных центров (полиядерные комплексы), по присутствию полидентатных циклических лигандов (макроциклические комплексы) или выделяют особый класс комплексных соединений (металлоцены), в которых лигандами являются циклические ненасыщенные частицы: бензол С₆Н₆, цикlopентадиенил-ион С₅Н₅⁺ и др. Рассмотрим наиболее подробно некоторые типы классификации комплексных соединений.

I. По принадлежности к определенному классу соединений выделяют:

комплексные кислоты: $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$;

комплексные основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{En})_3](\text{OH})_3$;

комплексные соли: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

II. По заряду внутренней сферы выделяют следующие комплексы:

катионные: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ – хлорид диамминсеребра (I);

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ – сульфат тетраамминмеди (II);

анионные: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – гексацианоферрат (II) калия;

$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ – трихлороамминплатинат (II) калия;

нейтральные: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$ – трихлоротриамминкобальт;

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ – пентакарбонилжелезо.

Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы и являются неэлектролитами. Существуют также координационные соединения, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат (III) гексааммин кобальта (III) (полиядерный комплекс). К макроциклическим комплексам относятся хлорофилл, гемоглобин.

III. Комплексные соединения классифицируют также и по природе лигандов:

ацидокомплексы – в качестве лигандов выступают кислотные остатки:

Cl^- (хлоро), CN^- (циано), SCN^- (тиоциано), NO_2^- (нитро), SO_4^{2-} (сульфато), и т.д.: $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;

аминокомплексы (аммиакаты) – в качестве лигандов выступают молекулы аммиака: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$;

аквакомплексы – в качестве лигандов выступают молекулы воды: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;

гидроксокомплексы – в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы OH^- : $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;

карбонильные комплексы – в карбонильных комплексах СО-лиганды ковалентно связаны через атом углерода с металлом в нулевой степени окисления: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

Название комплексного соединения начинают с аниона. В случае *катионного комплекса* называют анион внешней сферы отдельно, затем в одно слово дают название комплексного катиона: число лигандов указывают греческими числительными, название лигандов анионов – с окончанием «о», название нейтральных лигандов (NH_3 – аммин; H_2O – аква), название центрального атома – по-русски в родительном падеже, в скобках указывают степень окисления центрального атома. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV).

В случае *анионного комплекса* называют одним словом комплексный анион: число лигандов указывают греческими числительными, название лиганда, латинское название центрального атома с окончанием – «*ат*», степень окисления центрального атома и затем называют катионы внешней сферы. Например, $\text{K}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ – тетрацианоdiamминферрат (III) калия.

Название *нейтрального комплекса* одним словом приводят в такой последовательности: число лигандов, название лигандов, русское название центрального атома в именительном падеже. Степень окисления центрального атома не указывается, так как она однозначно определяется исходя из электронейтральности комплекса. Например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – трифторотриаквахром.

Для элементов с постоянной степенью окисления (Al, Zn, Mg и др.) в комплексных соединениях степень окисления также не указывается.

Если в названии лиганда уже имеется числовая приставка, например этилендиамин, **триметиламин** и другие, то перед названиями таких лигандов используют умножающие приставки *бис-* вместо *ди-*, *трис-* вместо *три-*, *тетракис-* вместо *тетра-* и т.д. Например, $[\text{Fe}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$ – хлорид трис (этилендиамин) железа (III). Для комплексных кислот характерным окончанием является «овая». Например, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ – гексацианоплатиновая (IV) кислота, или гексацианоплатинат (IV) водорода.

3.5. Диссоциация комплексных соединений в растворах

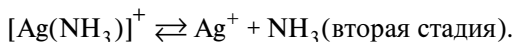
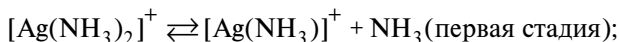
Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости. Частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом электростатическими силами и легко распадаются в водном растворе. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и распадаются в небольшой степени. Поэтому диссоциация комплексных соединений протекает в две стадии.

На *первой стадии* диссоциация идет по типу диссоциации сильных электролитов и называется *первичной*:



На *второй стадии* диссоциация идет по типу слабых электролитов:

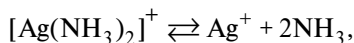
ступенчато, обратимо, частично и называется *вторичной*. Поскольку в растворе при этом устанавливается динамическое равновесие, каждой стадии вторичной диссоциации соответствует своя константа химического равновесия. Она называется *константой нестойкости* $K_{\text{нест}}$ комплексного иона на данной стадии:



$$\text{Для первой стадии } K_{\text{Iнест}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$\text{Для второй стадии } K_{\text{2нест}} = \frac{[[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]}$$

Константа нестойкости $K_{1\text{нест}}$ и $K_{2\text{нест}}$ мало отличаются между собой, поэтому часто используют общую константу нестойкости комплексного иона $K_{\text{нест}}$. Она является константой равновесия суммарного процесса вторичной диссоциации:



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

Константа нестойкости характеризует устойчивость и прочность внутренней сферы комплексного соединения. Чем меньше $K_{\text{нест}}$, тем меньше концентрация продуктов распада комплекса и тем более прочный и устойчивый комплекс.

Для характеристики устойчивости комплексных соединений можно пользоваться величиной, обратной константе нестойкости, называемой *константой устойчивости*:

$$K_{\text{уст}} : K_{\text{нест}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}.$$

Чем больше $K_{\text{уст}}$, тем устойчивее и прочнее комплекс. Для каждого комплексного иона при данной температуре $K_{\text{нест}}$ и $K_{\text{уст}}$ – постоянные величины. Число стадий диссоциации комплексного иона совпадает с числом лигандов во внутренней сфере, определяющимся в каждом конкретном случае КЧ.

3.6. Изомерия комплексных соединений

Координационная изомерия. Этот тип изомерии характерен для комплексных соединений, в которых и катион, и анион представляют собой комплексные частицы с разными центральными атомами. У изомеров этого типа наблюдается разное положение центральных атомов в катионе или анионе. Например, изомерами являются гексацианохромат (III) гексаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и гексацианокобальтата (III) гексааммин хрома (III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

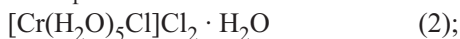
Ионная изомерия. Причиной изомерии является нахождение анионных лигандов как во внутренней, так и во внешней координационных сферах. Например, бромид сульфатопентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ и сульфат бромопентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$. Эти изомеры различа-

ются спектральными характеристиками и качественными реакциями. С помощью качественных реакций в растворе у первого комплекса обнаруживаются бромид-ионы, а у второго – сульфат-ионы.

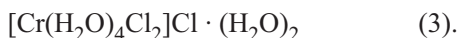
Гидратная изомерия. Различное положение молекул воды и лигандов во внутренней и внешней координационных сферах характеризует гидратную изомерию. Типичным примером является гексагидрат хлорида хрома (III) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, существующий в трех различных формах:



Сине-фиолетовый



Светло-зеленый



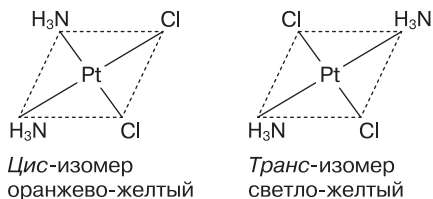
Темно-зеленый

Все три вещества различаются числом молекул воды и хлорид-ионов как во внутренней координационной сфере, так и во внешней. Они также различаются спектральными характеристиками и цветом. При действии нитрата серебра на свежеприготовленные растворы этих соединений осаждаются соответственно все имеющиеся в комплексном соединении хлорид-ионы (1), 2/3 содержащихся хлорид-ионов (2) или, наконец, лишь 1/3 содержащихся хлорид-ионов (3).

Изомерия связей. Некоторые монодентатные лиганды имеют два донорных атома. Такие лиганды, способные с помощью разных атомов образовывать связи с центральным атомом, называются *амбидентатными*. К ним относятся, в частности, нитрит-ион, тиоцианат-ион, цианат-ион и многие другие. Так, координация лиганда NO_2^- возможна как через атом азота (нитрокомплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ желтого цвета), так и через атом кислорода (нитритокомплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ красного цвета). Координация лиганда SCN^- возможна как через атом азота, так и через атом серы, а координация лиганда CN^- возможна как через атом углерода, так и через атом азота.

Стереоизомерия. К ней относится *цис-транс*-изомерия, которая проявляется главным образом в плоскоквадратных комплексах. В этом случае комплекс содержит неодинаковые лиганды и может существовать в двух различных формах в зависимости от пространственного размещения лигандов во

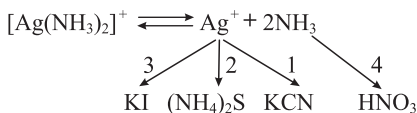
внутренней координационной сфере комплекса. В виде пары *цис-транс*-изомеров существует дихлородиамминплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:



К стереоизомерии относится и энантиомерия (ранее называли оптической изомерией). Энантиомерные комплексы могут существовать в двух формах, одна из которых является зеркальным отображением другой. Структуры обеих форм не могут быть совмещены друг с другом в результате простых поворотов.

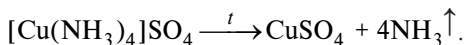
3.7. Разрушение комплексных соединений

При определенных условиях комплексные ионы в водных растворах могут разрушаться. Для разрушения комплексного иона достаточно сместить равновесие диссоциации внутренней сферы вправо. Этого можно достичь путем образования более прочного комплекса (1), труднорастворимого осадка, слабого электролита или газообразного продукта (2, 3). Например, равновесие диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ можно сместить вправо связыванием Ag^+ или NH_3 :

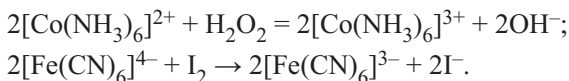


1. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3 \uparrow$
 $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 8,0 \cdot 10^{-22} < K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9,31 \cdot 10^{-8}.$
2. $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + 4\text{NH}_3 \uparrow.$
3. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{AgJ} \downarrow + 2\text{NH}_3 \uparrow.$
4. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+.$

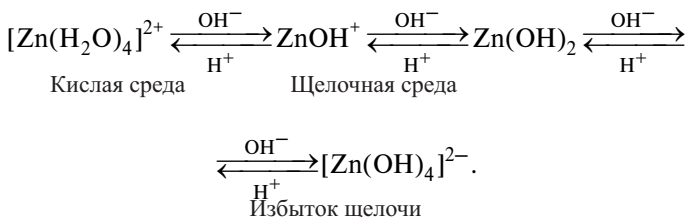
Разрушению комплексных соединений может способствовать нагревание:



Участие комплексных ионов в окислительно-восстановительных процессах приводит к появлению новых комплексных ионов:



Изменение рН растворов комплексных соединений влияет на устойчивость последних. Например, если к раствору соли цинка, в котором присутствуют гидратированные ионы цинка, постепенно добавлять щелочь, то сначала возможно образование основных солей, затем гидроксида цинка, а при избытке щелочи происходит образование растворимого цинката:

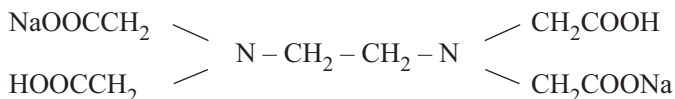


Добавление к полученному комплексному иону $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ кислоты приводит к протеканию процессов, указанных в схеме, в обратной последовательности и в итоге к образованию аквакомплекса.

3.8. Применение комплексных соединений в медицине

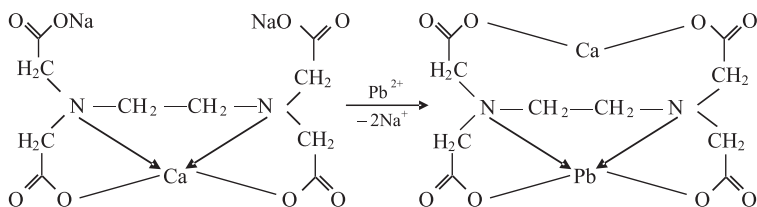
В организме человека непрерывно происходит образование и разрушение биоккомплексов из катионов биометаллов (железа, меди, цинка, кобальта) и биолигандов (порфиринов, аминокислот, белков, полипептидов, нуклеиновых кислот, АТФ). Изучение процессов, протекающих в организме с образованием комплексных соединений, может иметь большое значение для профилактики и лечения ряда заболеваний. Например, для вы-

ведения из организма ионов токсичных металлов все шире используют *комплексоны* – полиаминокарбоновые кислоты и их соли. В медицине сложилось специальное направление, связанное с использованием комплексонов – *хелатотерапия*. Наиболее широкое применение получила динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, или комплексон III, торговое название – трилон Б):

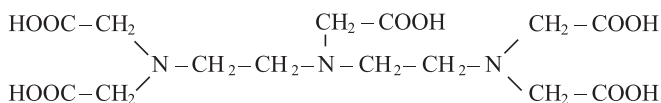


С помощью этой соли ускоряется выведение из организма токсичных металлов: свинца, ртути, кадмия, бария и др. Образующиеся комплексные соединения водорастворимы, практически не расщепляются в биологической среде и легко выводятся через почки. Способность к образованию прочных комплексных соединений со многими металлами проявляется и у других солей ЭДТА – кальциевых, кобальтовых. Например, кальциевая соль CaNa_2 ЭДТА (*тетацин*) широко используется при отравлении свинцом.

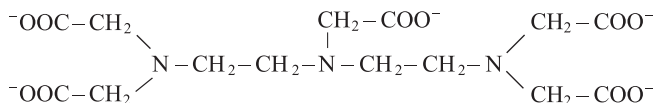
Ионы ртути, кадмия и свинца вытесняют кальций из тетацина, так как образуют более прочные связи с кислородом и азотом комплексона. Комплексоны ртути, кадмия, свинца с тетацином малотоксичны, имеют большие константы устойчивости, в организме не разрушаются, легко выводятся через почки:



Наряду с тетацин-кальцием применяют близкий ему по структуре *пентацин* (кальций-тринатриевая соль этилентриаминпентауксусной кислоты). Его назначают при острых и хронических отравлениях плутонием, радиоактивным иттрием, церием, цинком, свинцом и для выявления присутствия в организме этих радионуклидов:



Диэтилентриаминпентауксусная кислота



Диэтилентриаминпентаацетат-ион (γ^{5-})

Пентацин: $\text{CaNa}_3\gamma \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В последнее время разработаны эффективные хелатообразующие средства, позволяющие избирательно выводить из организма те или иные ионы. Например, для выведения избыточного железа (при гемохроматозе, гемосидерозе, острых отравлениях) применяют дефероксамин, являющийся полигидроксамовой кислотой. Дефероксамин действительно не влияет на выделение ионов других металлов и не разрушает содержащие гем соединения, выводя железо из его депонированных форм (ферритин).

Установлено, что *цис*-изомер дихлородиамминплатины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ оказывает лечебное действие при раковых заболеваниях. Опухоль – это безудержное деление клеток, а нейтральный комплекс дихлородиамминплатины способен проникать в клетку и ядро клетки. В комплексе происходит постепенное замещение хлорид-ионов и молекул хелатирующими лигандами, каковыми являются азотистые основания молекулы ДНК. Таким образом, возникает новый устойчивый комплекс платины с молекулой ДНК. Это препятствует ее репликации, ингибируется синтез ДНК, деление клетки прекращается. *Транс*-изомер противоопухолевой активностью не обладает.

Комплексное соединение хлорида кобальта (II) с амидом никотиновой кислоты (витамином РР) способствует более быстрому заживлению закрытых переломов, тормозит рост саркомы, эффективен при анемии. Это комплексное соединение под названием *коамид* применяют для лечения разного вида анемий, резистентных к препаратам железа.

Комплексы золота (I), содержащие в качестве донорных атомов фосфор, оказались активными противоопухолевыми агентами. Комплексное соединение золота – *ауранофин* используется при лечении особо тяжелых форм ревматоидного артрита.

При отравлении солями тяжелых металлов в качестве антидотов (противоядий) используют белки. Известен случай, когда французский химик Л.Тенар во время лекционной демонстрации в 1825 г. выпил по ошибке глоток раствора сулемы HgCl_2 вместо сахарной воды. В качестве антидота, спасшего его от смертельного отравления, он немедленно выпил раствор яичного белка. Любой белок является полидентатным лигандом и хорошо связывается с ионами тяжелых металлов. Поэтому в качестве противоядия пострадавшему от отравления дают пить молоко и сырые яйца, которые содержат много белков. Образующиеся комплексные соединения не всасываются в кровь из кишечника, и тяжелые металлы, таким образом, выводятся из организма.

Основные вопросы темы

1. Комплексные соединения. Координационная теория Вернера. Центральный атом, лиганды, КЧ центрального атома.
2. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Внутриккомплексные соединения. Хелаты.
3. Характер связи в комплексах с точки зрения метода валентных связей. Комплексообразующая способность *s*-, *p*-, *d*-элементов. Дентатность лигандов.
4. Реакции комплексообразования. Константы нестойкости и устойчивости комплексов. Разрушение комплексных соединений.

Применение комплексных соединений в медицине.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите правильные утверждения:

- а) при растворении в воде комплексные соединения диссоциируют на простые ионы, каждый из которых легко можно обнаружить;
- б) при растворении в воде комплексных солей образуются сложные комплексные ионы, которые способны существовать в растворе;
- в) образование комплексных соединений ведет к существенным изменениям свойств исходных соединений, из которых они образовались;
- г) комплексные соединения образуют активные центры ферментов и многих витаминов.

2. При приливании избытка аммиака к раствору сульфата меди (II) могут образоваться соединения:

- а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

3. Из перечисленных лигандов выберите монодентатные:

- 1) NO_2^- ; 2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 3) H_2O ; 4) OH^- ; 5) CO_3^{2-} ;
а) 1,2,3; б) 1,3,4; в) 2,3,4; г) 3,4,5.

4. Установите соответствие между формулой комплексного соединения и классом, к которому оно относится:

- а) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$; 1) аквакомплекс;
б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; 2) гидроксокомплекс;
в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; 3) ацидокомплекс;
г) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. 4) амминокомплекс.

5. Установите соответствие между формулой комплексного иона и степенью окисления комплексообразователя:

- а) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; 1) +1;
б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; 2) +2;
в) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; 3) +3;
г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$. 4) +4.

6. В случае полидентатных лигандов КЧ определяется:

- а) по числу лигандов;
б) по количеству донорных атомов лиганда;
в) по заряду центрального атома;
г) по заряду внешней сферы.

7. Укажите соединения, которые могут выступать в качестве бидентатных лигандов при образовании комплексных соединений:

- а) белки;
б) этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$;
в) натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА);
г) щавелевая кислота.

8. Укажите комплексные соединения, у которых неметаллы выступают в качестве центрального атома:

- а) H_2SiF_6 ; б) HBF_4 ; в) NH_4Cl ; г) Na_3AlF_6 .

9. Математическое выражение $K_{\text{нест}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ имеет вид:

- а) $K_{\text{нест}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4$; б) $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$;

$$\text{в) } K_{\text{нест}} = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}; \quad \text{г) } K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}.$$

10. Выберите правильную последовательность в названии комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$:

- а) хлорид тетраамминдихлороплатины (IV);
- б) тетраамминдихлороплатины хлорид;
- в) хлорид дихлоротетраамминплатины (IV);
- г) хлорид дихлоротетрааммин (IV) платины.

11. Какой комплекс наименее прочный, если:

- а) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$;
- б) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 1 \cdot 10^{-13}$;
- в) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 1,3 \cdot 10^{-3}$;
- г) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,1 \cdot 10^{-21}$.

12. KI осаждает серебро в виде AgI из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_2$, но не осаждает его из раствора $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ той же молярной концентрации. Каково соотношение между значениями констант нестойкости ионов?

- а) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ > K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;
- б) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;
- в) $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ < K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

13. Среди комплексных соединений выберите анионные:

- а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
- б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; г) $\text{K}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$.

14. Процесс распада комплексного иона характеризует-ся константой ...

15. Процесс диссоциации комплексного соединения по схеме $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_2)_2]^+ + \text{Cl}^-$ протекает по типу ... электролитов.

16. Разрушение комплексного иона можно достичь путем образования:

- а) более прочного комплекса;
- б) менее прочного комплекса;
- в) труднорастворимого осадка;
- г) газообразного продукта.

17. Число донорных атомов в лиганде определяет:

- а)** координационную емкость лиганда (дентатность);
- б)** степень окисления центрального атома;
- в)** заряд внешней сферы;
- г)** заряд внутренней сферы.

18. Какое комплексное соединение не подвергается первичной диссоциации?

- а)** $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; **в)** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;
- б)** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; **г)** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

19. Установите соответствие между формулой комплексного иона и КЧ:

- а)** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; 1) 2;
- б)** $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; 2) 4;
- в)** $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; 3) 6.
- г)** $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

20. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ протекает по типу ... электролитов.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА 4. МАКРО-, МИКРО- И УЛЬТРАМИКРОЭЛЕМЕНТЫ

Изучение влияния различных химических элементов на организм животных и человека, а также исследование химических элементов как постоянных составных частей тканей и биологических жидкостей живых организмов началось во второй половине XIX в. Однако на научную основу проблема биологической роли химических элементов была поставлена академиком В.И. Вернадским. Изучая геохимические превращения в земной коре, он установил, что изменения, происходящие в ее верхних слоях, оказывают определенное влияние на химический состав живых организмов и протекание в них биологических реакций, а живые организмы в свою очередь обуславливают закономерные миграции химических элементов в природе. В дальнейшем учение о биологической роли химических элементов развили А.П. Виноградов, В.В. Ковальский, М.Я. Школьник, Е. Андервуд и др.

В 70-е гг. XIX в. В.В. Ковальский определил *биогенные элементы как химические элементы, постоянно входящие в состав организмов и имеющие определенное биологическое значение*. Под второй частью определения понимается, что эти элементы необходимы для построения и жизнедеятельности различных клеток и организмов.

Из всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева особо важную роль в осуществлении различных физиологических и патологических процессов играют: 10 металлов – Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Mo, Cu; 6 органогенов – H, C, N, O, P и S, составляющих основу всех биологически важных молекул и макромолекул. В настоящее время допускается, что в живых организмах встречаются все известные химические элементы, поэтому с совершенствованием методик определения наши сведения о наличии в живом веществе химических элементов будут расширяться.

В отличие от химических элементов, составляющих основную массу живого существа, так называемых *макроэлементов* (C, O, H, N, P, S, Ca, Na, Mg и т.д.), минеральные вещества, со-

держание которых в организмах невелико и составляет 10^{-3} – 10^{-5} %, получили название *микроэлементов*. К последним относятся Mn, Cu, Zn, Co, Ni, I, F, Mo и др. Элементы, содержащиеся в организмах в очень низких концентрациях (менее 10^{-5} %), иногда называют *ультрамикроэлементами*. Однако эта классификация не указывает на роль и значение в организме того или иного элемента. Незначительное содержание микроэлементов в составе организма вовсе не свидетельствует о том, что данные вещества являются случайными примесями или загрязнениями. Напротив, важнейшая биологическая роль многих наиболее изученных микроэлементов с каждым годом выявляется все полнее. *Макроэлементы* поддерживают осмотическое давление, pH среды, ионное равновесие, кислотно-щелочное равновесие и т.д. *Микроэлементы* вместе с ферментами, гормонами, витаминами и другими биологически активными веществами участвуют в процессах роста, размножения, обмена нуклеиновых кислот, белков, жиров, углеводов и т.д. Биологические функции микроэлементов в живом организме связаны главным образом с процессами комплексообразования, происходящими между биологическими лигандами и ионами соответствующих металлов.

Образование металлоорганических комплексов имеет важное биологическое значение, поскольку они принимают самое активное участие в обменных процессах, протекающих в организме. Известно, что способность микроэлементов к каталитическому действию повышается в миллионы раз, если они образуют органические комплексы. Многие вредные вещества, попадающие в организм извне, удаляются из него с помощью лигандов, которые связывают их в комплексы. Кроме того, комплексные соединения широко используются в качестве лекарственных препаратов. Достаточно привести для примера комплексные соединения платины *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] и *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₄], которые обладают противоопухолевой активностью. Многие лекарственные средства действуют в организме как хелатирующие агенты, т.е. являются лигандами (этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТА, дисульфидрам и т.д.).

Исследование протекающих в организме физиологических и патологических процессов с участием комплексных соединений, а также создание на основе комплексных соединений лекарственных препаратов является одной из важнейших задач бионеорганической химии.

Нарушение баланса макро- и микроэлементов приводит к различным изменениям в состоянии организма. Например, дети отстают в физическом развитии, если в их организме наблюдается недостаток какого-либо одного из таких элементов, как К, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Co, Cr. Снижение иммунных сил наблюдается при нарушении в организме баланса К, Ca, Cu, Mn, Co, Se, а состояние зубов зависит от содержания в организме Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, P. Поэтому в состав пищи должны входить минеральные вещества, за счет которых организм реализует свою потребность в химических элементах. Недостаток или избыток тех или иных химических элементов в организме человека позволяет врачу сделать заключение о том, правильно ли питается пациент, безопасна ли среда, в которой он живет, хорошо ли функционируют его желудочно-кишечной тракт, почки, печень.

ГЛАВА 5. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основные характеристики элементов (строение электронных оболочек, степень окисления, способность к комплексообразованию и т.д.) определяются положением данных элементов в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Эти же характеристики лежат в основе физиологической и патологической роли элементов в организме человека.

Исходя из современной квантово-механической интерпретации Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, классификацию элементов проводят в соответствии с их электронной конфигурацией. Она основана на степени заполнения различных электронных орбиталей (s , p , d , f) электронами. В соответствии с этим все элементы делят на s -, p -, d -, и f -элементы.

У s -элементов происходит заполнение электронами s -подуровня. В зависимости от степени заполнения s -подуровня различают s^1 -элементы (щелочные металлы) и s^2 -элементы (бериллий, магний и щелочно-земельные металлы). В Периодической системе s -элементы расположены в IA- и IIA-группах.

У p -элементов происходит заполнение электронами p -подуровня. В Периодической системе p -элементы расположены в IIIA- и VIIIA-группах. У атомов s - и p -элементов валентные электроны находятся на внешнем энергетическом уровне.

У *d*-элементов происходит заполнение электронами *d*-подуровня. Они расположены в IB- и VIIB-группах Периодической системы; у атомов *d*-элементов валентные электроны размещены на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетических уровней.

К *f*-элементам относятся элементы, в атомах которых электроны застраивают *f*-подуровень. В Периодической системе *f*-элементы расположены вне таблицы и составляют семейства лантаноидов и актиноидов.

5.1. Общая характеристика *s*-элементов и их соединений

Расположены *s*-элементы в IA- и IIA-группах Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (за исключением гелия, который находится в VIIIA-группе). На внешнем электронном уровне *s*-элементов имеется один (s^1 -элементы) или два (s^2 -элементы) электрона, которые они легко отдают, превращаясь в одно- (s^1 -элементы) и двухзарядные (s^2 -элементы) ионы. С увеличением числа валентных электронов на энергетическом уровне энергия ионизации атомов увеличивается (энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва наименее связанного электрона от атома), а следовательно, восстановительные свойства атомов уменьшаются. Поэтому s^2 -элементы являются более слабыми восстановителями, чем s^1 -элементы. В группе восстановительные свойства *s*-элементов увеличиваются сверху вниз, так как увеличивается число электронных слоев у атомов и уменьшается в том же направлении энергия ионизации.

Радиусы ионов в подгруппах сверху вниз увеличиваются, а в периоде при переходе от s^1 - к s^2 -элементам – уменьшаются. Закономерности изменения радиусов ионов *s*-элементов в группе и периоде, строение их электронных оболочек влияют на характер связи между анионами и катионами *s*-элементов, а также на растворимость их солей. Так как ионы *s*-элементов имеют устойчивую электронную оболочку типа инертных газов, то они обладают небольшой способностью к поляризации и сами являются слабыми поляризаторами. Под *поляризацией* понимается смещение электронного облака аниона под влиянием положительного заряда катиона:



Поляризующая способность катиона (т.е. его способность деформировать электронное облако аниона) зависит от заряда катиона и его размеров и пропорциональна плотности заряда (ρ) на катионе:

$$\rho = \frac{\text{Заряд катиона}}{\text{Радиус катиона}}.$$

Из этой зависимости видно: чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем больший поляризующий эффект оказывает ион и тем меньше он сам способен к поляризации.

Для катионов щелочных металлов значения ρ приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Поляризующая способность катионов

Ион	Заряд	Радиус, нм	Плотность заряда
Li ⁺	+1	0,060	16,7
Na ⁺	+1	0,095	10,5
K ⁺	+1	0,133	7,5
Rb ⁺	+1	0,148	6,8
Cs ⁺	+1	0,169	5,9

Как видно, поляризующая способность катионов при переходе от Li⁺ к Cs⁺ уменьшается. Вследствие высокой поляризующей способности катиона Li⁺ соединения лития обладают наименее выраженным ионным характером по сравнению с однотипными соединениями других щелочных металлов. При возрастании поляризующих свойств катионов возрастает прочность связи с анионом и снижается растворимость соединений. Катионы s^1 -элементов имеют в своем периоде наименьший заряд +1 и наибольший радиус, поэтому они не поляризуются сами и обладают малой поляризующей способностью. Большинство их солей растворимо в воде вследствие высокой полярности связи, близкой к ионной. Осадки образуются только с большими, легко поляризующимися анионами.

При переходе к катионам s^2 -элементов поляризующие свойства усиливаются, так как увеличивается заряд (+2) и уменьшается радиус иона. Это приводит к увеличению прочности связи (связь приближается к ковалентной), а растворимость солей уменьшается. Катионы s^2 -элементов образуют труднорастворимые осадки хроматов, карбонатов, сульфатов, оксалатов и так далее, которые имеют аналитическое значение и используются для разделения и обнаружения отдельных катионов s^2 -элементов.

В воде катионы s -элементов гидратированы и образуют аквакомплексы ($[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) за счет электростатического притяжения дипольных молекул воды. Поскольку электронная оболочка ионов s -элементов имеет устойчивую конфигурацию инертного газа и лиганды (молекулы воды) мало влияют на состояние электронов, все они в водных растворах бесцветны.

Зависимость энтальпий гидратации катионов s -элементов IА- и IIА-групп от их размеров ($1\text{пм} = 10^{-12}\text{м}$) показана на рис. 5.1.

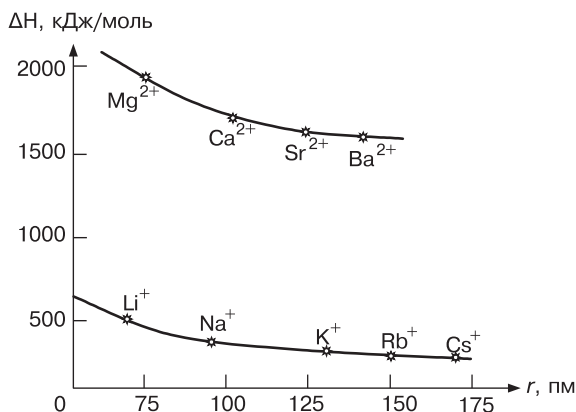


Рис. 5.1. Зависимость энтальпии гидратации ионов ΔH от их размеров r и заряда

Из этой зависимости видно, что с увеличением заряда ионов энергия их гидратации возрастает, а с ростом размеров ионов падает.

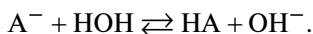
Ионы s -элементов в водных растворах могут образовывать комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами, например с 8-оксихинолином (LiOx , MgOx_2 , BaOx_2), с аммиаком $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Но устойчивость этих комплексов мала, так как s -элементы образуют с лигандами связь, приближающуюся к ионной. Наименьшая устойчивость комплексных соединений наблюдается у ионов с большим радиусом и малым зарядом (s^1 -элементы). У катионов s^2 -элементов с повышением заряда и уменьшением радиуса устойчивость комплексов увеличивается.

Изменение радиуса иона оказывает большое влияние на его основные свойства. Гидроксиды катионов s -элементов обладают выраженными основными свойствами (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$),

что объясняется непрочностью ионной связи Э – ОН. *s*-Элементы называют *щелочными* и *щелочно-земельными металлами*. Основные свойства гидроксидов усиливаются с увеличением радиуса иона, так как при этом ослабевает взаимное притяжение ионов металла и гидроксида, что облегчает процесс ионизации соединения. Поэтому в подгруппе основность гидроксидов *s*-элементов возрастает сверху вниз (например, от LiOH к CsOH), а в периоде она возрастает при переходе от s^2 -к s^1 -элементу. Так, во втором периоде LiOH – сильное основание, Be(OH)₂ – амфотер; в третьем периоде NaOH – сильное основание, Mg(OH)₂ – основание средней силы; в четвертом периоде KOH – сильное основание, Ca(OH)₂ – сильное основание с менее выраженными основными свойствами, чем у KOH.

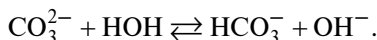
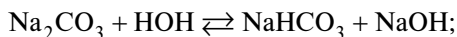
Растворимость гидроксидов *s*-элементов связана также с изменением радиуса иона. С увеличением поляризующей способности иона увеличивается прочность связи катиона с гидроксид-ионом и уменьшается растворимость основания. Поэтому гидроксид катиона s^2 -элемента обладает меньшей растворимостью, чем гидроксид катиона s^1 -элемента того же периода.

Соли *s*-элементов подвергаются гидролизу в том случае, когда соль образована сильным основанием (щелочные и щелочно-земельные металлы) и слабой кислотой. При растворении такой соли в воде катионы подвергаются сильной гидратации и соль полностью диссоциирует. Образовавшиеся анионы слабой кислоты, являясь сильным основанием, протонируются молекулами воды, образуя слабую кислоту и гидроксид-ионы:

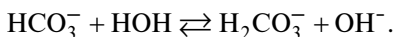
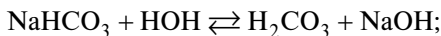


Растворы таких солей имеют щелочную реакцию среды. Гидролиз в данном случае идет по аниону. Так, гидролиз соли карбоната натрия может быть выражен уравнениями в молекулярной и ионной формах.

Первая ступень:



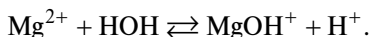
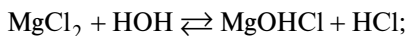
Вторая ступень:



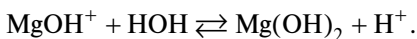
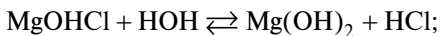
Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью. Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

С уменьшением силы основания s -элемента увеличивается способность катиона вступать в протолитическое взаимодействие с молекулами воды. Поэтому соли магния способны гидролизаться по катиону с образованием основной соли, если соль образована анионом сильной кислоты.

Первая ступень:



Вторая ступень:

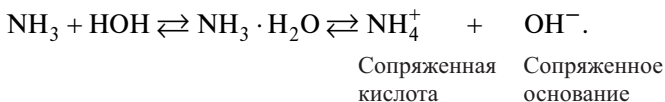


Гидролиз протекает главным образом по первой ступени. Растворы таких солей имеют кислую реакцию среды.

Ионы s -элементов устойчивы к действию окислителей и восстановителей, окислительно-восстановительные реакции для них не характерны.

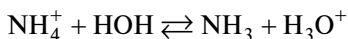
По величине радиуса и многим химическим свойствам к катионам s^1 -элементов близки аммоний-ионы NH_4^+ , поэтому их аналитические свойства рассматривают совместно со свойствами катионов s^1 -элементов.

Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию среды, так как аммиак частично вступает в реакцию протолитиза с молекулами воды, образуя сопряженную пару кислота – основание:

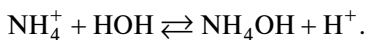


Присоединение протона к молекуле аммиака происходит за счет неподеленной пары электронов атома азота, по типу донорно-акцепторного взаимодействия.

Соли аммония подвергаются гидролизу по катиону, образуя гидратированный протон (оксоний-ион) и аммиак, вследствие чего их растворы имеют кислую реакцию среды:

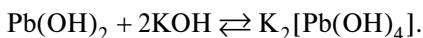
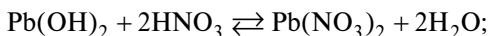


или



5.2. Общая характеристика *p*-элементов и их соединений

К *p*-элементам относятся элементы IIIA- и VIIIA-групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Если гидроксиды *s*-элементов обладают основными свойствами, то для гидроксидов *p*-элементов характерны амфотерные свойства. В группах с увеличением атомного номера элемента (с возрастанием металлических свойств элементов) основная функция оксидов и гидроксидов возрастает; если один и тот же элемент образует несколько различных по составу гидроксидов, то основные свойства выражены более сильно у гидроксида, в котором степень окисления элемента ниже, например, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – более сильное основание по сравнению с $\text{Pb}(\text{OH})_4$; при этом оба они проявляют амфотерные свойства:



p-Элементы (кроме Al) образуют катионы различных степеней окисления. Алюминий во всех своих устойчивых соединениях проявляет степень окисления, равную +3. Для сурьмы и висмута, например, возможные степени окисления равны +3, +5; для олова и свинца +2 и +4. В группе с возрастанием атомного номера устойчивость соединений в максимальной степени окисления *p*-металла уменьшается, например, для Вi наиболее характерна степень окисления +3.

Катионы *p*-элементов обладают сильным поляризующим действием вследствие увеличения заряда ядра и уменьшения радиуса. Высокое поляризующее действие катионов *p*-элементов обуславливает образование многих соединений с ковалентными связями, обладающих малой растворимостью в воде (сульфиды, фосфаты, гидроксиды и др.). Их соли, образован-

ные сильными кислотами, хорошо растворимы в воде, за исключением сульфата и хлорида свинца, что послужило основанием для отнесения Pb^{2+} к V группе катионов, осаждаемых HCl (по сульфидной классификации катионов). Катионы *p*-элементов бесцветны, однако вследствие высокой поляризующей способности могут образовывать окрашенные соединения с рядом бесцветных анионов (сульфиды, иодиды). Соли *p*-элементов обладают высокой способностью к гидролизу по катиону. Степень гидролиза солей повышается с понижением степени окисления элементов. Катионы *p*-элементов склонны к образованию комплексных соединений вследствие наличия свободных *p*-орбиталей и высоких поляризующих свойств. Они образуют комплексные соединения как с неорганическими (иодид-, бромид-, хлорид-ионы), так и с органическими лигандами. Обладая переменной валентностью, *p*-элементы легко вступают в реакции окисления – восстановления.

В силу амфотерности гидроксиды *p*-элементов переходят в анионы кислородных кислот в щелочной среде. В виде катионов они существуют в основном в кислой среде, поэтому обнаружение катионов *p*-элементов следует проводить в кислой или нейтральной среде.

Высокой способностью к образованию анионов обладают *p*-элементы, расположенные в верхнем правом углу таблицы Д.И. Менделеева. Поскольку *p*-элементы имеют переменную степень окисления, они способны к образованию различных кислот, причем сила кислот возрастает с увеличением степени окисления элемента. Большинство *p*-элементов образует кислородные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 и др.), и только элементы VIA- и VIIA-групп могут образовывать бескислородные кислоты, представляющие собой растворы их соединений с водородом (HF, HBr, HCl, H_2S и др.).

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы-окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления (NO_3^-), анионы-восстановители с низшей степенью окисления (Cl^- , Br^- , S^{2-}) и нейтральные анионы, не проявляющие ни окислительных, ни восстановительных свойств (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}). Серная кислота в концентрированном виде может проявлять свойства окислителя. Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов (SO_3^{2-} , NO) зависят от условий проведения реакций и могут меняться.

5.3. Общая характеристика *d*-элементов и их соединений

В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева в настоящее время насчитывается 40 *d*-элементов: в четвертом, пятом, шестом и седьмом периодах находится по 10 *d*-элементов. Они располагаются между *s*- и *p*-элементами. 19 февраля 2010 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) официально объявил о присвоении названия и символа химическому элементу с атомным номером 112. Теперь 112-й элемент называется Copernicium и обозначается Cn.

Характерной особенностью *d*-элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего слоя (как у *s*- и *p*-элементов), а предвнешнего. У *d*-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей: одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять $(n - 1)$ *d*-орбиталей.

На внешнем уровне атомы *d*-элементов имеют, как правило, по два электрона s^2 . Однако у девяти *d*-элементов (Nb, Rh, Cr, Mo, Ru, Pt, Cu, Ag и Au) в результате «провала» одного электрона на внешнем уровне остается по одному электрону s^1 . В атоме палладия имеет место «двойной провал», а внешний уровень его не содержит электронов.

Подобное строение электронных оболочек атомов *d*-элементов определяет ряд их общих свойств. Все *d*-элементы – металлы, но металлические свойства у них выражены слабее, чем у *s*-элементов. В каждом большом периоде *d*-элементы образуют семейства из 10 *d*-элементов, состоящие из двух подсемейств ($s^2d^1 - s^2d^5$ и $s^2d^6 - s^2d^{10}$).

Все *d*-элементы, за исключением Zn, Cd, Sc, Y, Ag, проявляют переменную степень окисления. Почти для всех *d*-элементов, в частности, возможна степень окисления +2 и +3.

С химической точки зрения для *d*-элементов характерны три основные черты: склонность к проявлению окислительно-восстановительных свойств; кислотно-основные свойства и амфотерность; высокая способность к комплексообразованию.

Склонность к проявлению окислительно-восстановительных свойств. Все *d*-элементы, как и все металлы, – восстановители. Их восстановительная способность определяется как строением электронных конфигураций, так и размерами ионов.

В табл. 5.2 приведены стандартные электродные потенциалы *d*-элементов IV периода.

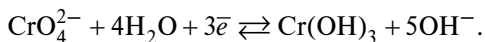
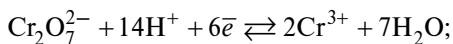
Таблица 5.2. Стандартные электродные потенциалы
d-элементов IV периода

Процесс	φ° , В	Процесс	φ° , В
$\text{Sc}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sc}$	-2,08	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,28
$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-0,37	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co}$	-0,33
$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	-1,20	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,52
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,19	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,04		

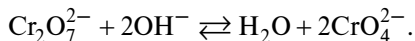
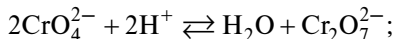
Из-за отрицательных значений стандартных электродных потенциалов все *d*-элементы, кроме меди, должны растворяться в 1 н растворах кислот с выделением водорода.

Металлы, имеющие отрицательные потенциалы, окисляются на воздухе; металлы, имеющие положительные потенциалы, окисляются гораздо медленнее или вовсе не окисляются (Pt, Au).

Соединения *d*-элементов в своей высшей степени окисления обладают сильными окислительными свойствами. Например, соединения хрома (VI) – сильные окислители и в окислительно-восстановительных процессах переходят в производные хрома (III) в кислой и щелочной средах:



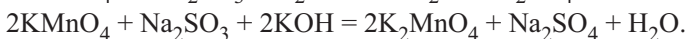
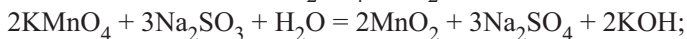
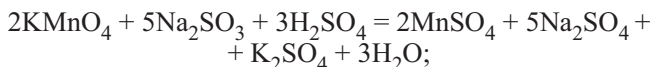
Наибольшая окислительная активность соединений хрома (VI) наблюдается в кислой среде. Хромат-ионы CrO_4^{2-} способны переходить в дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и наоборот:



В хроматах и дихроматах одинаковая степень окисления хрома, равная +6, но дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ существуют в кислой среде, а хромат-ионы CrO_4^{2-} – в щелочной.

Сильными окислительными свойствами обладают и соли марганцевой кислоты HMnO_4 , называемые *перманганатами*. Наиболее широко применяется перманганат калия KMnO_4 . В зависимости от pH среды восстановление перманганатов может протекать с образованием различных конечных продук-

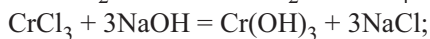
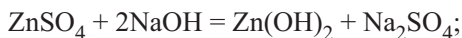
тов. В кислой среде восстановление доходит до иона двухвалентного марганца, в нейтральной – конечным продуктом является обычно гидратированный оксид марганца MnO_2 , а в сильнощелочной среде образуется непрочный манганат:



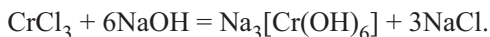
Окислительные свойства растворов перманганата калия применяют для количественного определения восстановителей – солей железа (II), пероксида водорода, сульфитов, нитритов, щавелевой кислоты, хлоридов, иодидов и др.

Особенности кислотно-основных свойств. В химических реакциях с участием *d*-элементов образование связи обусловлено как *s*-электронами, так и всеми или частью *d*-электронов. При этом возникают соединения с различными валентными состояниями *d*-элементов. Например, TiCl_2 , TiCl_3 и TiCl_4 . То же касается и гидроксидов металлов, которых у каждого *d*-элемента может существовать по нескольку в зависимости от степени окисления. Степень окисления резко сказывается на кислотно-основных свойствах гидроксидов. Гидроксиды, в которых *d*-элемент находится в низкой степени окисления, обычно проявляют основные свойства, а если *d*-элемент находится в высшей степени окисления, то гидроксиды обладают кислотными свойствами. Граница между теми и другими чаще всего соответствует степеням окисления +3 и +4 и смещается к более низким степеням окисления с увеличением атомного номера. Гидроксиды, отвечающие этим степеням окисления, часто амфотерны.

Растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей протекает с образованием комплексных соединений:



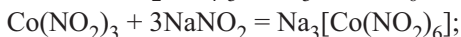
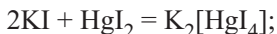
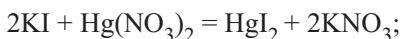
Реакции образования комплексных соединений вышеприведенных уравнений можно выразить одним общим уравнением:



Способность к комплексообразованию. Все *d*-элементы – активные комплексообразователи. Максимум способности к комплексообразованию приходится на те *d*-элементы, которые расположены в VIIIВ-группе (Fe, Co, Ni, Pt и др.). К ним примыкают элементы VIB- и VIIВ-групп. Это элементы с незаполненными *d*-подуровнями. В больших периодах отчетливо наблюдается возрастание способности к комплексообразованию в обоих направлениях к центру периода. Хотя элементы малых периодов (*s*- и *p*-элементы) – значительно худшие комплексообразователи, но и у них наибольшая склонность к комплексообразованию приходится примерно на середину периода.

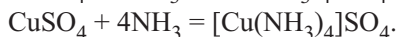
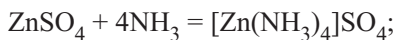
При переходе вниз по группе В способность к комплексообразованию изменяется сложным путем. Она связана с зарядом иона, его радиусом. Невысокие заряды ионов и их большие радиусы приводят к уменьшению прочности комплексных ионов, но при этом часто наблюдается большее разнообразие комплексных соединений. Наоборот, высокозарядные ионы и их малые радиусы способствуют увеличению прочности комплексов, но при этом снижается число возможных комплексных соединений.

Устойчивыми соединениями являются комплексы Hg(II), Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II):



d-Элементы могут образовывать нейтральные, катионные и анионные комплексы. Для некоторых *d*-элементов комплексообразование проявляется даже в поведении их ионов по отношению к воде. Известно, что безводный ион Cu^{2+} бесцветен. Но растворение обезвоженных солей меди (II) в воде сопровождается образованием голубых аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Наиболее устойчивыми катионными комплексами являются аминокомплексы типа $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, легко образующиеся под действием аммиака на растворы солей:



Из нейтральных комплексов *d*-элементов имеют важное значение *цис*-дихлородиамминплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и *цис*-тетрахлородиамминплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, обладающие противопухоловой активностью.

ГЛАВА 6. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Биологическая роль химических элементов всесторонне была описана в трудах крупнейшего русского ученого, академика В.И. Вернадского, положившего начало этим исследованиям еще в конце XIX в. С тех пор появилось много научной литературы, касающейся распределения химических элементов в почвах и водах, в растительных и животных организмах.

Наука, изучающая роль живых организмов в геохимических процессах миграции, распределения, рассеяния и концентрации химических элементов в оболочках биосферы, называется *биогеохимией*. По В.И. Вернадскому, *биосфера* – это определенно организованная среда, переработанная жизнью и космическими излучениями и приспособленная к жизни. В современном понимании биосфера – своеобразная оболочка Земли, содержащая всю совокупность живых организмов и ту часть вещества планеты, которая находится в непрерывном обмене с этими организмами. Биосфера охватывает нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы (до глубины 5 км).

Атмосфера – наиболее легкая оболочка Земли, которая граничит с космическим пространством, через атмосферу осуществляется обмен вещества и энергии с космосом. Атмосфера имеет высокую подвижность, изменчивость составляющих ее компонентов, своеобразие физико-химических процессов. Тепловой режим поверхности Земли определяется состоянием атмосферы. Озоновый слой в составе атмосферы защищает нашу планету от воздействия ультрафиолетового

излучения Солнца. В результате деятельности живых организмов, геохимических явлений и хозяйственной деятельности человека состав атмосферы находится в состоянии динамического равновесия. Главными компонентами атмосферы являются азот (78 %), кислород (21 %), аргон (0,9 %), углекислый газ (0,04 %) – в приземном слое.

Атмосфера включает тропосферу, стратосферу и ионосферу. Тропосферу и стратосферу обычно объединяют в нижние слои атмосферы (высота 9–17 км), которые существенно отличаются по составу от верхних слоев (ионосферы). В нижних слоях атмосферы сосредоточено около 80 % газов и весь водяной пар.

Тропосфера – неравновесная химически активная система. В результате геологических и биологических процессов и деятельности человека большинство газообразных примесей, выделяемых с поверхности Земли в тропосферу, находится в восстановленной форме или в виде оксидов: NO, NO₂, H₂S, NH₃, CO, CH₄, SO₂ и др. Возвращаемые на поверхность Земли примеси превращаются в соединения в высокой или чаще в высшей степени окисления – H₂SO₄, HNO₃, сульфаты, нитраты, CO₂, SO₂ и т.д. Таким образом, тропосфера играет на планете роль глобального окислительного резервуара.

Гидросфера – водная оболочка Земли. Вода проникает повсеместно в различные природные образования, и даже наиболее чистые атмосферные воды содержат от 10 до 50 мг/л растворимых веществ. В гидросфере 96,54 % массы составляют кислород и водород, 2,95 % – хлор и натрий. Концентрация того или иного элемента в воде еще ничего не говорит о том, насколько он важен для растительных и животных организмов. В этом отношении ведущая роль принадлежит азоту, фосфору и кремнию, которые усваиваются живыми организмами.

Литосфера – внешняя твердая оболочка Земли, состоящая из осадочных и магматических пород. Поверхностный слой литосферы, в котором осуществляется взаимодействие живой материи с минеральной (неорганической), представляет собой почву. Остатки организмов после разложения переходят в гумус (плодородную часть почвы). В литосфере наиболее распространен кислород (47 % ее массы), за ним идут кремний (29,5 %), алюминий (8,05 %), железо (4,65 %), кальций (2,96 %), натрий (2,50 %), калий (2,50 %) и магний (1,65 %). На долю этих восьми элементов приходится более 99 % массы литосферы.

В природе всегда существует круговорот химических элементов, где огромную роль играют живые организмы. Живые организмы непрерывно вызывают перемещение химических элементов – это их геохимическая функция. Любое перемещение химических элементов в земной коре называется *миграцией химических элементов*. Когда эта миграция совершается с участием живых организмов, ее называют *биогенной*.

В числе наиболее важных задач биогеохимии следует назвать обмен веществ между живым веществом и материей планеты, биогенную миграцию химических элементов в биосфере, биогенные свойства элементов, биогенные концентрации химических элементов, определяющих нормальные условия развития организмов.

Большой вклад в развитие биогеохимии внесли А.П. Виноградов, А.Е. Ферсман и др.

В среднем химическом составе живого существа на долю кислорода, углерода, водорода и азота приходится около 97 % его массы (табл. 6.1). Важнейшей особенностью этих химических элементов является их большая реакционная способность. Эти четыре элемента обладают одним свойством: легко образуют ковалентные связи. Кроме того, углерод, азот и кислород образуют одинарные и двойные связи, благодаря которым они могут давать самые разнообразные химические соединения. Атомы углерода способны также образовывать тройные связи как с другими углеродными атомами, так и с атомами азота. Этим объясняется большое разнообразие в природе соединений углерода. Энергично захватываются и накапливаются организмами также фосфор, сера, хлор, бром, иод, кальций, натрий, калий, магний и др.

Таблица 6.1. Процентное содержание некоторых химических элементов в гидросфере, литосфере и в организме человека

Химический элемент	Гидросфера	Литосфера	Организм человека
1	2	3	4
Кислород	85,82	47,20	62,40
Водород	10,72	0,15	9,80
Хлор	1,89	0,045	0,15
Натрий	1,06	2,64	0,15
Магний	0,14	2,10	0,05
Сера	0,09	0,09	0,25

1	2	3	4
Кальций	0,04	3,60	1,50
Калий	0,04	2,60	0,35
Бром	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Углерод	$2 \cdot 10^{-3}$	0,10	21,15
Бор	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Фтор	$1 \cdot 10^{-4}$	0,027	$1 \cdot 10^{-4}$
Кремний	$5 \cdot 10^{-5}$	27,6	$1 \cdot 10^{-5}$
Азот	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	3,10
Фосфор	$5 \cdot 10^{-6}$	0,08	0,95
Иод	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Цинк	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Железо	$5 \cdot 10^{-6}$	5,10	$3 \cdot 10^{-3}$
Медь	$2 \cdot 10^{-6}$	0,01	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	$1 \cdot 10^{-6}$	8,80	$1 \cdot 10^{-5}$
Марганец	$4 \cdot 10^{-7}$	0,09	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Никель	$3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Кобальт	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Молибден	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Серебро	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Радий	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$

В.И. Вернадский отмечал, что живые организмы избирательно ассимилируют из внешней среды необходимые элементы, концентрируя их в определенных органах и тканях. Так, например, большинство микроэлементов в максимальных концентрациях содержится в ткани печени, в связи с чем печень рассматривают как функциональное «депо» микроэлементов в организме. Костная и мышечная ткани, хотя и содержат в процентном отношении меньше микроэлементов, однако, составляя основную массу организма, являются главным «депо» для большинства микроэлементов. Отдельные элементы проявляют как бы особое химическое сродство по отношению к некоторым тканям и содержатся в них в больших количествах. Например, в составе костей и зубов накапливается кальций, цинк в высоких концентрациях обнаруживают в поджелудочной железе, молибден – в почках, барий – в сетчатой оболочке глаза, иод – в щитовидной железе, марганец, бром и хром – в гипофизе и т.д. Для нормального протекания физиологических процессов в организме должна поддерживаться определенная степень насыщения его тканей микроэлементами.

ГЛАВА 7. СООТНОШЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

История развития живых существ, впервые возникших в Океане, дает все основания считать, что минеральные вещества, являющиеся составными компонентами гидросферы, в тех или иных количествах должны входить и в состав животных организмов. Действительно, все приведенные в табл. 6.1 элементы обнаружены в составе морских животных.

Наряду с гидросферой и атмосферой субстратом жизни являются почвы и осадки дна водных бассейнов.

Начиная с 1916 г. В.И. Вернадский разрабатывал учение о связи между химическим составом земной коры и химическим составом живых организмов. Он показал, что среда и организм неразрывно связаны общей историей атомов химических элементов. По В.И. Вернадскому, геохимические процессы, протекающие непрерывно в земной коре, и эволюция химического элементного состава организмов являются сопряженными процессами. Химический элементарный состав организмов непрерывно связан с химическим составом земной коры.

Глубокие и детальные исследования закономерностей распространения химических элементов в биосфере и их роли в развитии организмов принадлежат А.П. Виноградову. Наибольшая доля в составе живого вещества организмов приходится на кислород (62,4 %), углерод (21,15 %) и водород (9,8 %); гораздо меньше содержится азота, кремния, алюминия, железа, кальция, марганца, серы, фосфора, хрома, магния, калия, натрия, хлора и других элементов. А.П. Виноградов указал на возможность наличия всех известных химических элементов и их изотопов, радиоактивных и нерадиоактивных, в составе организма. Содержание элемента в живом веществе пропорционально составу среды с поправкой на растворимость соединений, в которые входят эти элементы.

На фоне качественной избирательности можно заметить, что основную массу организмов составляют те химические элементы, которые легко образуют газы и водорастворимые соединения, очень подвижные в условиях биосферы. Те элементы, которые не дают в условиях биосферы легкорастворимых соединений, встречаются в организмах в ничтожных количествах, например алюминий, кремний, титан, принадлежа-

щие к числу наиболее распространенных элементов земной коры. Напротив, водород, углерод, азот и фосфор, находящиеся в земной коре в весьма малых количествах, образуют растворимые, доступные соединения и в значительной степени концентрируются в организмах.

Большинство микроэлементов содержится в живом веществе (на сухую массу) в значительно меньших количествах, чем в земной коре. Так, например, алюминий, кремний и титан благодаря малой растворимости и доступности их соединений содержатся в организмах в тысячи и десятки тысяч раз меньших количествах, чем в земной коре.

Существуют организмы, избирательно накапливающие определенные элементы, благодаря чему они могут служить «индикаторами» химических условий среды (избирательное концентрирование стронция лучевиками, бария корненожками, ванадия моллюсками и т.д.).

Учение о «биогеохимических провинциях», созданное А.П. Виноградовым, способствовало объяснению специфических различий животных и растительных организмов в известных ограниченных зонах и областях земной поверхности, характеризующихся недостатком или избытком некоторых микроэлементов. Это учение дало возможность понять суть ряда местных, эндемических заболеваний, уродств, морфологической изменчивости животных и человека, связанных с составом почв, вод и растительного покрова, и способствовало успехам в создании радикальных методов борьбы с этими заболеваниями. Достаточно вспомнить горные районы с большим дефицитом йода, что вызывает нарушение деятельности щитовидной железы и тяжелое заболевание людей (зобную болезнь).

ГЛАВА 8. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Возможность связать потребность организмов в определенных химических элементах со строением атомов последних представляет исключительный интерес.

Выясняя закономерности распределения химических элементов в живых организмах, А.П. Виноградов показал, что в общей форме количественное содержание химических эле-

ментов в живом веществе обратно пропорционально их порядковым номерам. Доступность элементов для организмов определяется способностью к легкой растворимости и летучести, комплексообразованию и окислению – восстановлению. В подавляющем большинстве случаев при переходе от легких элементов к тяжелым в пределах одной и той же подгруппы возрастает токсичность элементов и параллельно этому падает их содержание в биомассе. Так, в организме человека присутствуют в основном ионы легких металлов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , относящиеся к *s*-элементам, и ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , относящиеся к *d*-элементам. И лишь содержащийся в организме тяжелый *d*-элемент молибден нарушает общую биогеохимическую установку – построение биологических структур только из легких элементов. Таким образом, согласно А.П. Виноградову, количественный химический элементный состав живого вещества – это периодическая функция атомного номера.

Биологическая активность элементов во многом определяется их положением в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, т.е. зависит от строения атомов элементов. Однако далеко не все стороны этой интересной зависимости достаточно хорошо изучены. Ограничимся лишь схематическим обзором общих взаимоотношений.

Среди *s*-элементов IА-группы Периодической системы особое место занимает водород, входящий в состав абсолютного большинства важных молекул и макромолекул (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов). Обращает на себя внимание количественное распределение ионов натрия и калия между клетками и внеклеточной жидкостью: ионы натрия сосредоточены преимущественно во внеклеточной жидкости, а ионы калия – внутри клеток.

Для части *s*-элементов IIА-группы имеют место явления замещения нормальных структурных компонентов костей (Ca , Mg) некоторыми элементами этой группы, не входящими в состав костной ткани (Sr , Ba , Ra). Из биологических функций достаточно глубоко изучено влияние ионов кальция на свертывание крови, нервно-мышечную возбудимость и сердечную мышцу. Попутно следует указать, что с нарастанием атомной массы увеличивается токсичность *s*-элементов IIА-группы и уменьшается их процентное содержание в организме (так, содержание стронция в теле человека составляет $10^{-3} \%$, бария – 10^{-5} , радия – $10^{-12} \%$).

Сходные отношения можно наблюдать и на примерах *p*-элементов. Так, бор не отличается значительной токсичностью для животных организмов, тогда как таллий является сильнейшим ядом.

Аналогично легкие *p*-элементы IVA- и VIA-групп (C, N, O, P, S) являются важнейшими биогенными элементами, в то время как тяжелые *p*-элементы (Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) высокотоксичны для живых организмов. У *p*-элементов VIIA-группы (F, Cl, Br, I) отмечается увеличение способности к образованию биологически активных органических соединений в связи с нарастанием атомной массы (иод входит в состав гормона щитовидной железы – тироксина).

Большинство *d*-элементов – это важнейшие биогенные микроэлементы (Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Mo и т.д.).

Как и для *s*- и *p*-элементов, для *d*-элементов характерна общая закономерность, заключающаяся в том, что с увеличением атомной массы усиливается токсичность элементов в данной группе Периодической системы и уменьшается их процентное содержание в организме. Так, в организме человека менее токсичного цинка содержится примерно 10^{-3} %, более токсичного кадмия – 10^{-4} %, а нормальное содержание ртути (самого токсичного элемента данной группы) не превышает 10^{-6} %.

Попытки установить связь между биологическим значением элементов и строением их атомов, а также поиски доказательств того, что некоторые необходимые для жизни элементы имеют определенные общие свойства атомного строения, несомненно, будут продолжаться. Есть все основания считать, что по мере расширения наших знаний удастся проникнуть в интереснейшую закономерность связи между строением элементов и их биологической активностью и составить периодическую систему биологических свойств элементов.

ГЛАВА 9. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ

9.1. *s*-Элементы IA-группы

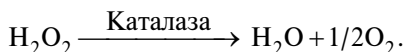
Водород. Свободный водород в биосфере практически отсутствует. Главными формами его нахождения в биосфере являются природные воды, газы и органические вещества. В ор-

ганизмах водород входит в состав органических веществ и биополимеров и является физиологически инертным газом. Лишь в очень высоких концентрациях он вызывает удушье – вследствие уменьшения нормального давления кислорода. Летальная доза водорода для человека не определена.

Основное количество атомов водорода заключено в воде, на долю которой приходится более 90 % массы живой клетки. Основным растворителем в клеточных системах является вода.

Организм человека, масса которого составляет 70 кг, содержит примерно 45 л воды. В организме имеются два основных вида жидкости с разным составом электролитов, а именно: внутриклеточная, в которой преобладающим катионом является калий, и внеклеточная с преобладанием катионов натрия.

Другое кислородное соединение водорода – пероксид водорода H_2O_2 , который образуется во всех клетках организма при различных окислительно-восстановительных процессах как побочный продукт метаболизма и сразу же разлагается под влиянием фермента каталазы:



Пероксид водорода H_2O_2 (3 %-ный раствор) – дезинфицирующее средство для промываний и полосканий при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек (стоматиты, ангины), для лечения гнойных ран, остановки носовых кровотечений и т.д.

В медицине один из изотопов водорода (дейтерий) используется в качестве метки при исследованиях фармакокинетики лекарственных препаратов. Другой изотоп (третий) применяется в радиоизотопной диагностике, при изучении биохимических реакций метаболизма и др.

Литий. Это микроэлемент. Он является постоянной составной частью живых организмов. Ион лития, имеющий наименьший среди щелочных металлов радиус, в водных растворах так сильно гидратирован (в составе ионогидрата удерживается 13 молекул воды), что его размер в гидратированном состоянии намного превышает радиусы гидратированных ионов Na^+ (удерживает 8 молекул воды) и K^+ (удерживает 4 молекулы воды). Это препятствует проникновению Li^+ через ионные каналы клеточных мембран. Ионы Li^+ , оказывая влияние на активность некоторых ферментов, регулируют ионный $Na^+ - K^+$ -баланс клеток коры головного мозга. Именно поэто-

му литийсодержащие препараты находят широкое применение в психиатрической клинике. Например, карбонат лития Li_2CO_3 используется для лечения маниакального возбуждения при различных психических заболеваниях. Растворы хлорида или бромиды лития применяются в установках для кондиционирования воздуха, так как растворы этих солей способны поглощать из воздуха аммиак, амины и другие примеси.

Натрий и калий. Ионы Na^+ и K^+ распределены по всему организму, причем первые входят в состав преимущественно межклеточных жидкостей, а вторые находятся главным образом внутри клеток. Внутриклеточная концентрация ионов натрия составляет менее 10 % его содержания во внеклеточной жидкости, тогда как концентрация ионов калия внутри клеток почти в 30 раз выше, чем вне их.

Если оценивать абсолютные величины, то примерно 95 % ионов натрия, участвующих в обмене веществ, находится вне клеток и примерно такая же доля ионов калия – внутри клеток. С ионами Na^+ связано осмотическое давление жидкостей, удержание воды тканями (15 г NaCl задерживает в организме человека до 2 л жидкостей), поддержание кислотно-щелочного равновесия в организме (NaHCO_3 – щелочной резерв крови – компонент гидрокарбонатной буферной системы), перенос аминокислот и сахаров через клеточную мембрану.

Ионы Na^+ и K^+ активируют ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)-аденозинтрифосфатазу клеточных мембран, которая «выкачивает» ионы Na^+ из клетки и обеспечивает сопряженное накопление ионов K^+ в последней. Различные концентрации двух данных ионов по разные стороны мембраны обуславливают возникновение трансмембранной разности потенциалов (до 100 мВ), что обеспечивает существование легкодоступного источника энергии для многих связанных с функционированием мембран процессов.

В организм человека натрий поступает в основном в виде *хлорида натрия* (поваренной соли). Ежедневная потребность организма в натрии составляет 1 г.

В зависимости от концентрации хлорида натрия различают изотонический (физиологический) и гипертонический растворы.

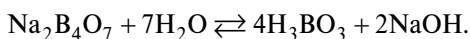
Изотоническим является 0,9 %-ный раствор NaCl , так как его осмотическое давление соответствует осмотическому давлению плазмы крови (780,2 кПа). Изотонический раствор используют в качестве плазмозамещающего раствора при обезвоживании организма, для растворения лекарственных веществ и т.д.

Гипертонические растворы (3-, 5-, 10 %-ный) применяют наружно в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (питьевая сода). Его используют при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Введение гидрокарбоната натрия в желудок приводит к быстрой нейтрализации соляной кислоты желудочного сока:



Декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура). Его применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний. В водных растворах бура легко подвергается гидролизу:



Образующаяся при гидролизе борная кислота обладает антисептическим действием.

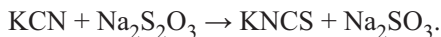
Иодиды натрия и калия (NaI и KI). Используются как препараты иода при заболеваниях щитовидной железы.

Бромиды натрия и калия (NaBr , KBr). Применяют в качестве седативных (успокаивающих) средств.

Фторид натрия (NaF). Его используют в стоматологии (2 %-ный раствор) и для профилактики зубного кариеса у детей.

Нитрит натрия (NaNO_2). Его назначают внутрь, подкожно и внутривенно (в виде 1 %-ного раствора) как коронарорасширяющее средство при стенокардии.

Тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Применяют в качестве противотоксического и десенсибилизирующего средства. При отравлениях цианидами после приема внутрь тиосульфата натрия образуются менее токсичные тиоцианаты:



Цитрат натрия. Используют в виде раствора для консервирования крови.

Хлорид калия KCl . Применяется при состояниях, сопровождающихся нарушением электролитного обмена в организме (неукротимая рвота, профузные поносы), а также для купирования сердечных аритмий.

Перманганат калия $KMnO_4$. Используют как антисептическое средство наружно в водных растворах для промывания ран, для полоскания полости рта и горла, для смазывания язвенных и ожоговых поверхностей, для спринцеваний и промываний в гинекологической и урологической практике.

9.2. s-Элементы IIА-группы

Бериллий. Биологическая роль не выяснена. Соединения бериллия ядовиты, особенно токсичны летучие соединения бериллия и пыль, содержащая бериллий и его соединения. Бериллий обладает выраженным аллергическим и канцерогенным действием. Вдыхание воздуха, содержащего бериллий, приводит к тяжелому заболеванию органов дыхания – бериллозу.

Ионы Be^{2+} вытесняют ионы Ca^{2+} из костной ткани, вызывая ее размягчение (бериллиевый рахит) и подавляют активность многих ферментов, активируемых ионом Mg^{2+} . При отравлении солями бериллия вводят избыток солей магния, что приводит к восстановлению активности ферментов. Вследствие токсичности соединения бериллия в медицинской практике в качестве лекарственных средств не применяются.

Магний. Всего в организме человека содержится около 40 г магния, из них более половины – в костной ткани, в дентине и эмали зубов. Основная масса магния, находящегося вне костей, сосредоточена внутри клеток. Ионы Mg^{2+} являются вторыми по содержанию внутриклеточными катионами после ионов K^+ . Поэтому ионы Mg^{2+} играют важную роль в поддержании осмотического давления внутри клеток. В организме человека и животных они являются одними из основных активаторов ферментативных процессов. Ионы Mg^{2+} , введенные подкожно или в кровь, вызывают угнетение центральной нервной системы и приводят к наркотическому состоянию, понижению кровяного давления и содержания холестерина.

В медицине *оксид магния* MgO (жженная магнезия) является одним из основных представителей антацидных средств, используемых для уменьшения повышенной кислотности желудочного сока; при введении в желудок нейтрализует соляную кислоту желудочного содержимого.

Гептагидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая соль, английская соль). Применяется в качестве слабительного, желчегонного и болеутоляющего средства при спазмах желч-

ного пузыря. Раствор соли вводят парентерально в качестве противосудорожного средства при эпилепсии, в качестве антиспастического лекарства при задержке мочеиспускания, бронхальной астме, гипертонической болезни. В зависимости от дозы раствор соли может вызвать снотворный или наркотический эффект.

Карбонат магния $MgCO_3$. Антацидное, противоязвенное средство.

Цитрат магния. Восполняет дефицит Mg^{2+} в организме.

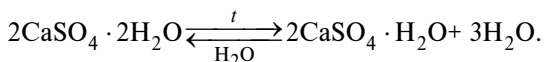
Созданы минерально-витаминные комплексы с лактатом, оротатом и аспарагинатом магния.

Кальций. Это один из пяти (O, C, H, N, Ca) наиболее распространенных элементов в организме человека (1,5 %). Основная масса имеющегося в организме кальция находится в костях и зубах. В состав плотного матрикса кости входит термодинамически и кинетически устойчивая при pH 7,40 форма фосфата кальция – гидроксидфосфат кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Фракция внекостного кальция (хотя она составляет всего 1 % его общего содержания в организме) очень важна из-за ее воздействия на свертываемость крови, нервно-мышечную возбудимость и сердечную мышцу.

В медицине широко применяются соли кальция.

Гексагидрат хлорида кальция. Используется при аллергических заболеваниях (сывороточной болезни, крапивницы) и аллергических осложнениях, связанных с приемом лекарств, при отравлении солями магния и солями фтороводородной кислоты как противоядие.

Полугидрат сульфата кальция $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (жженный гипс, полуводный гипс). Получается путем прокаливания природного гипса:



При замачивании в воде он быстро твердеет. На этом свойстве основано его использование при изготовлении гипсовых повязок. В стоматологии применяется в качестве слепочного материала при протезировании зубов.

Карбонат кальция $CaCO_3$. Свежеосажденный, обладает выраженной антацидной активностью, усиливает секрецию желудочного сока, входит в состав зубных порошков.

Лактат, пангамат, пантетонат, глюконат кальция. Используются в качестве противоаллергических, гемостатических и восполняющих дефицит Ca^{2+} в организме.

Искусственные радиоактивные изотопы кальция используются в медико-биологических исследованиях при изучении кальциевого обмена.

Барий. Биогенная роль бария изучена пока мало. Все растворимые в воде и кислотах соли бария весьма ядовиты. Нерастворимый в воде и кислотах сульфат бария хорошо поглощает рентгеновские лучи, поэтому его применяют при исследовании желудочно-кишечного тракта человека.

Стронций. В организме животных и человека он в больших количествах накапливается в костной ткани и влияет на процесс костеобразования. Избыток стронция вызывает ломкость костей, «стронциевый рахит». Причиной является замена кальция костного вещества стронцием. Извлечь последний из костей практически невозможно. Повышение радиоактивного фона биосферы может вызвать появление в атмосфере продукта деления тяжелых элементов ^{90}Sr . Оседая в кости, он облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

ГЛАВА 10. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ

10.1. *p*-Элементы IIIA-группы

Бор. Относится к примесным микроэлементам, его массовая доля в организме человека составляет 10^{-5} %. Больше половины общего количества бора находится в скелете, около 10 % приходится на мягкие ткани. Биологическое значение бора недостаточно изучено. Бор играет существенную роль в обмене углеводов и жиров, ряда витаминов и гормонов, влияет на активность некоторых ферментов.

В медицинской практике издавна применяют *ортоборную кислоту* H_3BO_3 и *тетраборат натрия* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) в качестве антисептических средств. Ортоборная кислота входит в состав различных мазей, в виде растворов (1–3-ных %) используется для полосканий ротовой полости и в офтальмологической практике.

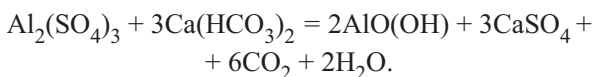
Алюминий. По содержанию в организме человека (10^{-5} %) его относят к примесным микроэлементам. Содержится в легких, печени, костях, входит в структуру нервных оболочек мозга. Избыток алюминия в организме человека приводит к нарушению минерального обмена.

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Применяют наружно в качестве вяжущего средства в водных растворах (0,5–1-ных %) для полосканий, промываний, примочек и спринцеваний при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Назначают также для прижиганий при трахоме и как кровоостанавливающее средство при порезах.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$. Обладает адсорбирующим и обволакивающим действием, понижает кислотность желудочного сока, входит в состав комбинированного препарата «Альмагель».

Фосфат алюминия $AlPO_4$. Используется в качестве антацидного, обволакивающего и противоязвенного средства.

В химическом методе очистки воды наиболее часто применяется *сульфат алюминия* $Al_2(SO_4)_3$. Эта соль вступает в реакцию с содержащимся в воде гидрокарбонатом кальция $Ca(HCO_3)_2$:



В результате взаимодействия в осадок выпадает метажидроксид алюминия $AlO(OH)$ в виде хлопьевидного вещества, захватывающего примеси, находящиеся в воде, в том числе и мелкие взвешенные частицы, а также большую часть бактерий.

10.2. р-Элементы IVA-группы

Углерод. С биологической точки зрения углерод является наиболее важным органогеном. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов и гормонов. Общее содержание углерода в организме человека достигает 21,15 % (15 кг на 70 кг общей массы тела).

Углерод, обладая исключительной способностью создавать вместе с другими элементами длинные цепи атомов, образует многочисленные разнообразные органические соединения и определяет их структурные особенности. Благодаря углероду возникло все богатство и разнообразие видов растений и животных.

Важнейшей особенностью атомов углерода является его способность к образованию кратных связей. Здесь уместно отметить, что способность образовывать кратные связи присуща почти исключительно углероду, азоту и кислороду. В тех редких случаях, когда мы встречаем кратные связи помимо этой тройки элементов, они чаще всего образуются серой и фосфором.

Длительное вдыхание каменноугольной пыли может привести к антракозу, заболеванию, сопровождающемуся отложением угольной пыли в ткани легких и лимфатических узлах, склеротическими изменениями легочной ткани.

В свободном виде углерод не токсичен, но многие его соединения обладают значительной токсичностью. Особенно вредное действие на организм человека оказывает оксид углерода (II), угарный газ. При вдыхании оксид углерода (II) попадает в кровь и образует прочное соединение с гемоглобином – карбоксигемоглобин. При этом гемоглобин теряет способность связывать кислород, что и является причиной смерти при тяжелых отравлениях угарным газом. Углекислый газ в концентрации более 10 % вызывает ацидоз (снижение pH крови), одышку и паралич дыхательного центра.

В настоящее время широко обсуждаются вопросы загрязнения биосферы оксидом углерода (IV), поступающим из продуктов сжигания топлива. Вызывает беспокойство, что при повышении температуры воздуха на несколько градусов растают материковые льды Антарктиды и Гренландии, что может вызвать подъем уровня Мирового океана от 0,5 до 1,5 м. В результате могут оказаться затопленными низко расположенные города в устьях рек, а также обширные сельскохозяйственные районы. Причина в том, что CO_2 обладает сильными полосами поглощения в инфракрасной области спектра, поэтому CO_2 в атмосфере, пропуская солнечную радиацию, не пропускает назад тепловое инфракрасное излучение, что вызывает «парниковый эффект».

Активированный уголь (карболен) и модифицированные активированные угли широко используются в медицинской практике. Препараты обладают большой поверхностной активностью, способны адсорбировать алкалоиды, соли тяжелых металлов, различные токсины, применяются в гемо- и лимфосорбции. Соль угольной кислоты – *гидрокарбонат натрия* NaHCO_3 понижает кислотность желудочного сока, а водные растворы используются для полосканий и примочек.

Кремний. Микроэлемент. Он жизненно важен для роста и развития высших животных. Повышенным содержанием кремния отличаются ткани, в которых слабо развиты или отсутствуют нервные волокна. Максимальное его количество содержится в коже, хрящах, сухожилиях, в местах активного обызвествления костей, в некоторых тканях глаза (радужная и роговая оболочки).

При высоком содержании во вдыхаемом воздухе нерастворимых соединений кремния (кремнезем, силикаты) развивается профессиональное заболевание – пневмокониоз (силикоз, асбестоз, талькоз) у рабочих горно-рудной, угольной, цементной, фаянсовой и других отраслей промышленности.

Неорганические соединения кремния применяются в медицине.

Силикат алюминия $Al_2(SiO_3)_3$ (белая глина). Используется в качестве обволакивающего и адсорбирующего средства в виде присыпок, паст, мазей.

Трисиликат магния $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$. Применяется в качестве обволакивающего, адсорбирующего и антацидного средства.

Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Используют в виде присыпок, паст и таблеток.

В стоматологической практике применяют *карбид кремния (IV) – SiC (карборунд)* для шлифовки пломб и пластмассовых протезов. *Оксид кремния SiO_2* входит в состав силикатных стоматологических цементах.

Свинец. Биологическая роль свинца не установлена. Соединения свинца токсичны. В организме человека он накапливается в основном в скелете (до 90 %), печени и почках. Ученые считают, что свинец является синергистом, т.е. способствует токсичности других металлов. Симптомами свинцового отравления служит серая кайма на деснах («свинцовая кайма»), бледность лица и губ, запоры, потеря аппетита. Явления острого и хронического отравления (сатурнизм) могут встречаться у рабочих различных производств, связанных с получением и применением свинца. При сатурнизме наблюдается ряд симптомов поражения ЦНС (головная боль, бессонница, судороги, галлюцинации, атрофия зрительного нерва), а также нарушение функций почек (альбуминурия) и желудочно-кишечного тракта («свинцовые колики»).

В медицине соединения свинца применяются только наружно как антисептические и вяжущие средства.

Оксид свинца PbO . Входит в состав свинцового пластыря, используемого при воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе.

Ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Используется в качестве вяжущего средства. Добавки свинца используют при изготовлении одежды для медперсонала рентгеновских кабинетов (фартуки, рукавицы, шлемы), так как свинец поглощает рентгеновские и γ -лучи.

Германий. Микроэлемент. Биологическая роль окончательно не установлена. Соединения германия предотвращают развитие острого кислородного голодания тканей организма, повышают иммунитет, уменьшают проявление болевого синдрома и проявляют антиопухолевую активность. Широко применяемый в медицине женьшень поглощает германий из почвы и накапливает его до 0,2 %. Германий также содержится в чесноке и алоэ, традиционно используемых для профилактики и лечения различных заболеваний человека.

10.3. *p*-Элементы VA-группы

Азот. Это один из важнейших биогенных элементов. Содержание его в живых организмах в расчете на сухое вещество составляет примерно 3 %. Азот входит в состав аминокислот, белков, нуклеотидов, нуклеиновых кислот, биогенных аминов и т.д.

Мы живем в азотной атмосфере (объемная доля азота в воздухе составляет 78 %), умеренно обогащенной кислородом и в очень малых количествах – другими химическими элементами.

Молекулярный азот участия в обмене веществ не принимает. Естественными продуктами обмена веществ в растениях являются нитраты, которые затем поступают в наш организм с пищей и водой. Доказано, что нитраты малотоксичны. Для взрослого человека смертельная доза нитратов составляет от 8 до 14 г при однократном приеме. Съесть такое количество нитратов – дело почти невозможное. Кроме того, раньше предполагали, что в организме человека нитраты превращаются в нитриты, которые с аминами образуют в кислой среде нитрозамины – самые настоящие канцерогены. Подобные превращения происходят в живом организме тогда, когда в эксперименте животным в желудок вводили чистые нитраты, нитриты и амины, необходимые для вышеперечисленных реакций. В действительности эти реакции у человека не происходят в желу-

дочно-кишечном тракте. Во фруктах и овощах присутствуют антиоксиданты, которые блокируют такие реакции. Наш организм производит сам 25–50 % нитратов от потребленных в составе продуктов и напитков. Практически все колбасные и готовые мясные изделия содержат нитраты и нитриты (пищевые добавки E249 – E252), которые придают им розовый цвет и защищают от порчи. Уже во рту под действием бактерий нитраты превращаются в нитриты и со слюной попадают в желудок. Считают, что основная часть нитритов вступает в реакцию с гемоглобином, окисляя двухвалентное железо гемоглобина до трехвалентного и образуется метгемоглобин ($3\text{HbFe}^{2+} + 2\text{NO}_2^- + 14\text{H}^+ = 3\text{HbFe}^{3+} + 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$).

Из другой части нитритов образуются не столько канцерогенные нитрозамины, сколько полезнейший для нас оксид азота (II). Оксид азота (II) рассматривается как фактор, регулирующий тонус сосудов с момента его обнаружения в организме человека и животных. Оксид азота (II) связывается с гемоглобином, и образуются нитрозотиолы ($\text{Hb} - \text{SNO}$). Группа ученых Дж. Стэмлера (США) показала, что $\text{Hb} - \text{SNO}$ расширяет сосуды и усиливает кровоток. В общем случае оксид азота (II) у человека и животных является универсальным физиологическим регулятором не только сердечно-сосудистой системы, но также иммунной и нервной систем.

В медицинской практике применяются некоторые неорганические и органические нитриты, содержащие группы $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$, и органические нитраты, содержащие группы $-\text{O}-\text{NO}_2$. Различные лекарственные формы *нитроглицерина* назначают для купирования или предупреждения приступов стенокардии, особенно препараты пролонгированного (длительного) действия. *Амилнитрит* – представитель органических нитритов и в настоящее время не используется как сердечно-сосудистое средство. Препарат нашел применение как противоядие при отравлении синильной кислотой и ее солями, что объясняется способностью нитритов образовывать в крови метгемоглобин, связывающий ион CN^- , и предупреждать этим поражения тканевых дыхательных ферментов.

Нитрит натрия NaNO_2 . В весьма редких случаях его применяют внутрь как сосудорасширяющее средство при стенокардии, иногда при спазмах сосудов мозга.

Среди других азотсодержащих соединений в медицине применяют оксид азота (I) N_2O и гидроксид аммония NH_4OH . Оксид азота (I), или «веселящий газ», в смеси с кислородом

используют в хирургической практике, оперативной гинекологии, хирургической стоматологии, а также для обезболивания родов.

Он обладает слабой наркотической активностью, в связи с чем необходимо использовать его в больших концентрациях.

Водный раствор аммиака NH_4OH (гидроксид аммония, нашатырный спирт $NH_3 \cdot H_2O$). Используется для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния, для чего небольшой кусок ваты или марли, смоченный нашатырным спиртом, осторожно подносят к носовым отверстиям. В больших концентрациях гидроксид аммония может вызвать рефлекторную остановку дыхания.

Фосфор. Фосфор является пятым из важнейших для биологии элементов вслед за углеродом, водородом, кислородом и азотом. Фосфаты играют две ключевые роли в биологии.

Во-первых, они служат структурными элементами ряда биологических компонентов; например, сахарофосфатный остов нуклеиновых кислот или отложение фосфата кальция костей и зубов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – гидроксиапатит, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ – фторапатит. У человека в костях содержится 5 %, а в зубной эмали – 17 % фосфора.

Вторая, более интересная, роль производных иона ортофосфата связана с переносом энергии. Что же определяет специфическую роль фосфора в организме, т.е. роль агента переноса энергии? Во-первых, фосфор образует более слабые связи, чем кислород и азот. Во-вторых, благодаря наличию 3d-орбиталей атомы фосфора могут образовывать более четырех ковалентных связей. В-третьих, среди элементов третьего периода только фосфор и сера сохраняют способность образовывать кратные связи.

К производным фосфорной кислоты в живых организмах относятся АТФ, АДФ, АМФ, цАМФ, цГМФ и т.д.

В медицине применяется *аденозинтрифосфорная кислота (АТФ)*. Она назначается при хронической коронарной недостаточности, мышечной дистрофии и атрофии, спазмах периферических сосудов.

Мышьяк. Микроэлемент. Биогенная роль мышьяка и формы его содержания в организме до сих пор неизвестны. Однако имеются достоверные данные, согласно которым недостаток мышьяка приводит к понижению рождаемости и угнетению роста, а добавление в пищу арсенита натрия приводит к увеличению скорости роста у человека.

Соединения мышьяка очень токсичны и по своим токсическим свойствам мышьяк относится к накапливающимся ядам. Он накапливается в костях и волосах и в течение нескольких лет не выводится из них полностью. Соединения мышьяка медленно проникают через кожу, быстро всасываются через легкие и желудочно-кишечной тракт.

Механизм воздействия мышьяка на клетку еще полностью не ясен. Однако известно, что мышьяк соединяется с сульфгидрильными группами (SH-группами) белков. Возможно, что мышьяк может инактивировать ферменты, содержащие SH-группы и, таким образом, являться ингибитором дыхательных ферментов.

При хронической интоксикации мышьяк скапливается в волосах, ногтях, эпидермисе и может там обнаруживаться. В малых дозах соединения мышьяка обладают терапевтическим эффектом: оказывают тонизирующее действие, стимулируют синтез гемоглобина и созревание эритроцитов, угнетают лейкопоэз.

В медицине применяется *оксид мышьяка (III)*, или белый мышьяк, As_2O_3 . В стоматологической практике его используют для некротизации пульпы. Внутрь назначают при малокровии, истощении, неврастении. При этих же заболеваниях применяют и растворы *арсенита калия* K_3AsO_3 и *гидроарсената натрия* Na_2HAsO_4 .

10.4. р-Элементы VIA-группы

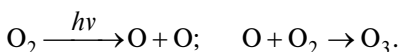
Кислород. Академик В.И. Вернадский писал, что свободный кислород является самым могущественным деятелем из всех известных химических тел. Кислород входит практически во все жизненно важные молекулы. Содержание его в живых организмах в расчете на сухое вещество составляет примерно 70 %.

Объемная доля кислорода в воздухе – 21 %. С содержанием кислорода в воздухе связаны многие жизненные процессы. Например, «горная болезнь» вызывается недостатком кислорода в высокогорных условиях. Уменьшение парциального давления кислорода в воздухе на 1/3 вызывает кислородное голодание, на 2/3 – летальный исход.

Окисление кислородом питательных веществ – углеводов, белков, жиров – служит источником энергии, необходимой для работы органов и тканей живых организмов. Кислород обе-

спечивает организму возможность восстановиться и укрепить свою иммунную систему. Большая часть введенного в организм кислорода выделяется в виде CO_2 , главным образом через легкие.

Аллотропной формой кислорода является озон O_3 . Озон составляет $1 \cdot 10^{-6}$ % объема воздуха; 90 % его сосредоточено на высоте 10–50 км. Общее содержание озона в атмосфере составляет 3–4 млрд т, толщина слоя в среднем 2–3 мм (у экватора около 2 мм, у полюсов около 3 мм). С удалением от поверхности Земли концентрация озона растет и достигает максимума на высоте 20–25 км. Образование озона в атмосфере происходит в результате реакций:



Озон обеспечивает сохранение жизни на Земле, так как озоновый слой задерживает наиболее губительную для живых организмов и растений часть УФ-радиации Солнца с длиной волны менее 300 нм. Массовый выброс в атмосферу оксидов азота в результате полетов реактивных самолетов, использование хлорсодержащих хладонов (фреонов) может привести к убыли озона в атмосфере.

Озон – токсичное вещество для людей, животных и растений (предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³). Малые концентрации озона в воздухе создают ощущение свежести, вдыхание воздуха с концентрацией озона 0,002–0,02 мг/л вызывает раздражение дыхательных путей, кашель, рвоту, головокружение и усталость. Источниками озона являются работающие копировальные установки (ксероксы) и лазерные принтеры, а также источники ультрафиолетового и рентгеновского излучений.

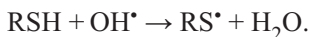
Основную часть производимого озона используют для обеззараживания питьевой воды, что более эффективно, чем хлорирование. В медицине озон применяют в очень небольших концентрациях – для дезодорации и дезинфекции воздуха в лечебных помещениях.

Кислород в медицине применяют для вдыхания при заболеваниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью, при отравлениях оксидом углерода (II), синильной кислотой и т.д. Часто используют смесь 95 % кислорода и 5 % углекислого газа (карбоген). В анестезиологической практике кислород широко применяют в смеси с ингаляционными нар-

котиками. Для лечебных целей можно вводить кислород под кожу, а также в виде кислородного коктейля в желудок (энтеральная оксигенотерапия). В последние годы возникла новая область медицины, называемая *гипербарической медициной*, которая основана на лечении различных заболеваний кислородом при повышенном давлении.

Сера. Сера является одним из шести органоенов (С, Н, N, О, S и Р), атомы которых составляют основную массу органических молекул. В организме сера, как и фосфор, выполняет функцию агента переноса групп и энергии. В биологических системах практически все реакции переноса групп и энергии осуществляются не только органическими фосфатами, но и органическими серосодержащими соединениями. В организме животных и человека сера встречается также в составе серосодержащих аминокислот – цистеина и метионина.

Наличие спаренных остатков цистеина обуславливает образование дисульфидных ($-S-S-$) связей в белках, определяющих их пространственное строение. Сульфгидрильные (тиольные) группы ($-SH$) цистеина являются составной частью активных центров многих ферментов. Сульфгидрильные группы вступают в реакции со свободными радикалами OH^\bullet , образующимися в результате действия ионизирующих излучений на воду и водные растворы:



Радикалы RS^\bullet малоактивны. Поэтому в качестве радиозащитных веществ используются вещества, содержащие сульфгидрильные группы или дисульфидные связи (например, цистеамин, цистамин).

В медицине используется *сера очищенная* как легкое слабительное средство, а *сера осажденная* – наружно в виде мазей и присыпок для лечения псориаза, себорея, чесотки и т.д. Широко используются в медицинской практике *сульфаты натрия* ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – слабительное), *кальция* ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ – медицинский гипс), *магния* ($MgSO_4$ – гипотензивное, седативное, слабительное, желчегонное средство) и *бария* ($BaSO_4$ – рентгеноконтрастное средство).

Селен. Микроэлемент. В организме человека содержится около 14 мг селена. Относится к числу важных микроэлементов, так как стимулирует синтез серосодержащих аминокислот и входит в состав ряда ферментов: пероксидазы, глутатионпероксидазы, ферментов деиодирования тиреоидных гормо-

нов. Селен, входя в состав ферментов, предотвращает окисление липидов и белков клеточных мембран, т.е., является антиоксидантом. Соединения селена предохраняют от отравления ртутью и кадмием (результат конкурентного связывания с белками). Дефицит селена повышает риск возникновения сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний (больше всего селена содержится в мясе и твороге – около 0,2–0,3 мг/кг). Неорганические соединения селена используются в медицине в составе различных минерально-витаминных комплексов.

Тем не менее соединения селена очень ядовиты. Давно известно токсическое действие селенитов и селенатов на сельскохозяйственных животных. Оксиды селена (SeO_2 , SeO_3) и производные вызывают ожоги кожи, поражают слизистые оболочки и дыхательные пути. Одним из симптомов отравления соединениями селена является выпадение волос.

10.5. *p*-Элементы VIIA-группы

Фтор. Является важным микроэлементом. Он жизненно необходим для нормального роста и развития. В организме фтор участвует во многих биохимических реакциях – активирует аденилатциклазу, ингибирует липазы, эстеразу, лактатдегидрогеназы и т.д. Участвует в минеральном обмене веществ при образовании твердых составных частей зубов и ткани скелета. Поэтому в человеческом организме фтор концентрируется больше всего в эмали зубов и костях. В этих тканях фтор находится в форме фторapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Основным источником фтора, получаемого человеком, является питьевая вода, которая должна содержать около 1 мг фтора в 1 л. Если в питьевой воде содержание фтора недостаточно (менее 0,5 мг/л), то это приводит к возникновению кариеса зубов (разрушение эмали). Важнейшее средство профилактики кариеса – фторирование воды. Фторирование питьевой воды с целью доведения содержания в ней фтора до нормы осуществляется путем добавления определенного количества фторида натрия. При избыточном содержании фтора в питьевой воде развивается эндемическое заболевание – флюороз. Оно проявляется потемнением эмали зубов, ее пятнистостью.

В свободном состоянии газообразный фтор является очень сильным ядом. Его вдыхание вызывает мгновенное поражение органов дыхания. При соприкосновении с кожей пары фтора вызывают зуд, раздражение, вплоть до появления пузырей.

В медицине применяется фторид натрия NaF ; он входит в состав зубных паст и используется для профилактики кариеса.

Хлор. Хлор принадлежит к весьма важным биогенным элементам. Анионы хлора Cl^- активно участвуют в биохимических превращениях: активируют некоторые ферменты, влияют на электропроводность клеточных мембран и т.д. Ионы Cl^- наряду с ионами Na^+ являются основным осмотическим веществом биологических жидкостей (плазмы крови, лимфы, спинномозговой жидкости). Газообразный хлор ядовит.

При недостаточной кислотности желудочного сока принимают внутрь *разведенную соляную кислоту* (с массовой долей 8 %) в каплях и микстурах (часто вместе с пепсином). *Хлорную (белильную) известь* CaOCl_2 используют в качестве дезинфицирующего средства.

О применении в медицине хлоридов натрия, калия и кальция см. §§ 6.1, 6.2 и 9.1, 9.2.

Бром. Бром принадлежит к числу биогенных элементов. В организме человека масса брома составляет около 7 мг ($\sim 10^{-5}$ %). Локализуется преимущественно в гипофизе. По поводу роли брома как микроэлемента существуют некоторые сомнения, хотя достоверно известно его седативное действие.

Пары брома сильно ядовиты. Ожоги бромом очень болезненны и долго не заживают. Токсичность бромид-ионов небольшая. Их накопление вследствие медленного выведения из организма приводит к развитию хронического отравления.

В медицине применяются *бромиды аммония* (NH_4Br), *калия* (KBr) и *натрия* (NaBr).

Иод. Для животных и людей иод является необходимым микроэлементом. Из общего количества иода в организме (25 мг) больше половины сосредоточено в щитовидной железе, где он входит в состав гормона тироксина. Этот гормон определяет общую интенсивность процессов обмена веществ в организме. При недостатке иода образование в щитовидной железе тироксина задерживается, что приводит к развитию эндемического зоба. В ряде областей содержание иода в воде и почве ничтожно, что обуславливает и крайне низкое его содержание в пищевых продуктах. В этих случаях питьевая вода и обычная пища не покрывают потребностей организма в иоде, заставляя прибегать к йодированию пищи (обычно путем добавления 15–20 мг KI или NaI на 1 кг поваренной соли). Для йодирования поваренной соли применяют и иодат калия KIO_3 ,

который в определенных условиях превращается в молекулярный иод. Недостаток иода особенно сильно отражается на здоровье детей: они отстают в физическом и умственном развитии. Иоддефицитная диета во время беременности приводит к рождению гипотиреоидных детей (кретинов). Пары иода ядовиты. Они вызывают сильное катаральное воспаление слизистой оболочки носа и глаз.

Для лечения и диагностики заболеваний щитовидной железы используются радиоактивные изотопы ^{131}I , ^{132}I , ^{125}I с коротким периодом полураспада. При эндемическом зобе назначают иодиды калия и натрия; для предупреждения его используют таблетки под названием «**Антиструмин**», содержащие KI. Наружно применяют спиртовой раствор иода (5- или 10 %-ный) как асептическое средство; внутрь назначают для профилактики атеросклероза (по 1–10 капель 5 %-ного раствора). Раствор иода в водном растворе KI (*раствор Люголя*) используют для смазывания слизистой оболочки глотки и гортани.

ГЛАВА 11. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ

11.1. *d*-Элементы IB-группы

Медь. В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди. Примерно 30 % от общего количества меди находится в мышцах. Печень и мозг также богаты медью. В организм она поступает в основном с пищей. Потребность человека в меди 2–3 мг в сутки. В больших концентрациях металлическая медь и ее соединения токсичны.

Ионы меди по сравнению с ионами других металлов активнее взаимодействуют с аминокислотами и белками, поэтому медь образует с биологически активными веществами наиболее устойчивые комплексы (так называемые *клетшевидные* или *хелатные*). Предполагают, что в ходе эволюции, когда природа создавала систему переноса кислорода, у нее был выбор между железом и медью. По-видимому, первоначально у большинства животных пигментом крови служил медьсодержащий белок гемоцианин, но позднее преимущество получил гемоглобин. Гемоцианины обнаруживаются только в плазме,

в то время как гемоглобины расположены внутри красных кровяных клеток (эритроцитов), благодаря чему кровь может переносить гораздо большие количества кислорода. Понятно, что высшие животные с их возросшей потребностью в кислороде должны были переключиться на гемоглобин, тогда как моллюски и членистоногие сохранили гемоцианин, вполне отвечающий их потребностям.

Главная функция меди у высших организмов – каталитическая. В настоящее время известен целый ряд медьсодержащих ферментов (церулоплазмин, тирозиназа, цитохромоксидаза).

При недостатке меди в организме может развиваться болезнь – медьдефицитная анемия. Медь необходима для усвоения железа, в частности при синтезе цитохромоксидазы. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительной ткани и кроветворение.

Из соединений меди в медицине находит применение *пентагидрат сульфата меди (II)* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ как антисептическое и вяжущее средство для наружного применения (раствор для смазывания ожоговой поверхности кожи, глазные капли), $CuSO_4$ и CuO входят в состав минерально-витаминных комплексов (витрум, юникап М, кальцемин).

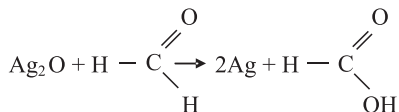
Серебро. Физиологическая роль серебра в живом организме изучена недостаточно. Серебро – ультрамикрэлемент. В организме человека его содержится менее 10^{-12} %. Серебро концентрируется в печени, гипофизе, эритроцитах, в пигментной оболочке глаза.

В медицинской практике применяют *нитрат серебра* $AgNO_3$ (*ляпис*) и коллоидные препараты серебра – *колларгол* и *протаргол*, в которых этот металл находится в растворе в виде мельчайших твердых частиц. Колларгол и протаргол в виде водных растворов и мазей применяют для смазывания воспаленных слизистых оболочек верхних дыхательных путей, для промывания гнойных ран, в глазных каплях, при рожистых воспалениях и т.д.

Использование нитрата серебра обусловлено прежде всего его антимикробной активностью. В небольших концентрациях препарат оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, а в более крепких растворах прижигает ткани.

Нитрат серебра применяется в детской стоматологии для консервативного лечения кариеса у детей. Сначала из нитрата серебра получают аммиачный раствор оксида серебра и

10 %-ный формалин. Химизм этого процесса может быть выражен следующим образом:



Образующаяся серебряная пленка посылает в окружающее пространство ионы серебра, которые обладают бактерицидным действием.

Растворы нитрата и хлорида серебра применяются для пропитки перевязочного материала – бумаги, ваты, марли.

Золото. Микроэлемент, обнаруженный в организме человека. Его роль еще только начинают изучать.

Золото обладает уникальными фармакологическими свойствами. Препараты золота используют в медицине в виде взвеси в масле (российский препарат *кризанил*, зарубежный – *мио-кризин*) или водорастворимых препаратов (зарубежные – *санокризин* и *солганол*) для инъекций при лечении хронических артритов.

Радиоактивное золото (^{198}Au) применяется для лечения злокачественных опухолей. Короткий период полураспада радиоактивного золота (2,69 дня) позволяет вводить препарат в организм без последующего его извлечения.

Некоторые сплавы золота с медью и серебром находят применение в зубном протезировании.

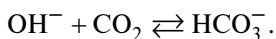
Сплав 916-й пробы, содержащий 91,6 % Au, 4,2 % Cu и 4,2 % Ag, используется для изготовления мостовидных протезов, коронок, вкладок, полукомок и фасеток. Сплав 750-й пробы содержит 75 % Au, 8,3 % Ag и 16,7 % Cu, а сплав 583-й пробы – 58,3 % Au, 13,7 % Ag и 28 % Cu.

11.2. d-Элементы IIВ-группы

Цинк. Обнаружен во всех органах и тканях человека и высших животных. Наиболее богаты цинком печень, поджелудочная железа и половые железы, гипофиз и надпочечники.

Физиологическая функция цинка осуществляется благодаря связи его с ферментоактивными белками (карбоангидраза, карбоксипептидаза, аминопептидаза, щелочная фосфатаза).

Высокое содержание цинка в эритроцитах объясняется тем, что большая часть его входит в состав угольной ангидразы (карбоангидразы), участвующей в газообмене и тканевом дыхании. Карбоангидраза катализирует реакции:



Цинк активирует биосинтез витаминов С и В. Установлено стимулирующее влияние Zn^{2+} на фагоцитарную активность лейкоцитов.

Многие соединения цинка используются как вяжущие, антисептические средства для наружного применения: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – глазные капли; ZnO – присыпки, мази, пасты при кожных заболеваниях; *цинк-инсулин* – препарат для лечения сахарного диабета.

Кадмий. Биологическая роль кадмия изучена крайне мало. Физиологическая роль кадмия в животном организме связана с его влиянием на активность некоторых ферментов и гормонов и зависит главным образом от связывания кадмием сульфгидрильных ($-\text{SH}$) групп, входящих в состав белков, ферментов и других биологически активных веществ.

Соединения кадмия обладают высокой токсичностью. Наиболее распространенным в промышленности и важным с точки зрения гигиены труда является оксид кадмия CdO . В производстве он образуется при выплавке цинка, применяется для изготовления щелочных аккумуляторов и получения сульфида кадмия (желтой краски).

В Японии широко распространено костное заболевание «итай-итай» – результат загрязнения кадмием воды на рисовых полях при обработке их фунгицидами. Болезнь выражается в сильной хрупкости костей.

Ввиду высокой токсичности препараты кадмия в медицине не применяются.

Ртуть. Накапливается главным образом в печени и почках.

Ртутное заражение почвы, природных вод, растений и животных в настоящее время характерно для многих регионов планеты. Оно связано с поступлением большого количества ртути в биосферу в виде продуктов промышленного производства, выхлопов транспорта, ядохимикатов. При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями появляются металлический привкус во рту, сильное слюнотечение, слуховые и обо-

нятельные галлюцинации, головные боли, наблюдается ослабление памяти («меркуризм»). Механизм токсического действия соединений ртути включает помимо связывания с карбоксильными, аминными и сульфгидрильными группами белков необратимое ингибирование активности ферментов, содержащих селен (например, тиоредоксин-редуктазы, играющей важную роль в борьбе с окислительным стрессом).

Хотя все ртутные соли ядовиты, многие из них применяются в медицине. Для лечения кожных заболеваний используется оксид ртути (II) в виде мази. Хлорид ртути (II) HgCl_2 обладает высокой токсичностью, при работе с ним необходимо соблюдать большую осторожность; растворы в разведении 1 : 1000 применяются для дезинфекции белья, предметов ухода за больными, помещений, медицинского инструментария.

В медицине используют не только соединения, но и саму ртуть и ее пары (ртутные термометры, ртутные манометры в аппаратах для измерения кровяного давления). В больницах и физиотерапевтических кабинетах поликлиник ультрафиолетовые лучи, полученные от ртутно-кварцевых ламп, глубоко прогревают ткани, губительно действуют на многие микроорганизмы.

В стоматологической практике находят значительное применение в качестве пломбировочного материала амальгамы (медная, серебряная, кадмиевая и т.д.). Эти амальгамы легко размягчаются при нагревании, а при температуре тела становятся твердыми, образуют твердую пломбу. Пломбирование зубов амальгамами недопустимо, если поблизости в ротовой полости имеются золотые коронки. Дело в том, что золото легче образует амальгаму и наличие амальгамной пломбы может быстро привести к разрушению золотой коронки.

Неорганические соединения ртути под действием ферментов микроорганизмов превращаются в ион метилртути CH_3Hg^+ . Соединения метилртути растворимы в жирах (липидах) и потому легко проникают через клеточные мембраны, накапливаются в организме, в конечном итоге вызывают необратимые разрушения и смерть.

11.3. d-Элементы VIB- и VIIB-групп

Хром. Хром – постоянная составная часть растительных и животных организмов. Биологическая активность хрома объясняется главным образом способностью ионов Cr^{3+} образо-

вывать комплексные соединения. Например, ионы Cr^{3+} участвуют в стабилизации структуры нуклеиновых кислот.

Недостаток Cr^{3+} в организме приводит к возникновению резистентности к инсулину. Одним из последствий этого является резкое повышение глюкозы в крови – гипергликемия. Риск недостаточности Cr^{3+} возрастает в старости, во время беременности и при недостаточном питании.

Соединения хрома со степенью окисления +6 (в живых организмах не образуются) являются сильными канцерогенами, способными легко проникать через биологические мембраны и вызывать повреждения клеточных мембран.

Соединения хрома ядовиты и в медицине не применяются.

Молибден. Физиологическое значение молибдена для организма животных и человека было впервые показано в 1953 г. с открытием влияния этого элемента на активность фермента ксантиноксидазы. Ксантиноксидаза катализирует окисление ксантина кислородом в мочевую кислоту. Молибден входит в состав ряда ферментов (альдегидоксидазы, сульфитоксидазы, ксантиндегидрогеназы и др.), которые катализируют окислительно-восстановительные реакции в растительных и животных организмах. Недостаток молибдена в организме сопровождается уменьшением содержания в тканях ксантиноксидазы. При недостатке молибдена страдают анаболические процессы, наблюдается ослабление иммунной системы. Высоко содержание молибдена в печени и почках. В крови молибден распределяется равномерно между форменными элементами и плазмой в виде комплексов с белками. В печени и почках молибден образует также белковый комплекс.

В целом токсичность соединений молибдена относительно небольшая. Токсическая доза для человека – 5 мг/кг, летальная доза – 50 мг/кг. За сутки в организм взрослого человека поступает вместе с пищей 75–250 мкг молибдена.

В медицине в диагностических целях применяют радиоизотопы молибдена при сканировании печени и исследовании циркуляции крови в мышцах.

Марганец. Незначительное содержание марганца в организме позволяет отнести его к микроэлементам. Биогенная функция ионов Mn^{2+} состоит в регуляции активности ферментов. Кроме этой функции ионы Mn^{2+} обладают широким спектром биологических эффектов: оказывают влияние на кроветворение, минеральный обмен, рост, размножение и т.д. Ионы Mn^{2+} также стабилизируют структуру нуклеиновых кислот.

В медицине используется *перманганат калия* $KMnO_4$. Этот антисептик применяется в водных растворах для промывания ран, полоскания горла и т.д.

11.4. d-Элементы VIIIВ-группы

Железо. Среди биоэлементов, важных для жизнедеятельности всех живых существ, железо, по-видимому, играет доминирующую роль, так как оно является активатором многих каталитических процессов в организме и участвует в транспорте газов кровью.

В организме взрослого человека содержится около 3,5 г железа. Основная его масса сконцентрирована в дыхательном пигменте эритроцитов – гемоглобине. Гемоглобин – сложный белок, молекула которого состоит из двух частей: белковой (глобин) и железосодержащей (гем). Гем – комплекс железа с замещенным порфирином (замкнутым циклом из четырех пиррольных колец). В составе молекулы гемоглобина четыре гема, и в каждом – по атому железа. И хотя на долю этих атомов приходится всего 0,35 % массы огромной молекулы, именно железо придает ей уникальное свойство – способность захватывать молекулярный кислород и отдавать его там, где он нужен.

Значительная часть железа содержится в мышечном белке – миоглобине, структурном «родственнике» гемоглобина, который также способен обратимо связывать молекулярный кислород. При недостатке железа в организме человека (или большой потере его) развивается железодефицитная анемия.

Для лечения железодефицитных анемий, а также при слабости и истощении организма применяются следующие препараты железа: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (входит в состав комплексных препаратов – ферроплекс, феррум-лек, ферро-фольгамма), *глюконат железа (II)*, *фумарат железа (II)* (ферретал, юникап-М), *хлорид железа (II)* (ферамид).

Кобальт. Ион Co^{3+} входит в состав витамина B_{12} (кобаламина). Это единственный из ионов металлов, входящий в структуру витаминов. Витамин B_{12} необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов. Ионы Co^{2+} выступают в качестве кофермента ряда ферментов: аргиназы, карбоксилазы, полипептидазы, лецитиназы и др.

Недостаток витамина B_{12} в организме вызывает злокачественную анемию.

Радиоактивный изотоп кобальта ^{60}Co используется для диагностики и лечения злокачественных опухолей.

Препараты, содержащие кобальт, – эффективные противоанемические средства, например *витамин B_{12} (цианокобаламин)*, *гидрокобаламин*, *кобамамид*.

Никель. Необходимый микроэлемент. В организме взрослого человека содержится 5–13,5 мг никеля и обнаруживается во всех биологических материалах. В организме человека его недостаток приводит к ингибированию нескольких печеночных ферментов (глюкозо-6-фосфат, лактат-, изоцитрат- и глутаматдегидрогеназы), нарушению дыхательных процессов в митохондриях, изменению содержания липидов в печени. В то же время никель обладает общетоксическим действием, вызывает заболевания носоглотки и легких, злокачественные новообразования, дерматиты, экземы.

Никель и его соединения в медицине не применяются.

11.5. Платиновые металлы

К платиновым металлам принадлежат легкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий и платина) металлы.

В 70-х гг. XX в. появились сведения о противоопухолевой активности некоторых комплексных соединений платины. По структуре большинство этих веществ – неэлектролиты, *цис*-изомеры, производные двух- и четырехвалентной платины. Наиболее эффективными из них являются *цис*-дихлородиаминоплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и *цис*-тетрахлородиаминоплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Сплавы платина – иридий, платина – золото, а также сплавы палладия применяются при зубопротезировании. Иридий в сплаве с платиной используется для изготовления электрических стимуляторов сердца.

ГЛАВА 12. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Проблема охраны окружающей среды в значительной мере связана с отрицательным воздействием неорганических веществ, из которых наибольшую экологическую опасность создают тяжелые металлы и их соединения, накапливающиеся

в природных водах, диоксид серы и оксиды азота, загрязняющие атмосферный воздух.

Перед человечеством стоит проблема: как, увеличивая выпуск промышленной и сельскохозяйственной продукции, минимально загрязнять окружающую среду и сохранять природные ресурсы Земли?

В результате быстрого развития техники количество металлов, используемых в производстве, необычайно выросло. После Второй мировой войны почти все элементы Периодической системы Д.И. Менделеева нашли применение в разных отраслях техники и охвачены товарным производством.

Незаменимыми стали легкие металлы (литий, магний, алюминий, бериллий, кальций и др.), тугоплавкие металлы (ванадий, титан, вольфрам, кобальт, молибден, рений, стронций, тантал и др.). Быстро растущие потребности новых отраслей техники привели к росту и развитию производства драгоценных металлов (платины, палладия, рутения, иридия, осмия, золота, серебра и др.), редкоземельных металлов (церия, иттрия, лантана), металлов, обладающих рядом весьма ценных свойств (кадмия, галлия, индия, таллия, сурьмы, германия).

Послевоенный период характеризуется необычайно расширившимся производством и применением «старых», тяжелых, высокотоксичных металлов, таких, как ртуть, марганец, хром, никель, а также цветных металлов (меди, свинца, цинка и др.).

К настоящему времени широкое развитие получило производство и применение сплавов металлов, их разнообразных неорганических и органических соединений.

Увеличение контингента работающих, подвергающихся воздействию металлов и их соединений, привело к тому, что в современной профессиональной патологии болезни, вызванные некоторыми металлами, занимают первое место, причем отмечается увеличение частоты этих заболеваний и особенно рост профессиональных аллергических дерматозов, среди которых участилась экзема. Таким образом, соединения целого ряда металлов в современных условиях оказались ведущими аллергенами, а именно ими определяется уровень профессиональной патологии.

Число людей, контактирующих с металлами, возрастает не только при их добыче, очистке, использовании, но и в результате загрязнения металлами и их соединениями пищевых продуктов, воздуха, воды. Металлопатология приобретает все более и более широкое распространение из-за угрожающе бы-

строого загрязнения металлами окружающей среды, и проблема оздоровления среды обитания человека становится глобальной.

Кроме промышленного загрязнения природной среды металлами стал известен и другой путь – микробиологический. Оказалось, что штаммы определенных бактерий способны переводить некоторые неорганические соединения ртути типа HgCl_2 в монометилртуть CH_3HgX (где $X = \text{Cl}, \text{Br}$), а затем в диметилртуть. Это очень ядовитые продукты, поглощаемые и чрезвычайно трудно выводимые из организма через желудочно-кишечный тракт. Диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ – летучее металлоорганическое соединение, обнаруживаемое в морской воде и воздухе, распадается под действием ультрафиолетового облучения и вновь попадает в почву и воду с атмосферными осадками. Алкилированию под действием бактерий (как аэробных, так и анаэробных) способны подвергаться Sn, Pb, Tl, Se, Cd и даже золото Au.

Все токсиканты из биосферы постепенно оседают на Землю, что является причиной загрязнения воды, почвы, растений и в конечном итоге нашей пищи.

Биологическая активность металлов связана с их способностью повреждать клеточные мембраны, повышать проницаемость барьеров, связываться с белками, блокировать многие ферментные системы, что в итоге ведет к токсическим изменениям. Соединения металлов, хорошо растворимые в воде и биологических жидкостях, легче проникают через биологические барьеры и вызывают нарушения в организме.

Любой металл, поступивший тем или иным путем в организм, довольно быстро проникает в кровь. Из крови ионы металлов переходят во внутренние органы. Обычно органами максимального накопления металлов в организме являются печень, почки и костная система. Из внутренних органов металлы медленно, приблизительно в течение одного месяца, выделяются из организма, преимущественно почками или кишечником.

Данные токсикометрии позволяют установить сравнительную токсичность всех металлов Периодической системы Д.И. Менделеева и подчеркнуть значительные различия в ней. Если токсичность ионов натрия принять за единицу, то токсичность ионов ртути будет почти в 2300 раз выше. Все металлы по степени токсичности можно разделить на три группы:

1) *высокотоксичные металлы* – ртуть, уран, индий, кадмий, медь, таллий, мышьяк, золото, ванадий, платина, бериллий, серебро, цинк, никель, висмут;

2) *умеренно токсичные металлы* – марганец, хром, палладий, свинец, осмий, барий, иридий, олово, кобальт, галлий, молибден, скандий, стронций, сурьма, рутений, родий, лантан, лантаноиды;

3) *малотоксичные металлы* – алюминий, железо, германий, кальций, магний, стронций, цезий, рубидий, литий, титан, натрий.

Металлы расположены по степени токсичности их иона в убывающем порядке. Как видно, самым токсичным является ион ртути, а наименее токсичным – натрия.

Ионы, которые относятся к группе высокотоксичных, вызывают в реальных условиях острые и хронические отравления. Это в основном самые тяжелые металлы, имеющие высокий порядковый номер. К ним относятся переходные металлы, хотя имеются и исключения; в группу входит и такой легкий металл, как бериллий.

Наиболее многочисленная группа умеренно токсичных металлов характеризуется способностью вызывать хронические отравления, часто с довольно тяжелыми клиническими проявлениями.

Малотоксичные металлы из группы щелочных и щелочно-земельных проявляют свое действие как щелочи и не обладают заметной избирательностью. Аэрозоли других металлов этой группы (германия, алюминия, титана и т.д.) способны вызывать разнообразные изменения в легких.

Крайне различная степень токсичности металлов определяется особенностями химических процессов при взаимодействии ионов металлов с живыми структурами. При этом лишь в общем случае можно указать на зависимость токсичности от электронного строения атомов металлов. Характерной особенностью высокотоксичных элементов является незаполненность электронами внешнего и предвнешнего энергетических уровней.

Накопленные токсикологией сведения убедительно показывают, что токсичность неорганических соединений металлов – оксидов и солей – является функцией токсичности металлов в элементарной форме. Это в первую очередь относится к оксидам. То, что ядовитость оксидов – функция металлов, подтверждается сходством специфических проявлений действия

элементов и их оксидов. Таким образом, окисление не оказывает решающего влияния на токсичность, а лишь изменяет в той или иной мере ее степень.

Все оксиды металлов менее ядовиты, чем их соли, причем с увеличением токсичности элемента различие степени токсичности между оксидами и солями уменьшается.

Из химических свойств для токсического действия металлов важной является их валентность. Моновалентные металлы дают простую, а поливалентные – более сложную и пеструю картину отравления. В процессе метаболизма токсичность металла может существенно изменяться с изменением валентности. Например, токсичность ванадия при его переходе из пятивалентного в трехвалентный резко уменьшается, а токсичность мышьяка, наоборот, возрастает. С изменением валентности этих элементов связана детоксикация. Для одних металлов (марганца, хрома, ванадия) токсичность растет с увеличением валентности, для других (сурьмы, мышьяка и др.) такой зависимости нет. От валентности зависит прочность связи металлов с активными группами белков (сульфгидрильными, аминными, карбоксильными и т.д.). Образовав химическое соединение с белком, металл вызывает изменение вторичной и третичной структур этого белка, что способствует формированию нового и чуждого для организма антигена, индуцирующего аллергизацию организма.

В организм человека металлы-аллергены поступают обычно в неблагоприятных производственных условиях, когда одновременно на человека действует и ряд других высокотоксичных веществ (оксиды азота, пары соляной кислоты, хлор, сернистый газ, монооксид углерода и др.), которые тоже обладают выраженным раздражающим и общетоксическим влиянием.

Потенциально экологически опасным продуктом является диоксид углерода, хотя он обычно не рассматривается как загрязнитель среды. Увеличение концентрации диоксида углерода в атмосфере может вызвать парниковый эффект (см. § 10.2).

Большую опасность с учетом масштабности действия представляют газовые выбросы высокотоксичных диоксидов серы и азота, которые происходят при переработке различных руд. Взаимодействуя с водой облаков, они создают кислотную среду (отсюда происхождение термина «кислые дожди»). Обычно кислотность дождевой воды отвечает рН 5,6; известны случаи, когда значение рН достигало 4,3 и даже 1,5. Кислые дожди оказывают вредное влияние на экологическую сис-

тому. Если они выпадают в районах, богатых известняком, то влияние их нейтрализуется. Нейтрализация отсутствует в безизвестняковых горных породах и почвах, рН воды в озерах может опуститься ниже 5. Вредное действие кислотности проявляется также в том, что кислотная среда переводит в раствор металлы из оксидов, а это могут быть такие токсичные металлы, как цинк, железо, марганец, алюминий и т.д.

Серьезное осложнение в экологическую проблему городов вносит образование смога и аналогичных загрязнений за счет высокотоксичных оксидов азота, которые в значительном количестве выделяются при работе двигателей внутреннего сгорания. Процесс образования смога включает следующие реакции: $N_2 + O_2 = 2NO$ (в цилиндре двигателя); $2NO + O_2 = 2NO_2$; $NO_2 + h\nu = NO + O$; $O + O_2 = O_3$. Озон, образующийся в данном процессе, является сильным окислителем. Кроме того, он обладает раздражающим действием.

Воздух загрязняется также промышленными дымами, которые могут содержать помимо сажи частицы тяжелых металлов, вызывающие заболевания легких. Улавливание таких металлов – необходимое санитарно-гигиеническое требование.

В настоящее время многочисленные примеры убеждают в том, что причины ухудшения природной среды разнообразны и часто неожиданны. Суровым уроком явилась авария на Чернобыльской АЭС и трудности, связанные с ликвидацией загрязнения природных вод, растительности и почв пострадавшего района. Не менее важно установить пути миграции загрязнителей, области их концентрации и условия перехода в неопасное для живых организмов состояние.

Одним из последствий аварии на Чернобыльской АЭС является загрязнение окружающей среды не только радиоактивными нуклидами, но и свинцом. Для тушения пожара на ЧАЭС было сброшено около 2400 т свинца. Значительная его часть подвергалась испарению из расплавленного состояния и в ощутимых количествах ингалировалась населением. При ингаляционном пути поступления свинец достаточно эффективно всасывается в организм.

Сейчас официально признано, что 10 мкг свинца на 1 дл – опасный уровень свинца в крови, вызывающий серьезные неврологические симптомы у детей (нарушение слуха, умственной и психической деятельности). Токсикологические исследования детей в ряде пострадавших районов Беларуси показа-

ли увеличение содержания свинца в крови и моче. Результаты медико-экологического мониторинга, проведенного в 1994 г., свидетельствуют о том, что более чем у 20 % детей г. Минска содержание свинца в крови также превышает допустимый уровень.

ГЛАВА 13. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ЕГО БИМЕДИЦИНСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Химический анализ является методом химии как науки и позволяет устанавливать качественный и количественный состав вещества. В соответствии с этим в химическом анализе различают методы обнаружения (качественный анализ) и определения (количественный анализ).

Качественный анализ предназначен для качественного обнаружения вещества, элементов (ионов) и функциональных групп.

Количественным анализом устанавливают количество элементов (ионов), функциональных групп в веществе или веществ в материалах.

По сложности анализируемого объекта различают: *элементный анализ* (обнаружение и определение элементов), *функциональный* (различных функциональных групп), *молекулярный* (отдельных химических соединений).

Вещества анализируют различными методами. Применяют химические, инструментальные и биологические методы анализа.

Химические методы основаны на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально.

В *инструментальных методах* применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменение их свойств. Инструментальные методы делят на две группы: физические и физико-химические. Физическими методами измеряют физические свойства веществ – вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится. В физико-химических методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящие в ходе химической реакции. Чаще всего физико-химические методы анализа приме-

няют для фиксирования окончания аналитической реакции, которое определяют по изменению оптических, электрохимических и других свойств среды.

Биологические методы применяют в анализе биологически активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

Наиболее важный вид химического анализа для клинических врачей – *биохимический*. В биохимическом анализе анализируемыми объектами являются кровь, моча, спинномозговая жидкость, слюна и т.д. Так, определение в плазме крови ионов Na^+ и K^+ имеет важное значение, поскольку нормальный ритм сердца во многом зависит от соотношения их концентраций. С резко выраженной гиперкалиемией всегда сопряжена опасность остановки сердца. Полезную информацию об обмене кальция и фосфора в организме дает определение Ca^{2+} и фосфат-ионов в крови и моче. Гипофосфатемия обнаруживается у детей на ранней стадии развития. Среди *d*-элементов наиболее широкое клинико-диагностическое значение имеет определение в крови ионов меди, железа, кобальта, цинка и т.д. Например, определение Fe^{2+} в крови является необходимым для суждения об эффективности лечения больных железodefицитной анемией.

Для врачей санитарно-гигиенического профиля огромную роль играют такие прикладные виды химического анализа, как пищевой (анализ продуктов питания), санитарно-химический (анализ воздуха, воды, почвы) и токсикологический (обнаружение и определение токсических веществ).

Для фармацевтов прикладной областью является фармацевтический анализ, цель которого – определение качества лекарств, изготавливаемых медицинской промышленностью и аптеками. Фармацевтический анализ рассматривается фармацевтической химией, изучающей получение, свойства и методы химического анализа лекарственных препаратов. В фармацевтической аналитической службе используются также токсикологический и судебно-химический анализы.

ГЛАВА 14. ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ позволяет устанавливать, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав.

При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному.

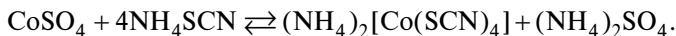
При определении содержания химических элементов в различных органах и тканях организма человека последние подготавливают для анализа путем минерализации органических веществ серной, азотной и хлорной кислотами. Полученный минерализат анализируют на содержание различных элементов.

14.1. Методы качественного анализа

Для обнаружения и определения веществ проводят химические реакции в сухом виде или в растворе. Испытания сухим путем проводятся при высокой температуре (пирохимический метод) или при нормальных условиях (метод растирания порошков).

При *пирохимическом методе* исследуемое вещество на конце платиновой проволоки, один конец которой запаян в стеклянную палочку, вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе (твердое вещество или раствор) определенных ионов. Если данное вещество, например, окрашивает бесцветное пламя горелки в ярко-желтый цвет, то это указывает на присутствие натрия в исследуемом веществе.

Метод растирания порошков основан на образовании окрашенных соединений в результате реакции между двумя твердыми веществами. Так, если растирать сульфат кобальта (II) с роданидом аммония, то образуется комплексное соединение кобальта, окрашенное в синий цвет:



При растирании солей аммония с известью образуется аммиак, который легко определить по специфическому запаху или с помощью смоченной лакмусовой бумажки:



Лакмусовая бумажка синее в присутствии аммиака.

Реакции, проводимые сухим путем, в качественном анализе являются *вспомогательными* и применяются главным образом для предварительного исследования веществ. Главную роль играют реакции, проводимые *мокрым путем*, происходящие между веществами в водных растворах. Исследуемое ве-

щество должно быть предварительно растворено в дистиллированной воде или кислотах. В качестве растворителей чаще всего используют соляную и азотную кислоты, реже – царскую водку (смесь из трех объемов концентрированной соляной кислоты и одного объема концентрированной азотной кислоты) и растворы щелочей. Одни вещества легко растворяются при обычной температуре, другие – при нагревании.

Некоторые химические вещества определенного состава кристаллизуются в характерной для данного вещества форме. Для обнаружения таких веществ применяют микрокристаллоскопический анализ, в котором используют зависимость формы и физических свойств кристаллов от их состава. При проведении микрокристаллоскопического анализа на предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и каплю реактива. В зоне соприкосновения капель (или при их смешении) образуются кристаллы осадка.

Иногда прибегают к выполнению реакций капельным методом. Реакцию проводят на фильтровальной бумаге, часовом стекле, специальных пластинках с углублениями или в маленьких фарфоровых тиглях. На полоску фильтровальной бумаги наносят в определенной последовательности анализируемый раствор и реактивы и наблюдают появление пятен определенного цвета. На бумаге часто одновременно с обнаружением ионов происходит и их разделение. При выполнении анализа на часовых стеклах и пластинках наблюдают появление или растворение осадков или образование комплексов определенного цвета.

Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения классифицируют на макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-, субмикро- и субультрамикрометоды (табл. 14.1)

Таблица 14.1. Классификация методов анализа по массе и объему взятого для анализа вещества

Название	Новое название*	Масса и объем исследуемого вещества	
		г	мл
1	2	3	4
Микроанализ	Грамм-метод	1–10	1–100
Полумикроанализ	Сантиметр-метод	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	10^{-6} – 10^{-3}	10^{-4} – 10^{-1}

1	2	3	4
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	10^{-9} – 10^{-6}	10^{-6} – 10^{-4}
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	10^{-12} – 10^{-9}	10^{-10} – 10^{-7}
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	10^{-12}	10^{-10}

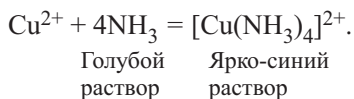
*Номенклатура методов анализа, принятая секцией аналитической химии ИЮПАК (международный союз теоретической и прикладной химии).

Метод анализа выбирают в зависимости от предполагаемого содержания вещества и от предела обнаружения применяемой реакции.

При изучении качественного химического анализа в учебных лабораториях применяется полумикрометод (полумикроанализ).

14.2. Чувствительность и специфичность реакций. Дробный и систематический анализ

Классический химический метод качественного анализа основан на применении качественных аналитических реакций, т.е. химических реакций, сопровождающихся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

Чувствительность реакции характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

Предельная концентрация C_{\min} – это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат. *Предельное разбавление* G – величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением $1 : G$, которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще за-

метен. Например, для реакции Cu^{2+} с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1 : 250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г Cu^{2+} в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Среди аналитических реакций различают специфические.

Специфическая реакция – это аналитическая реакция, свойственная только данному иону. Например, реакция обнаружения иона NH_4^+ действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии иода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси независимо от присутствия в ней других ионов. Обнаружение ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется *дробным анализом*.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан *систематический анализ*. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются *групповыми реагентами*. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических избирательные (или селективные) реакции проходят с несколькими ионами или веществами. Например, ионы Cl^- образуют осадки с катионами Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , следовательно, данная реакция является селективной для указанных катионов, а соляная кислота HCl может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Применение групповых реагентов предоставляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей: задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором ожидаемого осадка. В таком случае нет смысла проводить реакции на отдельные ионы этой группы.

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, позволяющее отделять (или отличать) одни группы ионов от других.

Существуют разные системы группового разделения ионов: сероводородная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная, тиацетамидная и др. Наибольшее распространение получили сульфидная и кислотно-основная классификации, которые наиболее подробно описываются в учебниках по аналитической химии.

ГЛАВА 15. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В количественном анализе (как и в качественном) широко используются химические, физико-химические и физические методы. Среди химических методов применяются гравиметрический (весовой), титриметрический (объемный) и газовый анализы. Из физико-химических методов анализа наибольшее практическое значение имеют оптические методы (фотометрия, турбидиметрия, нефелометрия и др.); электрохимические и хроматографические, а из физических – фотометрия пламени, эмиссионный спектральный и люминесцентный анализы.

В основе количественного анализа часто лежат те же химические реакции, которые применяются в качественном анализе. Однако не каждая реакция применима для количественного определения, несмотря на то, что она может являться очень чувствительной и специфической для данного иона в качественном анализе.

15.1. Основные понятия в титриметрическом анализе и условия его проведения

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента R , израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом X : $X + R \rightarrow P$, где P – продукт реакции.

Ранее данный вид анализа называли объемным в связи с тем, что наиболее распространенным в практике способом количественных определений является точное измерение объема раствора известной концентрации, израсходованного на реакцию с определяемым веществом *X*. Сейчас термин «объемный» не используют, так как понятие «титрование» имеет более широкий смысл: реагент, в принципе, можно добавлять не только в виде раствора, но и в виде порошка, таблеток или бумаги, пропитанной раствором реагента.

В основе титриметрического определения вещества лежит химическая реакция, которая происходит в результате смешивания двух растворов. К точно измеренному объему раствора вещества неизвестной концентрации или к точно взвешенной навеске определяемого вещества, растворенной в произвольном объеме воды, приливается раствор точно известной концентрации. Этот процесс называется *титрованием*. Раствор, который содержит вещество с неизвестной концентрацией, называется *анализируемым раствором*. Раствор точно известной концентрации называется *титрантом* или *рабочим раствором*.

Химическая реакция заканчивается тогда, когда количество вещества эквивалента в добавленном растворе титранта равно количеству вещества эквивалента анализируемого вещества в растворе. Конец реакции называется *точкой стехиометричности* или *точкой эквивалентности*. Эта точка, называемая также *конечной точкой титрования*, в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности. Экспериментально конец титрования определяют по появлению (исчезновению) окраски раствора, прекращению выделения осадка либо с помощью индикаторов или какого-нибудь физико-химического свойства раствора.

Индикаторы — это вещества, которые способны изменять свою окраску в точке эквивалентности (подробнее см. § 16.3). Для определения точки эквивалентности можно использовать изменение различных физических свойств раствора: температуры, электрической проводимости, потенциала индикаторного электрода. Для применения таких методов необходима специальная аппаратура. При проведении титриметрического анализа надо прежде всего знать точную концентрацию титранта (понятие «точная концентрация» здесь условно, так как приходится иметь дело с приблизительными экспериментальными данными); точной будем называть такую концентрацию, которая в числовом выражении имеет четыре значащие цифры (например: 1,523; 0,01264; 0,3000).

Объемы титранта и анализируемого раствора должны быть точно известны. Для измерения объемов жидкостей с точностью до 0,01–0,03 мл необходимо пользоваться специальной мерной посудой – мерными колбами, пипетками, бюретками. Рабочие растворы, или титранты, получают растворением хорошо очищенного исходного вещества в определенном объеме воды в мерной колбе, объем которой доводят водой до метки. Такие растворы можно приготовить только в том случае, если первичный стандарт, т.е. вещество, из которого готовят такой раствор, отвечает целому ряду требований: имеет хорошо известный состав, точно отвечающий химической формуле; устойчиво при хранении; легко растворяется в воде; обладает большой молярной массой (чем больше молярная масса данного исходного вещества, тем меньше ошибка при взвешивании). Лишь немногие вещества удовлетворяют или почти удовлетворяют этим требованиям, и поэтому число веществ, пригодных в качестве первичных стандартов, ограничено.

Например, нельзя приготовить из точных навесок растворы HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , так как эти исходные вещества могут содержать некоторое количество воды. Растворы NaOH или KOH поглощают CO_2 и воду из воздуха, и их растворы также нельзя приготовить из точных навесок. Растворы данных веществ готовят с приблизительной концентрацией, а затем приготовленные растворы стандартизируют, т.е. устанавливают концентрацию точно. Эти растворы называются *вторичными стандартами*. Для их стандартизации применяют первичные стандарты. В качестве первичных стандартов используются декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление стандартных растворов применение специальных ампул (фиксаналов), выпускаемых промышленностью. Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить стандартный раствор.

В титриметрическом анализе химическая реакция между рабочим и анализируемым раствором должна отвечать следующим требованиям.

1. Практическое отсутствие обратимости. Если реакция обратима, то в точке эквивалентности смесь содержит и исходные вещества, и продукты.

2. Химические реакции соответствуют своим стехиометрическим уравнениям.

3. Химическая реакция протекает с большой скоростью. Капля добавленного рабочего раствора должна вступать в реакцию с анализируемым веществом за 1–3 с.

4. Возможность определения точки эквивалентности при анализе. В титриметрическом анализе чаще всего используют реакции, в которых при добавлении титранта к раствору анализируемого вещества точка эквивалентности легко обнаруживается. Проблема выбора способа фиксирования точки эквивалентности всегда решается применительно к конкретной методике.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из перечисленных требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

15.2. Моль. Молярная масса. Химический эквивалент. Молярная масса эквивалента. Фактор эквивалентности

Единицей измерения количества вещества в Международной интернациональной системе (СИ) является моль. Моль (n) – это такое количество вещества, которое содержит столько же частиц (атомов, молекул, ионов или др.), сколько содержится атомов углерода в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода-12. Количество вещества x записывается как $n(x)$. Например, $n(\text{KMnO}_4) = 0,2$ моль, $n(\text{Ca}^{2+}) = 2$ моль; 1 моль CaCl_2 содержит 1 моль Ca^{2+} ($6,02 \cdot 10^{23}$ ионов кальция) и 2 моль Cl^- -ионов ($2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ионов хлора).

Масса порции вещества химическим количеством 1 моль получила название *молярной массы*. Молярная масса вещества X обозначается как $M(X)$ и представляет собой отношение массы m вещества к его количеству $n(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}. \quad (15.1)$$

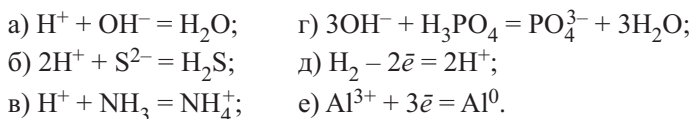
Единицей молярной массы в СИ является кг/моль, но чаще используется г/моль. Например, $M(\text{Fe}) = 56$ г/моль, $M(\text{N}_2) = 28$ г/моль.

В химических реакциях молярное соотношение реагирующих веществ не всегда соответствует 1 : 1. Оно определяется стехиометрическими коэффициентами. Например, в реак-

ции $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ молярное соотношение будет 2 : 1.

При рассмотрении большинства химических реакций удобно пользоваться понятиями эквивалента и фактора эквивалентности. Однако данные понятия химики избегают применять в реакциях комплексообразования и пользуются исключительно молярными массами. Поэтому в данном пособии понятие эквивалента используется только для веществ, участвующих в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях.

Согласно IUPAC, эквивалент – реальная или условная частица, которая эквивалентна одному иону водорода в конкретной кислотно-основной реакции или одному электрону в конкретной окислительно-восстановительной реакции. Реальная частица – это молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть (половина, треть и т.д.) молекулы, атома или иона. Рассмотрим реакции:



В кислотно-основных реакциях а) – г) одному иону H^+ эквивалентны 1 ион OH^- , 1/2 иона S^{2-} , 1 молекула NH_3 , 1/3 молекулы H_3PO_4 . В окислительно-восстановительных реакциях д) – е) одному электрону эквивалентны 1/2 молекулы H_2 , 1/3 иона Al^{3+} . Перечисленные частицы рассматриваются как эквиваленты веществ, участвующих в данных реакциях.

В другой формулировке эквивалент – это реальная или условная частица, которая в реакции обмена или окисления – восстановления взаимодействует с носителем одного элементарного заряда. Например, в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ молекула H_3PO_4 равна эквиваленту, так как она реагирует с одним ионом OH^- . А в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ молекула H_3PO_4 реагирует с двумя ионами OH^- , значит, здесь эквивалент фосфорной кислоты равен 1/2 молекулы H_3PO_4 .

Молярная масса эквивалента вещества X – это масса одного моль эквивалента этого вещества, $M_{\text{эк}}(X)$.

Между молярной массой $M(X)$ и молярной массой эквивалента имеется соотношение:

$$M_{\text{эк}}(X) = \frac{M(X)}{z}, \quad (15.2)$$

где z – суммарный заряд обменивающихся в молекуле ионов для обменных реакций или число электронов, принятых либо отданных молекулой (атомом) вещества, для окислительно-восстановительных реакций. Величина $1/z$ называется *фактором эквивалентности*.

Фактор эквивалентности $f_{\text{эк}}(X)$. Это число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Это величина безразмерная, которую рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов конкретной реакции.

Фактор эквивалентности – меньше или равен единице, а z – всегда целое положительное число:

$$f_{\text{эк}}(X) = 1/z \leq 1. \quad (15.3)$$

С введением фактора эквивалентности молярная масса эквивалента вещества X может обозначаться $M(1/zX)$. С учетом формул (15.2) и (15.3) молярная масса эквивалента вещества X равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X :

$$M_{\text{эк}}(X) = M(1/zX) = 1/z \cdot M(X). \quad (15.4)$$

Единица измерения молярной массы эквивалента вещества – килограмм на моль. Чаще используется грамм на моль. Например, молярная масса эквивалента Na_2CO_3 в реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ равна $M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \cdot 106,0 \text{ г/моль} = 106,0 \text{ г/моль}$. В реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ молярная масса эквивалента равна $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 106,0 \text{ г/моль} = 53,0 \text{ г/моль}$.

Количество вещества (моль), в котором частицами являются эквиваленты, называется *количеством вещества эквивалента*

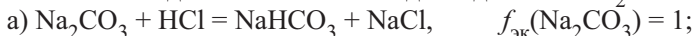
и $n_{\text{эк}}(X)$ или $n\left(\frac{1}{z}X\right)$:

$$n(1/zX) = \frac{m(X)}{M(1/z \cdot X)}. \quad (15.5)$$

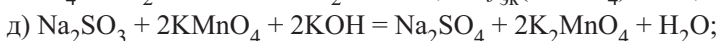
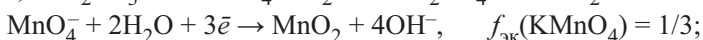
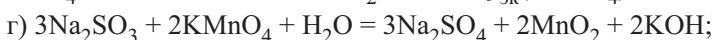
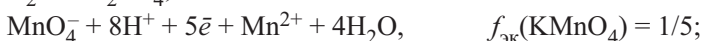
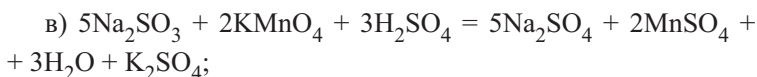
Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях.

Рассмотрим это на следующих примерах.

В кислотно-основных реакциях Na_2CO_3 можно нейтрализовать кислотой до кислой соли или до выделения CO_2 :



В окислительно-восстановительных реакциях KMnO_4 всегда является окислителем:



Продукт восстановления перманганата калия в реакциях в)–д) определяется кислотностью среды: чем ниже кислотность (выше pH) среды, тем слабее окислительная способность перманганата.

Из рассмотренных примеров следует, что при использовании терминов «эквивалент» и «фактор эквивалентности» вещества всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции они относятся.

Если требуется рассчитать количество вещества эквивалента безводной соды в ее навеске массой 5,3 г при проведении реакции с соляной кислотой до CO_2 (см. уравнение реакции б)), то пользуются уравнением

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{5,3}{53} = 0,1 \text{ моль.}$$

15.3. Способы выражения состава раствора

В титриметрическом анализе для выражения состава раствора используют молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента.

Молярная концентрация вещества $C(X)$ – это количество вещества (моль), которое содержится в 1 л раствора. Рассчитывается как отношение количества вещества $n(X)$, содержащегося в растворе, к объему этого раствора V :

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}, \quad (15.6)$$

где $m(X)$ – масса растворенного вещества, г; $M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль. Молярную концентрацию выражают в моль на кубический дециметр (моль на литр). Чаще всего применяется единица измерения моль на литр. Если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то раствор называется *молярным* (1 М). Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль или 0,01 моль растворенного вещества, то раствор соответственно называется *децимолярным* (0,1 М), *сантимолярным* (0,01 М).

Молярную концентрацию часто называют молярностью, хотя такой термин употреблять не рекомендуется, так как его можно перепутать с моляльностью.

Молярная концентрация эквивалента (ранее называлась нормальной концентрацией C_N или нормальностью). Это количество вещества эквивалента, которое содержится в 1 л раствора. Она обозначается $C(1/z \cdot X)$, или $C_{\text{эк}}(X)$, и рассчитывается как отношение количества вещества эквивалента $n(1/z \cdot X)$ в растворе к объему этого раствора V :

$$\begin{aligned} C(1/z \cdot X) &= \frac{n(1/z \cdot X)}{V} = \frac{m(X)}{M(1/z \cdot X) \cdot V} = \\ &= \frac{m(X)}{f_{\text{эк}}(X) M(X) \cdot V}. \end{aligned} \quad (15.7)$$

Единицы измерения молярной концентрации эквивалента такие же, как и для молярной концентрации. Чаще всего применяется единица измерения моль на литр. При одинаковой молярной концентрации эквивалента равные объемы растворов различных веществ содержат одинаковое число эквивалентов этих веществ.

Для записи молярной концентрации эквивалента, например для KMnO_4 в полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, используют такие формы: $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/л, $C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 0,1$ н или 0,1 N раствор KMnO_4 (децинормаль-

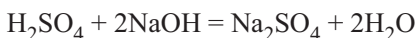
ный раствор KMnO_4 . Если численные значения молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента совпадают (это наблюдается в тех случаях, когда $f_{\text{эк}}(X) = 1$), то употребляют слово «молярный». Например, для 1 М раствора КОН не следует применять выражение «1 н КОН», а нужно использовать выражение «1 М КОН».

Количественная связь между молярной концентрацией вещества и его молярной концентрацией эквивалента выводится на основании уравнений (15.6) и (15.7). Разделив уравнение (15.6) на уравнение (15.7), получим

$$f_{\text{эк}}(X) = \frac{C(X)}{C(1/z \cdot X)}. \quad (15.8)$$

Количество вещества X , а следовательно, и его масса в объеме (литры) раствора могут быть рассчитаны как из молярной концентрации, так и из его молярной концентрации эквивалента, исходя из уравнений (15.6, 15.7, 15.8).

К реакциям, протекающим в стехиометрических отношениях, применим закон эквивалентов. Поэтому, если реакция проведена до конца, число эквивалентов определяемого компонента равно числу эквивалентов реагента. Иными словами, моль эквивалента любой кислоты способен нейтрализовать моль эквивалента любого основания. Например, если реакция между серной кислотой и гидроксидом натрия протекает по уравнению



и концентрация реагирующих растворов выражается молярной концентрацией эквивалента, то для расчетов пользуются соотношением

$$\begin{aligned} C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \\ &= C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}), \end{aligned} \quad (15.9)$$

где $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $C(\text{NaOH})$ – концентрации растворов, моль/л; $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $V(\text{NaOH})$ – объемы растворов, л. Соотношение (15.9) представляет собой математическое выражение закона эквивалентов и позволяет рассчитывать концентрации и объемы реагирующих веществ.

Одним из способов выражения состава раствора является массовая концентрация. Массовая концентрация, имеющая размерность грамм на миллилитр, называется *титром рас-*

твора. Иными словами, титр $T(X)$ – это масса вещества, которая содержится в 1 мл раствора. Титр рассчитывается как отношение массы вещества X к объему раствора (V) в миллилитрах:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}. \quad (15.10)$$

Вычислять титр раствора удобно в лабораториях, где проводятся серийные анализы, что очень часто встречается в фармацевтической практике.

Связь между молярной концентрацией $C(X)$, молярной концентрацией эквивалента $C(1/zX)$ и титром $T(X)$ устанавливается с помощью уравнений (15.11, 15.12):

$$T(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{1000}; \quad (15.11)$$

$$T(X) = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot M(1/z \cdot X)}{1000}. \quad (15.12)$$

Для приготовления растворов определенной концентрации навеску m рассчитывают по формуле

$$m = \frac{C(1/z \cdot X) \cdot M(1/z \cdot X) \cdot V}{1000}, \quad (15.13)$$

где $C(1/z \cdot X)$ – молярная концентрация эквивалента; $M(1/z \cdot X)$ – молярная масса эквивалента; V – объем раствора, мл.

В тех случаях, когда речь идет об отношении массы (или объема, или количества вещества) компонента к массе (или объему, или количеству вещества) всей системы, термин «концентрация» не употребляют, а говорят о «доле» – массовой, объемной или молярной. И выражают эту долю либо дробью, либо в процентах, принимая систему за единицу или за 100 %. Заметим, что все виды долей, в отличие от видов концентрации, представляют собой безразмерные величины.

Для обозначения доли компонента приняты следующие греческие буквы: массовая доля ω (омега); объемная доля φ (фи); молярная доля χ (хи), причем

$$\omega(X) = m(X)/m; \quad (15.14)$$

$$\varphi(X) = V(X)/V; \quad (15.15)$$

$$\chi(X) = n(X)/\Sigma n, \quad (15.16)$$

где $m(X)$, m – массы компонента и всей системы соответственно; $V(X)$, V – объемы компонента и всей системы; $n(X)$, Σn – количество вещества компонента и всей системы. Обратим внимание на некоторые терминологически неправильные выражения. Например, говорят: «Раствор 20-процентной концентрации». Это выражение неверно, поскольку концентрация не выражается в процентах. Уберем слово «концентрация» и получим: «20-процентный раствор». Данное выражение грешит неоднозначностью (массовый процент, объемный процент, молярный процент). Остается одно: «Раствор с массовой долей растворенного вещества 20 %».

Согласно современной терминологии, моляльность также не является концентрацией. *Моляльность раствора* – это количество вещества (в моль), растворенного в 1 кг растворителя. Она обозначается $C_m(X)$ и рассчитывается как отношение количества вещества X к массе растворителя m_s в килограммах:

$$C_m(X) = \frac{n(X)}{m_s} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_s}. \quad (15.17)$$

Изменение температуры влияет на объем раствора и приводит к изменению концентрации, а моляльность не зависит от температуры. В аналитической химии моляльность используют редко.

15.4. Способы титрования

По способу выполнения титрования различают прямое, обратное или косвенное титрование (метод замещения).

При *прямом* титровании к раствору определяемого вещества непосредственно добавляют титрант. Для проведения анализа по этому методу достаточно одного рабочего раствора. Например, для определения концентрации кислоты необходим рабочий раствор щелочи, для определения концентрации окислителя – раствор восстановителя.

При *обратном* титровании к раствору анализируемого вещества приливают известный объем первого титранта, взятого в заведомом избытке. После окончания реакции непрореагировавший первый титрант титруют вторым титрантом. Принцип эквивалентности устанавливает соотношение между количествами эквивалентов трех веществ и записывается в форме

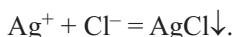
$$C_{\text{эк}}(T_1) \cdot V(T_1) = C_{\text{эк}}(X) \cdot V(X) + C_{\text{эк}}(T_2) \cdot V(T_2)$$

или

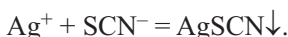
$$C\left(\frac{1}{z} T_1\right) \cdot V(T_1) = C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) + C\left(\frac{1}{z} T_2\right) \cdot V(T_2).$$

Первый (добавленный в избытке) и второй титранты обозначены соответственно индексами 1 и 2.

Метод обратного титрования может применяться для определения концентрации хлорид-ионов. Известный объем рабочего раствора AgNO_3 , взятый в избытке, добавляется к анализируемому раствору. Происходит реакция

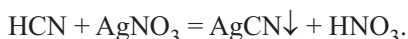


Избыток раствора AgNO_3 определяют с помощью другого рабочего раствора – тиоцианата аммония NH_4SCN :

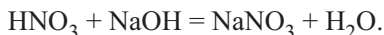


При *косвенном* титровании к анализируемому раствору приливается в избытке реагент, который реагирует с определяемым веществом. Затем концентрация одного из продуктов реакции определяется титрованием.

Например, для определения концентрации циановодородной кислоты добавляют раствор AgNO_3 в избытке. Происходит реакция



Затем концентрация азотной кислоты легко определяется с помощью рабочего раствора щелочи NaOH :



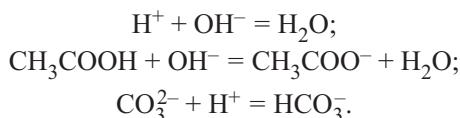
В этом случае слабая циановодородная кислота замещается в эквивалентных количествах сильной и принцип эквивалентности записывается так же, как и для прямого титрования.

15.5. Классификация методов титриметрического анализа

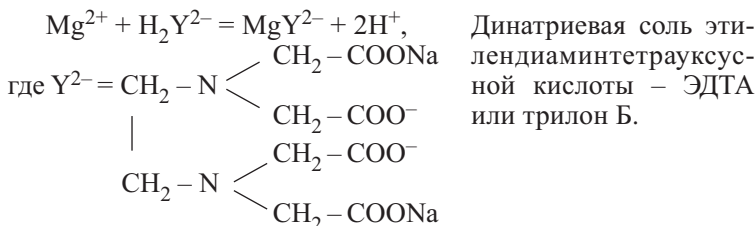
В титриметрическом анализе используют реакции различного типа (кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и т.д.), удовлетворяющие тем требованиям, кото-

рые предъявляются к титриметрическим реакциям. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта (например, в argentометрических методах титрантом является раствор AgNO_3 , в перманганатометрических – раствор KMnO_4 и т.д.). По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют методы титрования с цветными индикаторами, методы потенциометрического титрования, кондуктометрического, фотометрического и т.д. При классификации по типу основной реакции, протекающей при титровании, обычно выделяют следующие методы титриметрического анализа.

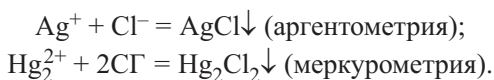
1. *Методы кислотно-основного титрования*, основанные на реакциях, связанных с процессом передачи протона:



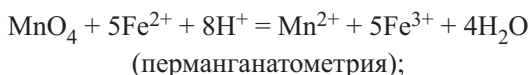
2. *Методы комплексообразования*, использующие реакции образования координационных соединений (комплексометрия):

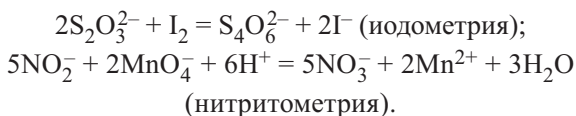


3. *Методы осаждения*, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений:



4. *Методы окислительно-восстановительного титрования*, основанные на окислительно-восстановительных реакциях (оксидиметрия):





15.6. Измерение объемов растворов и посуда в титриметрическом анализе

Для точного измерения объемов в титриметрическом анализе используются пипетки, бюретки и мерные колбы (см. рис. 15.2 – 15.4). Для не очень точных объемных измерений применяют цилиндры, мензурки и мерные пробирки. При измерении объемов глаз экспериментатора должен находиться на одном уровне с мениском отмериваемой жидкости. Прозрачные жидкости отмеривают по нижнему краю мениска, а окрашенные, например раствор KMnO_4 , – по верхнему (рис. 15.1.).

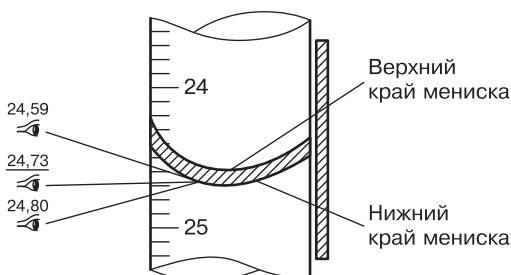


Рис. 15.1. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаза (правильный результат подчеркнут)

Мерные пипетки (рис. 15.2.) применяются для отмеривания и переноса заданного объема раствора из одного сосуда в другой. Они бывают двух типов: градуированные (емкостью 1, 2, 5, 10 и 25 мл) и пипетки Мора с одной меткой (емкостью от 1 до 100 мл). Пипетка Мора имеет в средней части расширение, на котором указаны объем и температура калибровки пипетки. Выше расширения имеется круговая метка. Наполнение пипетки производится всасыванием раствора с помощью резиновой груши, плотно насаженной на верхний конец пипетки. Хранят пипетки в специальных штативах в вертикальном положении.

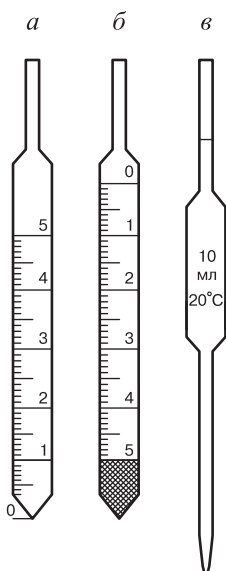


Рис. 15.2. Пипетки:
а, б – градуированные; в – пипетка Мора

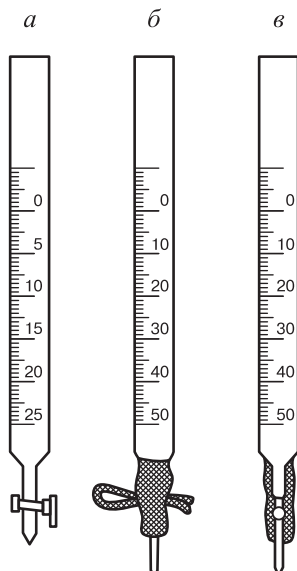


Рис. 15.3. Бюретки:
а – с краном; б – с зажимом; в – с шариковым затвором

В биохимических исследованиях и клиническом анализе часто применяют градуированные и неградуированные микропипетки на 0,1 и 0,2 мл.

Бюретки – это градуированные стеклянные трубки. Они используются, как и пипетки, для измерения объемов растворов. В нижней части трубки имеется стеклянный кран (см. рис. 15.3, а) или резиновая трубка с шариковым затвором (см. рис. 15.3, в) или с зажимом (см. рис. 15.3, б). В резиновую трубку вставляют стеклянную, которая заканчивается узким капилляром. Бюретку укрепляют вертикально в штативе и отсчет делений ведут сверху вниз. Объем бюреток составляет от 10 до 100 мл (макробюретки) и от 1 до 5 мл (микробюретки). В зависимости от объема и диаметра бюретки цена делений составляет от 0,01 до 0,1 мл. Бюретку наполняют раствором сверху через воронку. Имеются также различные устройства для наполнения бюреток.

Мерные колбы (см. рис. 15.4.) применяются для приготовления растворов точных концентраций. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на котором имеется кру-

говая метка. На широкой части колбы указан объем (25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 мл) раствора, который можно приготовить при определенной температуре.

Сухие навески (в том числе содержащее фиксаналов) вносят в мерную колбу через воронку, смывая затем остаток вещества с воронки (и ополаскивая ампулу фиксанала) дистиллированной водой. Доведение объема раствора до метки производят осторожно, а последние капли жидкости вблизи метки добавляют с помощью глазной пипетки. Если жидкость налита выше метки, то раствор первичного стандарта или приготовленный из фиксанала считается испорченным.

После доведения объема жидкости в колбе до метки (по нижнему краю мениска) колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор в колбе, несколько раз переворачивая ее вверх дном.

Посуда, используемая в химическом анализе, должна быть химически чистой. Перед работой химическую посуду тщательно моют моющими смесями, например хромовой смесью (раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной H_2SO_4), спиртовым раствором щелочи или водным содовым раствором. Затем посуду многократно ополаскивают сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем (если же на стенках собираются капли, то мытье повторяют), химическую посуду 2–3 раза ополаскивают тем раствором (особенно пипетки, бюретки), с которым собираются работать.



Рис. 15.4. Мерная колба

Основные вопросы темы

1. Титриметрический анализ, его методы и задачи.
2. Классификация методов титриметрического анализа.
3. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
4. Стандартные растворы. Первичные стандарты и требования, предъявляемые к ним. Вторичные стандарты.
5. Расчеты в титриметрическом анализе.

15.7. Экспериментальная работа

Работа 1. Измерение объемов растворов в титриметрическом анализе.

Цель работы: ознакомиться с мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе, и приобрести навыки работы с ней.

Посуда: мерные колбы, пипетки Мора и пипетки градуированные, резиновые груши, бюретки, воронки; на столе преподавателя – мензурка, цилиндры и мерные пробирки, микробюретка.

Ход работы

Задание 1. Зарисовать образцы мерной посуды в лабораторном журнале (см. рис. 15.2 – 15.4).

Задание 2. Наполнить мерную колбу (см. рис. 15.4) водой до метки.

В мерную колбу наливают воду с помощью воронки, причем вода в узком горлышке колбы должна быть налита ниже круглой метки или быть вблизи метки. До метки воду добавляют осторожно с помощью глазной пипетки.

Задание 3. Отмерить 10,00 мл воды пипеткой Мора.

Для отбора воды пипеткой Мора поступают следующим образом.

1. Опускают пипетку до дна емкости с водой и с помощью резиновой груши заполняют пипетку водой на 3–4 см выше метки.

2. Снимают грушу и быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем. Подняв пипетку из воды, удаляют капли раствора с внешней ее стороны фильтровальной бумагой.

3. Чуть-чуть ослабив давление указательного пальца и приподняв его, дают возможность жидкости медленно стекать в склянку с водой до тех пор, пока нижний мениск воды не коснется метки пипетки. Вновь плотно закрывают отверстие пипетки и осторожно переносят ее в заранее приготовленный сосуд (например, в колбу для титрования).

4. Держат пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия указательный палец, дают возможность воде свободно вытекать. Когда вся жидкость из пипетки Мора вытечет, касаются кончиком пипетки стенки колбы и ждут, пока остатки жидкости стекут в колбу.

Замечание. Выдувание оставшейся в кончике пипетки капли жидкости недопустимо, так как ее объем учтен при калибровке пипеток и не входит в номинальный объем жидкости, измеряемый пипеткой!

Задание 4. Отмерить 6,2 мл и 3,7 мл воды градуированными пипетками на 10 мл и 5 мл.

При работе с градуированными пипетками для предотвращения ошибок прежде всего внимательно рассматривают тип пипетки (см. рис. 15.2, а, б) и определяют цену деления на ее шкале. С помощью пипетки первого типа (рис. 15.2, а) максимальный объем жидкости, на который рассчитана пипетка, отмеряют таким же способом, как и пипеткой Мора (см. рис. 15.2, в). Пипетка второго типа (рис. 15.2, б) в нижней части имеет неградуированный нерабочий объем; работают с ней только в области градуированной шкалы.

Для отбора требуемого объема воды с помощью градуированных пипеток поступают так же, как и в случае с пипеткой Мора (см. задание 3).

Задание 5. Измерить объем одной капли, вытекающей из бюретки.

Для достижения высокой точности титрования нужно уметь делать отсчеты по бюретке и знать объем одной капли титранта, вытекающей из бюретки. Чтобы не допустить ошибки, каждое титрование начинают от нулевого отсчета шкалы бюретки и следят, чтобы в бюретке (особенно ниже шарика или зажима) не было пузырьков воздуха.

Задание выполняют по следующему плану.

1. Заливают в бюретку воду через воронку, слегка приподнимая ее, чтобы ускорить заполнение.

2. Удаляют пузырьки воздуха из нижней части бюретки; для этого изгибают резиновую трубку так, чтобы получился U-образный сообщающийся сосуд и, оттягивая трубку от шарика, пускают струю воды, которая вытеснит пузырьки воздуха.

3. Добавляют в бюретку воду, убирают воронку и устанавливают уровень воды на нулевой отметке шкалы (по нижнему краю мениска).

4. Выливают из бюретки 100 капель воды и определяют их объем по шкале бюретки в миллилитрах, определяют объем 100 капель еще 2 раза и вычисляют среднее арифметическое трех полученных результатов.

5. Вычисляют объем одной капли воды, вытекающей из бюретки, разделив полученное значение $V(100)$ на 100.

Вывод по результатам лабораторной работы может быть сформулирован следующим образом: *«Освоены правила работы с мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе. Определен объем одной капли воды, вытекающей из бюретки; он равен...мл».*

Тестовый самоконтроль

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается пять ответов, обозначенных буквами а), б), в), г), д). Необходимо выбрать один правильный ответ или утверждение.

1. Укажите единицу количества вещества:

- а) килограмм; в) кубический сантиметр; д) литр.
б) молярная масса; г) моль;

2. В 100 мл крови человека содержится примерно 55,8 мг железа. Сколько это составляет атомов железа?

- а) $6 \cdot 10^{26}$; б) 1; в) $6 \cdot 10^{17}$; г) 10^{-3} ; д) $6 \cdot 10^{20}$.

3. Какое значение может принимать фактор эквивалентности HNO_3 в кислотно-основных реакциях ионного обмена?

- а) 1/2; б) 1/5; в) 1; г) 1/3; д) 1/8.

4. Какое количество эквивалентов составляют 98 г фосфорной кислоты в реакции образования средней соли?

- а) 3; б) 2; в) 1/2; г) 1; д) 1/3.

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

- а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
д) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

6. Массовая доля NaCl в физиологическом растворе равна 0,85 %. Какую массу NaCl нужно взять для приготовления 1 кг физиологического раствора?

- а) 85 г; б) 8,5 г; в) 0,85 г; г) 85 мг; д) 850 мг.

7. В качестве первичного стандарта в титриметрическом анализе может быть использовано следующее вещество:

- а) KMnO_4 ; в) I_2 ; д) NaOH .
б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; г) H_2SO_4 ;

8. Сколько миллилитров 0,1 М раствора AgNO_3 израсходуется на титрование 5 мл 0,2 М раствора NaCl ?

- а) 5 мл; б) 1 мл; в) 2,5 мл; г) 10 мл; д) 100 мл.

ЗАДАЧИ

1. Сколько граммов иода и миллилитров этилового спирта (пл. 0,80 г/мл) нужно взять для приготовления 200 г иодной настойки с массовой долей иода 5 %?

Ответ: 10 г; 238 мл.

2. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и миллилитров воды нужно взять для приготовления 400 мл раствора с массовой долей Na_2SO_4 , равной 10 % (пл. 1,065 г/мл)?

Ответ: 96,6 г; 329,4 мл.

3. Имеется раствор с массовой долей H_2SO_4 , равной 10 % (пл. 1,07 г/мл). Вычислите: а) молярную концентрацию; б) молярную концентрацию эквивалента, если $f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$; в) мольную долю H_2SO_4 в этом растворе.

Ответ: а) 1,09 моль/л; б) 2,18 моль/л; в) 0,02.

4. В 1 кг воды растворили 250 г NaOH . Плотность полученного раствора равна 1,219 г/мл. Вычислите: а) массовую долю NaOH ; б) молярную концентрацию; в) молярную концентрацию эквивалента; г) моляльность раствора щелочи.

Ответ: а) 20 %; б), в) 6,10 моль/л; г) 6,25 моль/кг.

5. Из 1,59 г Na_2CO_3 приготовлено 500 мл раствора для проведения реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора Na_2CO_3 .

Ответ: 0,03 моль/л.

6. Какой объем раствора с массовой долей H_2SO_4 , равной 80 % (пл. 1,75 г/мл), необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора ($f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$)?

Ответ: 1,75 мл.

7. На титрование 20,00 мл 0,1985 М раствора HCl идет 16,33 мл раствора KOH. Вычислите молярную концентрацию раствора щелочи.

Ответ: 0,2431 моль/л.

8. На титрование 0,2156 г химически чистого карбоната натрия Na_2CO_3 израсходовано 22,35 мл раствора серной кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты, учитывая, что $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

Ответ: 0,1820 моль/л.

9. Какую массу KMnO_4 следует взять для приготовления 2 л раствора с $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,02$ моль/л?

Ответ: 1,264 г.

Примеры решения задач

Задача 1. Имеется раствор с массовой долей H_3PO_4 40 % (пл. 1,254 г/мл). Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента этого раствора в реакции нейтрализации до гидрофосфата натрия.

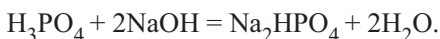
Дано:
 $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 40 \%$
 $\rho_{\text{р-ра } \text{H}_3\text{PO}_4} =$
 $= 1,254 \text{ г/мл}$

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

$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) - ?$

Решение

Напишем уравнение реакции:



Найдем массу растворенного вещества $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$ в определенном объеме раствора ($V_{\text{р-ра}}$). Массовая доля H_3PO_4 в растворе равна 40 %. Это значит, что в 100 г раствора содержится 40 г H_3PO_4 . Зная плотность ρ , можно найти объем 100 г раствора в литрах:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{100}{\rho \cdot 1000} = \frac{1}{10\rho} = \frac{1}{10 \cdot 1,254} = 0,080 \text{ л.}$$

Молярную концентрацию $C(\text{H}_3\text{PO}_4)$ и молярную концентрацию эквивалента $C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right)$ раствора фосфорной кислоты можно вычислить по формулам 15.6 и 15.7:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{40}{98 \cdot 0,080} = 5,10 \text{ моль/л};$$

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{40}{1/2 \cdot 98 \cdot 0,080} = 10,20 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 5,10 моль/л; 10,20 моль/л.

Задача 2. Массовая доля уксусной кислоты в водном растворе равна 60 %. Определите моляльность и молярную долю кислоты в растворе.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \%$	Зная массовую долю CH_3COOH в растворе, определяем, что в 100 г раствора содержится 60 г CH_3COOH и 40 г воды. Найдем количества вещества растворенной кислоты и растворителя:
$C_m(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) - ?$	
$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$	

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{60}{60} = 1 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40}{18} = 2,22 \text{ моль}.$$

Найдем моляльность уксусной кислоты в растворе по формуле (15.17)

$$C_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{0,04} = 25 \text{ моль/кг}.$$

Молярную долю CH_3COOH в растворе определим по формуле (15.16)

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{1 + 2,22} = 0,31.$$

Ответ: 25 моль/кг; 0,31.

Задача 3. В 200 мл раствора содержится 0,5884 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента этого раствора. Фактор эквивалентности $K_2Cr_2O_7$ равен 1/6.

<p>Дано:</p> <p>$V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ мл}$</p> <p>$m(K_2Cr_2O_7) = 0,5884 \text{ г}$</p> <hr/> <p>$C(K_2Cr_2O_7) - ?$</p> <p>$C\left(\frac{1}{z}K_2Cr_2O_7\right) - ?$</p>	<p>Решение</p> $C(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(K_2Cr_2O_7) \cdot V_{\text{р-ра}}} =$ $= \frac{0,5884}{294,2 \cdot 0,2} = 0,01 \text{ моль/л;}$
---	---

$$C(1/6K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(K_2Cr_2O_7) \cdot f_{\text{эк}}(K_2Cr_2O_7) \cdot V_{\text{р-ра}}} =$$

$$= \frac{0,5884}{294,2 \cdot 1/6 \cdot 0,2} = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 0,01 моль/л; 0,06 моль/л.

Задача 4. Сколько миллилитров раствора с массовой долей H_2SO_4 , равной 40 % (пл. 1,30 г/мл), следует взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора? Фактор эквивалентности H_2SO_4 равен 1/2.

<p>Дано:</p> <p>$\omega(H_2SO_4) = 40 \%$</p> <p>$\rho(H_2SO_4) = 1,30 \text{ г/мл}$</p> <p>$V(H_2SO_4) = 500 \text{ мл}$</p> <p>$C(1/2H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль/л}$</p> <p>$f_{\text{эк}}(H_2SO_4) = 1/2$</p> <hr/> <p>$V_{\text{р-ра}} - ?$</p>	<p>Решение</p> <p>Определяем массу серной кислоты в 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л:</p>
---	---

$$m(H_2SO_4) = \frac{C(1/2H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) \cdot f_{\text{эк}}(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4)}{1000} =$$

$$= \frac{0,1 \cdot 98 \cdot 1/2 \cdot 500}{1000} = 2,45 \text{ г.}$$

Рассчитаем, в какой массе раствора серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\%$ содержится 2,45 г кислоты. Известно, что

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{m_{\text{р-ра}}},$$

отсюда

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m}{\omega} = \frac{2,45}{0,4} = 6,125 \text{ г.}$$

Рассчитаем объем 40 %-ного раствора серной кислоты, необходимого для приготовления 500 мл с $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л:

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,125}{1,30} = 4,71 \text{ мл.}$$

Ответ: 4,71 мл.

ГЛАВА 16. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

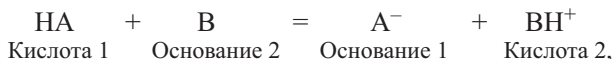
Область практического применения кислотно-основного титрования в медико-биологических исследованиях весьма обширна. В биохимических исследованиях метод кислотно-основного титрования применяется для определения кислотности желудочного содержимого, щелочного резерва крови и плазмы. В токсикологии этот метод используется при определении концентрации аммиака, уксусной, синильной и других кислот. В санитарно-гигиенической практике метод кислотно-основного титрования позволяет оценивать кислотность различных пищевых продуктов (молока, творога, хлеба, воды и т.д.). В фармации для определения ряда лекарственных препаратов кислотного и основного характера используется кислотно-основное титрование как в воде, так и в смешанных водно-органических и неводных растворителях.

16.1. Сущность и методы кислотно-основного титрования

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции нейтрализации между кислотами и основаниями:



Согласно протолитической теории кислот и оснований, эту реакцию в общем виде можно представить следующим уравнением:



в котором A^- и BH^+ – соответственно основание и кислота, сопряженные исходным.

В зависимости от титранта различают методы ацидиметрического и алкалиметрического титрования. В ацидиметрии (*acidum* – кислота) в качестве титрантов применяют 0,01–0,1 н растворы сильных кислот, обычно HCl и H_2SO_4 . В алкалиметрии (*alkalis* – щелочь) титрантами служат 0,01–0,1 н растворы щелочей, обычно NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Методы кислотно-основного титрования позволяют определять концентрации растворов (и, следовательно, количество в смесях) неорганических и органических кислот и оснований и некоторых солей, подвергающихся гидролизу или реагирующих с кислотами и основаниями.

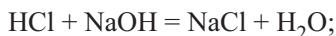
Ацидиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых оснований и некоторых солей слабых кислот, например NaOH , NH_4OH , аминов, анилина, Na_2CO_3 , NaHCO_3 и т.д.

Алкалиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых кислот и некоторых солей слабых оснований, например HCl , H_3BO_3 , CH_3COOH , фенолов, солянокислых солей очень слабых органических оснований, используемых в качестве лекарственных препаратов, и т.д.

16.2. Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании

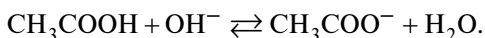
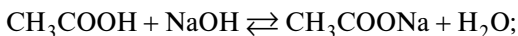
При кислотно-основном титровании реакция среды в момент эквивалентности может быть нейтральной, кислой или щелочной в зависимости от природы вступающих в реакцию нейтрализации кислоты и основания. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Продуктами реакции между сильной кислотой и сильным основанием являются соль, не подвергающаяся гидролизу, и вода:



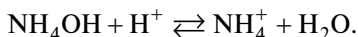
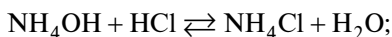
В этом случае раствор в точке эквивалентности имеет нейтральную реакцию, т.е. $\text{pH}_{\text{т.э}} = 7$.

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием образуется соль, подвергающаяся гидролизу в водном растворе, т.е. в данном случае реакция обратима:



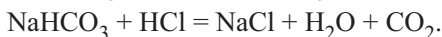
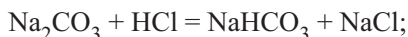
Вследствие гидролиза соли по аниону реакция среды в точке эквивалентности становится слабощелочной, т.е. $\text{pH}_{\text{т.э}} > 7$.

Если титруется слабое основание сильной кислотой, то образуется соль, подвергающаяся гидролизу по катиону:



Обратимость этой реакции обуславливает кислую реакцию раствора в точке эквивалентности, т.е. $\text{pH}_{\text{т.э}} < 7$.

Если титруется многоосновная кислота или соль многоосновной кислоты, например H_3PO_4 или Na_2CO_3 , то при титровании наблюдается несколько точек эквивалентности:



Точка эквивалентности первой реакции соответствует pH 8,34 из-за гидролиза гидрокарбоната, а второй реакции – pH 4 из-за образования насыщенного солевого раствора оксида углерода (IV).

Фиксирование точки эквивалентности в кислотно-основном титровании проводят с помощью химических индикаторов или физико-химическими методами. Физико-химические методы основаны на анализе изменения свойств раствора в процессе титрования, например изменение pH среды в потенциометрическом методе, электрической проводимости раствора – в кондуктометрическом, оптических свойств – в фотометрии и спектрофотометрии, силы тока, проходящего через раствор, – в амперометрическом методе и др.

16.3. Кисотно-основные индикаторы

Индикаторы кислотно-основного титрования – это слабые органические кислоты или основания, которые способны изменять свою окраску в зависимости от pH раствора. Известно около 200 кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана (фенолфталеин, тимолфталеин, феноловый красный, кристаллический фиолетовый и др.) и группы азосоединений (метилоранж, метиловый красный и др.).

Кроме индивидуальных, для титрования часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смеси двух, трех или более индикаторов, которые дают более четкие переходы окраски при изменении pH растворов.

При изменении pH раствора все кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т.е. в определенном интервале значений pH, называемом *интервалом перехода окраски индикатора* ΔpH . Каждый индикатор имеет свой интервал перехода, который зависит от особенностей структуры индикатора и его способности к ионизации. Интервал перехода окраски индикатора определяется выражением

$$\Delta pH = pK \pm 1, \quad (16.1)$$

где pK – показатель константы ионизации (диссоциации) слабокислотного или слабоосновного индикатора.

Для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 ед. pH; от $pH_1 = pK - 1$ до $pH_2 = pK + 1$.

Кроме интервала перехода окраски индикаторы характеризуются показателем титрования pT . Показатель титрования pT – это значение pH в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование. Показатель титрования pT обычно равен pH раствора, при котором концентрации обеих окрашенных форм индикатора равны, т.е. $[HInd] = [Ind^-]$ и тогда соблюдается равенство $pT = pH = pK$.

В химических справочниках обычно указываются окраски кислотной и основной форм индикатора, значения интервала перехода окраски и методика приготовления раствора индикатора.

тора. Например, интервал перехода окраски индикатора метилоранжа (метиловый оранжевый) находится в пределах pH от 3,1 до 4,4. При $\text{pH} > 4,4$ метилоранж желтый, при $\text{pH} < 3,1$ – розовый, в интервале от pH 3,1 до pH 4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в желтую. Показатель титрования метилоранжа равен 4,0. Другой индикатор – фенолфталеин – при $\text{pH} < 8$ – бесцветный, в интервале pH от 8 до 10,0 окраска из бледно-розовой постепенно переходит в ярко-малиновую. Показатель титрования для фенолфталеина равен 9. Интервал перехода окраски индикатора метилового красного – от pH 4,4 до pH 6,2. При $\text{pH} < 4,4$ этот индикатор имеет красный цвет, при $\text{pH} > 6,2$ – желтый. Показатель титрования для этого индикатора равен 5.

Индикаторы применяют либо в виде растворов, несколько капель которых добавляют к испытуемому раствору, либо в виде индикаторных реактивных бумаг, представляющих собой кусочки фильтровальной бумаги, пропитанные раствором индикатора и высушенные. При определении pH на индикаторную бумагу наносят несколько капель испытуемого раствора и по окраске бумаги судят (приблизенно) о значении pH .

Различные индикаторы изменяют свой цвет при разных значениях pH , что позволяет подобрать для измерения pH во всем диапазоне шкалы pH подходящий индикатор или индикаторную бумагу. Часто применяют универсальные индикаторы – смеси индикаторов, приобретающих различный цвет при нескольких значениях pH , что позволяет ориентировочно судить о значении pH во всем диапазоне шкалы pH . На поверхности упаковки, в которой хранятся полоски универсальной индикаторной бумаги, имеется сравнительная цветная шкала значений pH .

16.4. Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора

Ранее было сказано (см. § 16.2.), что значение pH в точке эквивалентности определяется прежде всего природой реагирующих при титровании кислоты и основания. Например, титрование сильной кислоты сильным основанием следует закончить в нейтральной среде ($\text{pH}_{\text{т.э.}} = 7$). Эксперимент показывает, что все индикаторы, имеющие pT от 4,0 до 10,0, резко изменяют свою окраску в нейтральной среде. Для выбора ин-

дикатора строят кривые титрования. Кривые кислотно-основного титрования выражают зависимость изменения рН среды от объема добавленного в процессе титрования титранта.

На любой кривой титрования выделяют основной участок – *скачок титрования*. В этот же участок включают точку эквивалентности. Скачком титрования называется участок кривой титрования, который соответствует резкому изменению рН раствора вблизи точки эквивалентности. На рис. 16.1 представлена кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью. Для определения точки эквивалентности в этом случае пригоден любой кислотно-основной индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в пределах скачка рН 4–10 на кривой титрования. Разница в результатах титрования в случае применения метилоранжа ($pT = 4$) и фенолфталеина ($pT = 9$) составит не более 0,02 мл или 0,2 %.

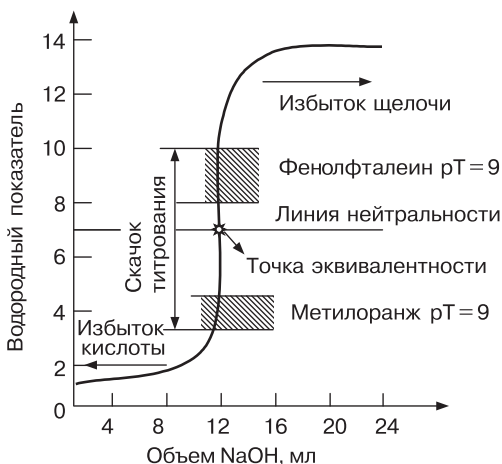


Рис. 16.1. Кривая титрования 0,1 М раствора соляной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия

При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 16.2) точка эквивалентности смещается с линии нейтральности в щелочную область из-за гидролиза образующейся в точке эквивалентности соли. Скачок титрования сужается и будет тем уже, чем слабее титруемая кислота. В этом случае из двух упомянутых выше индикаторов может быть использован только фенолфталеин.

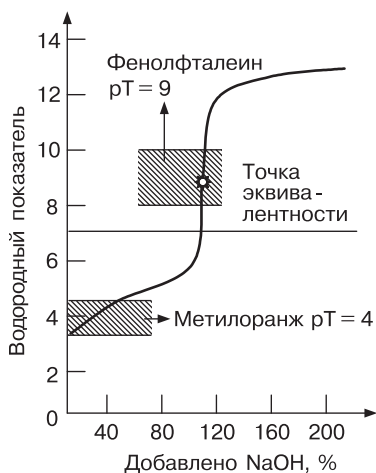


Рис. 16.2. Кривая титрования 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором щелочи

При титровании слабого основания сильной кислотой (рис. 16.3) по завершении реакции образуется соль, гидролизующаяся по катиону; точка эквивалентности смещается в кислую область. Для фиксирования точки эквивалентности можно использовать метилоранж, а фенолфталеин непригоден.

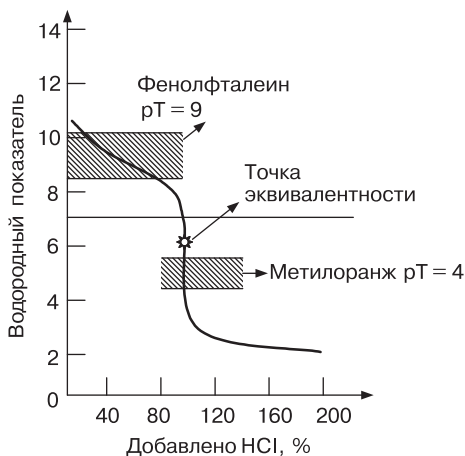
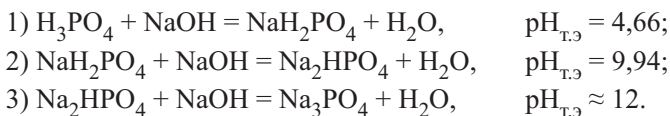


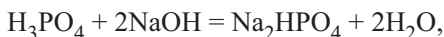
Рис. 16.3. Кривая титрования 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором соляной кислоты

При взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение рН происходит постепенно на протяжении всего процесса титрования, область скачка рН на кривой титрования отсутствует, и точно определить момент эквивалентности невозможно. Поэтому растворы слабых кислот и оснований не используются в качестве титрантов при кислотно-основном титровании.

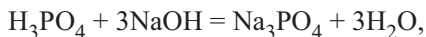
В соответствии со ступенчатой ионизацией многоосновных кислот их нейтрализация протекает также по ступеням. Например, при титровании раствора H_3PO_4 щелочью протекают следующие реакции:



В соответствии с этим кривая титрования H_3PO_4 щелочью имеет не одну, а три точки эквивалентности и только два четких скачка рН (для реакций 1 и 2). Первая точка эквивалентности может быть определена с помощью метилоранжа (или метилового красного), вторая – с помощью фенолфталеина (более точно – тимолфталеина). Из приведенных рассуждений следует, что в присутствии метилоранжа H_3PO_4 титруется как кислота одноосновная, т.е. по первому уравнению. В этом случае фактор эквивалентности ее равен 1. В отличие от этого с фенолфталеином фосфорная кислота титруется по уравнению



т.е. ведет себя как кислота двухосновная ($f_{\text{эк}} = 1/2$). Непосредственно оттитровать H_3PO_4 как кислоту трехосновную, т.е. по уравнению



ни с одним индикатором нельзя, так как третья константа ионизации фосфорной кислоты очень мала ($K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$), что приводит к исчезновению третьего скачка рН на кривой титрования.

При титровании солей слабых многоосновных кислот (например, Na_2CO_3), а также смесей кислот, значительно различающихся по силе (например, сильной – соляной и слабой –

уксусной), на кривой титрования также фиксируется несколько точек эквивалентности. Правильный выбор индикаторов в каждом конкретном случае позволяет получать точные результаты анализа.

При применении индикатора следует иметь в виду, что его переход из кислотной формы в основную или наоборот требует расхода реагента. В связи с этим при титровании стараются применять минимальное количество индикатора.

С увеличением температуры меняется интервал перехода окраски индикатора. Поэтому при кислотно-основном титровании все определения проводят при комнатной температуре.

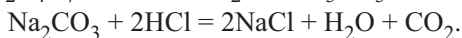
Ошибки при титровании возникают также в присутствии солей и веществ, легко переходящих в коллоидное состояние, и в присутствии некоторых органических растворителей.

16.5. Стандартизация титрантов в методе кислотно-основного титрования

Стандартные растворы сильных кислот и щелочей нельзя приготовить сразу по точной навеске или точному объему более концентрированного раствора. Поэтому сначала готовят растворы приблизительной концентрации, а затем их стандартизируют.

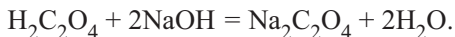
В качестве первичных стандартов для растворов кислот используют декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), карбонат натрия безводный Na_2CO_3 или его декагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В основе стандартизации кислот лежат следующие реакции:



При обоих титрованиях в качестве индикатора используют метилоранж, так как в точке эквивалентности получается солевой раствор слабой кислоты (среда слабокислая).

Стандартизацию растворов щелочи проводят по дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; титруют в присутствии фенолфталеина, так как среда в точке эквивалентности слабо-щелочная:



По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента приготовленного рабочего раствора.

Если имеются фиксаналы, содержащие 0,1 моль NaOH, HCl, $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$, то титранты готовят из них. Выпускаются также фиксаналы указанных выше первичных стандартов, использование которых значительно ускоряет выполнение анализа.

Основные вопросы темы

1. Сущность и методы кислотно-основного титрования. Стандартные растворы.
2. Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании.
3. Кислотно-основные индикаторы.
4. Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора.
5. Стандартизация титрантов в методе кислотно-основного титрования.
6. Применение кислотно-основного титрования в медико-биологических исследованиях.

16.6. Экспериментальные работы

Работа 1. Приготовление заданного объема титранта раствора соляной кислоты с заданной концентрацией – путем разбавления раствора большей концентрации.

Цель работы: научиться готовить растворы путем разбавления и выполнять расчеты при разбавлении растворов.

Реактивы и приборы: соляная кислота с массовой долей хлороводорода в интервале 10–20 %; набор ареометров; мерные колбы, градуированные пипетки; таблица «Плотность водных растворов некоторых кислот и щелочей».

Ход работы

Измеряют плотность концентрированного раствора HCl ареометром и по справочной таблице «Плотность водных растворов некоторых кислот и щелочей» определяют массовую долю HCl в нем.

Вычисляют, сколько миллилитров концентрированного раствора HCl необходимо взять, чтобы путем его разбавления водой в мерной колбе получить раствор с заданной молярной

концентрацией. Для выполнения расчетов см. пример решения задачи № 4 в гл. 15.

В мерную колбу наливают до половины ее объема дистиллированную воду. Заполняют градуированную пипетку концентрированным раствором соляной кислоты и переносят вычисленный ранее объем концентрированного раствора кислоты в мерную колбу.

Раствор в колбе перемешивают. Осторожно доливают воду до метки (по нижнему краю мениска), добавляя последние капли глазной пипеткой. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор, несколько раз перевернув колбу вверх дном.

В данной работе вывод может быть сформулирован так: *«Путем разбавления концентрированного раствора приготовлен раствор HCl объемом ... мл с концентрацией приблизительно ... моль/л».*

Работа 2. Стандартизация титранта по раствору первичного стандарта.

Цель работы: стандартизировать титрант-раствор соляной кислоты – по раствору тетрабората натрия.

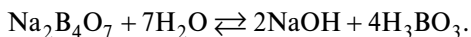
Посуда: бюретка вместимостью 25 мл; пипетка Мора; колба для титрования (3 шт.); воронка.

Реактивы: рабочий раствор соляной кислоты с приблизительным значением концентрации в интервале 0,05–0,2 моль/л; раствор первичного стандарта $C(1/2 Na_2B_4O_7) = 0,1000$ моль/л; индикатор метилоранж.

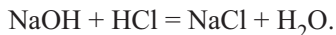
Ход работы

Записывают уравнения реакций, лежащих в основе стандартизации титранта, вычисляют факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов реагирующих веществ.

При растворении в воде бора сильно гидролизуеться по аниону с образованием очень слабой борной кислоты (pH 9,24):



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически вправо, так как образующаяся при гидролизе щелочь расходуется на реакцию с кислотой:



Суммируя два последних уравнения, получаем общее уравнение реакции, протекающей при титровании:



где $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$; $f_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 1$; $M(\text{HCl}) = 36,5$ г/моль.

Заполняют бюретку раствором соляной кислоты. В три конические колбы для титрования вносят пипеткой Мора по 10,0 мл раствора тетрабората натрия и 1 каплю метилоранжа. Раствор становится желтым. Из бюретки добавляют по каплям раствор соляной кислоты и постоянно перемешивают раствор в колбе. Титрование заканчивают, когда желтая окраска индикатора переходит в оранжевую. Результат титрования сразу записывают в таблицу с точностью до 0,03–0,05 мл. Второе и третье титрование проводят более точно. Сначала в колбу для титрования добавляют объем титранта на 0,5 мл меньше, чем при первом титровании. Затем титрант добавляют по каплям и внимательно следят за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли титранта. Титрование повторяют до тех пор, пока не получают не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более, чем на 0,1 мл.

Все результаты записывают в таблицу:

Номер титрования	Первичный стандарт $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		Титрант HCl
	$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, моль/л	$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, мл	$V(\text{HCl})$, мл
1	0,1000	10,0	
2	0,1000	10,0	
3	0,1000	10,0	

Обработка результатов эксперимента

Объем HCl , пошедшей на титрование, находят как среднее арифметическое трех сходящихся результатов:

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

($V_{\text{ср}}(\text{HCl})$ вычисляют с точностью до 0,01 мл).

По результатам титрования, используя принцип эквивалентности, вычисляют концентрацию раствора соляной кислоты:

$$C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{HCl}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7).$$

Отсюда

$$C(\text{HCl}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)/V_{\text{ср}}(\text{HCl}).$$

Значение $C(\text{HCl})$ рассчитывают с точностью до четвертой значащей цифры (например, $C(\text{HCl}) = 0,1036$ моль/л).

Вывод в данной работе может быть сформулирован так: *«Методом кислотно-основного титрования путем прямого титрования с использованием в качестве первичного стандарта $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ установлена молярная концентрация титранта – раствора HCl : $C(\text{HCl}) = \dots$ моль/л».*

Замечание. Стандартизированный раствор HCl может быть использован, в свою очередь, как вторичный стандартный раствор для стандартизации раствора щелочи.

Работа 3. Стандартизация раствора NaOH по вторичному стандартному раствору HCl .

Цель работы: научиться стандартизировать титранты по раствору – вторичному стандарту.

Посуда: см. работу 2.

Реактивы: раствор титранта NaOH (приблизительная концентрация 0,1 моль/л); стандартизированный в работе 2 титрант – раствор HCl ; индикатор – раствор фенолфталеина или метилоранжа.

Ход работы

В бюретку наливают раствор NaOH , концентрацию которого следует установить, и закрывают бюретку трубкой с натронной известью (смесь NaOH и CaO , используется для поглощения CO_2).

В колбы для титрования пипеткой Мора вносят по 10,0 мл стандартизированного раствора HCl , добавляют 3–5 капель фенолфталеина и титруют до получения бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Протокол этой работы оформляют по образцу работы 2.

Работа 4. Определение активной и общей кислотности биологических жидкостей.

Цель работы: научиться определять общую кислотность и содержание соляной кислоты желудочного сока.

Посуда: бюретки вместимостью 25 мл; пипетки Мора; колбы для титрования (3 шт.); воронки.

Реактивы: образцы желудочного сока (модельные растворы № 1–4); раствор NaOH с точно известной концентрацией

(моль на литр); индикаторы – растворы метилоранжа и фенолфталеина.

Для биологических жидкостей различают три вида кислотности: общую, активную и потенциальную.

Общую кислотность находят методом кислотно-основного титрования щелочью в присутствии индикатора с $pT = 9-10$ (обычно фенолфталеин).

Активная кислотность определяется содержанием сильных кислот, например соляной; ее находят потенциметрически по изменению pH раствора или методом кислотно-основного титрования в присутствии индикатора с $pT = 4$ (обычно метилоранж).

Потенциальная кислотность определяется содержанием в биологических жидкостях слабых кислот; она рассчитывается по разности между общей и активной кислотностями.

При клинических анализах желудочного сока методом кислотно-основного титрования определяют содержание соляной кислоты и общую кислотность. Кислотность желудочного сока выражают в титриметрических единицах, т.е. числом миллилитров 0,1 М NaOH, затраченных на титрование 100 мл желудочного сока в присутствии метилоранжа (содержание HCl) и в присутствии фенолфталеина (общая кислотность). Нормальное содержание HCl в желудочном соке составляет 20–40, общая кислотность – 40–60 титриметрических единиц.

Ход работы

К 10,00 мл желудочного сока добавляют два индикатора – метилоранж и фенолфталеин. В присутствии HCl метилоранж окрашивает раствор в ярко-красный цвет. Пробу титруют рабочим раствором NaOH до перехода окраски в оранжевую. Записывают значение объема титранта V_1 . Затраченное количество щелочи эквивалентно содержанию в данной пробе соляной кислоты. Продолжают титрование до перехода окраски от оранжевой через желтую до розовой, вызванной присутствием фенолфталеина. Записывают значение суммарного объема щелочи V_2 . Количество щелочи, содержащейся в этом объеме, эквивалентно общему содержанию в анализируемой пробе сока сильных и слабых кислот.

В таблицу вносят сходящиеся результаты трех параллельных опытов:

Номер титрования	$V(\text{сока}), \text{мл}$	$C(\text{NaOH}), \text{моль/л}$	Объем титранта NaOH, мл	
			с метилоранжем	с фенолфталеином
1	10,00	0,1000		
2	10,00	0,1000		
3	10,00	0,1000		

По результатам титрования рассчитывают содержание соляной кислоты и общую кислотность образца желудочного сока в титриметрических единицах. Формулируют вывод по выполненной работе.

Тестовый самоконтроль

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения даются четыре ответа, обозначенные буквами. Правильными могут быть один, два, три или все четыре ответа.

1. В методе кислотно-основного титрования стандартными растворами могут быть растворы:

- а) NH_4OH ; б) H_2SO_4 ; в) H_3BO_3 ; г) NaOH .

2. В качестве первичных стандартов в методе кислотно-основного титрования используются следующие вещества:

- а) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

3. Из указанных ниже навесок веществ (или объема газа) приготовлено четыре водных раствора объемом 1 л. В каких случаях молярная концентрация эквивалента полученного раствора равна 0,1 моль/л?

- а) 4,0 г NaOH ; в) 4,9 г $\text{H}_2\text{SO}_4 (f_{\text{эк}} = 1/2)$;
 б) 2,24 л HCl (н.у.); г) 5,6 г KOH .

4. Концентрацию растворов или количество каких веществ в смеси можно определить методом кислотно-основного титрования?

- а) NaCl ; б) Na_2CO_3 ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) HCl .

5. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

- а) интервал перехода окраски индикатора;
- б) зона скачка рН на кривой титрования;
- в) рН в точке эквивалентности;
- г) объем титруемого раствора.

6. С какими индикаторами можно титровать раствор аммиака стандартным раствором HNO_3 ?

- а) бромфеноловый синий, $\Delta\text{pH} = 3,0 \dots 4,6$;
- б) нейтральный красный, $\Delta\text{pH} = 6,8 \dots 8,0$;
- в) метилоранж, $\Delta\text{pH} = 3,1 \dots 4,4$;
- г) фенолфталеин, $\Delta\text{pH} = 8,2 \dots 10,0$.

7. В водных растворах каких солей лакмус ($\text{pT} = 7$) окрасится в синий цвет?

- а) CaCl_2 ; б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; в) NaNO_3 ; г) Na_2CO_3 .

8. На титрование 10,0 мл раствора NaOH пошло 12,0 мл 0,1000 М раствора HCl . Какие из нижеследующих цифр соответствуют составу исследуемого раствора щелочи?

- а) 0,004800 г/мл; в) 0,12 моль/л;
- б) $7,2 \cdot 10^{22}$ молекул NaOH /л; г) 12 г/л.

9. На титрование 10,0 мл раствора H_3PO_4 в присутствии метилоранжа пошло 5,0 мл 0,2 М раствора NaOH . Каковы масса и количество H_3PO_4 в 1 л анализируемого раствора?

- а) 4,9 г; б) 9,8 г; в) 0,05 моль; г) 0,1 моль.

10. В 1 л воды растворили 22,4 мл газообразного HCl (н.у.). Чему равны рН и рОН полученного раствора?

- а) рН = 3; б) рН = 1; в) рОН = 11; г) рОН = 13.

ЗАДАЧИ

1. Сколько граммов КОН следует взять для приготовления 500 мл 0,05 М раствора щелочи?

Ответ: 1,40 г.

2. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl , равной 20 % (пл. 1,10 г/мл), необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора HCl ?

Ответ: 8,3 мл.

3. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 250 мл 0,1000 н раствора ($f_{\text{эк}} = 1/2$, $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}) = 381,4$ г/моль)?

Ответ: 4,7675 г.

4. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,0$ г/моль)?

Ответ: 0,1260 г.

5. Рассчитайте содержание соляной кислоты и общую кислотность образца желудочного сока человека (в моль на литр), если на титрование 10,00 мл сока с метилоранжем израсходовано 3,10 мл 0,09800 М раствора NaOH, а с фенолфталеином – 6,00 мл щелочи. Чему равен pH этого образца желудочного сока (см. пояснения к лабораторной работе 4)?

Ответ: 0,03038 моль/л; 0,05880 моль/л; pH 1,52.

6. 9,770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 23,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.

Ответ: 62,73 %.

7. На титрование 5,00 мл раствора серной кислоты израсходовано 4,12 мл 0,1020 М раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и pH раствора кислоты.

Ответ: 0,08405 моль/л; pH 1,08.

8. На титрование 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в присутствии метилоранжа израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию раствора соляной кислоты.

Ответ: 0,08299 моль/л.

Примеры решения задач

Задача 1. На титрование 10,00 мл 0,1000 н раствора H_2SO_4 израсходовано в среднем 9,72 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию раствора щелочи.

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,00 \text{ мл}$$

$$C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) =$$

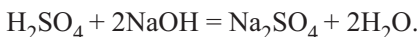
$$= 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{NaOH}) = 9,72 \text{ мл}$$

$$C(\text{NaOH}) - ?$$

Решение

Уравнение реакции при титровании:



Отсюда $f_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ равен 1, поэтому $M(1/z\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$; $C(1/z\text{NaOH}) = C(\text{NaOH})$. По закону эквивалентов $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH})$ и тогда $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})$. Рассчитаем молярную концентрацию раствора щелочи:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,1000 \cdot 10}{9,72} = 0,1029 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 0,1029 моль/л.

Задача 2. На титрование раствора, содержащего 0,2490 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, израсходовано 12,60 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора соляной кислоты.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 0,2490 \text{ г}$$

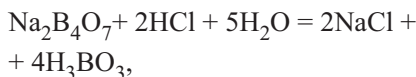
$$V(\text{HCl}) = 12,60 \text{ мл}$$

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

отсюда

Решение

Уравнение реакции при титровании:



$$f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2 \text{ и } M(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 381,4 = 190,7 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 1, M(1/z\text{HCl}) = M(\text{HCl}), \text{ т.е. } C(1/z\text{HCl}) = C(\text{HCl}).$$

Согласно закону эквивалентов (15.9), $n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl})$. Выразим количества вещества эквивалентов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и HCl с учетом условия задачи:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})};$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000},$$

где $V(\text{HCl})$ дан в миллилитрах. Приравнявая правые части последних двух уравнений, получаем выражение закона эквивалентов для титрования анализируемого раствора стандартизируемым раствором HCl :

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}.$$

Из этого выражения следует, что

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{HCl})} = \frac{0,2490 \cdot 1000}{190,7 \cdot 12,6} = 0,1036 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 0,1036 моль/л.

Задача 3. Сколько граммов KOH содержится в 250 мл раствора, если на титрование 20,00 мл этого раствора расходуется в среднем 18,40 мл 0,09234 М раствора HNO_3 ?

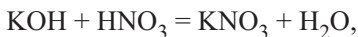
Дано:

$V(\text{KOH}, \text{раствор}) = 250 \text{ мл}$
 $V(\text{KOH}, \text{раствор}) = 20,00 \text{ мл}$
 $V(\text{HNO}_3, \text{раствор}) = 18,40 \text{ мл}$
 $C(\text{HNO}_3) = 0,09234 \text{ моль/л}$

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

Решение

Уравнение реакции при титровании:



отсюда $f_{\text{эк}}(\text{KOH}) = 1$, значит,

$M(1/z\text{KOH})$ и $C(1/z\text{KOH}) = C(\text{KOH})$.

Согласно закону эквивалентов,

$$C(\text{KOH}) = \frac{C(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)}{V(\text{KOH})} = \frac{0,09234 \cdot 18,40}{20,00} = 0,08495 \text{ моль/л.}$$

Найдем массу KOH в 250 мл (0,25 л) раствора:

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,08495 \cdot 56,1 \cdot 0,25 = 1,19 \text{ г.}$$

Ответ: 1,19 г.

Задача 4. Рассчитайте массу Na_2CO_3 в растворе, если на его титрование в присутствии метилоранжа израсходовано 22,35 мл 0,1820 н раствора H_2SO_4 .

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 22,35$ мл $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1820$ моль/л	Уравнение реакции при титровании Na_2CO_3 в присутствии метилоранжа ($pT = 4$):
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

значит, $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ равен $1/2$ и $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 106,0 = 53,0$ г/моль. В соответствии с законом эквивалентов $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$

$$\text{или} \quad \frac{C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)},$$

где $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ выражен в миллилитрах. Следовательно, можно найти $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \\ &= \frac{53,0 \cdot 0,1820 \cdot 22,35}{1000} = 0,2156 \text{ г.} \end{aligned}$$

Ответ: 0,2156 г.

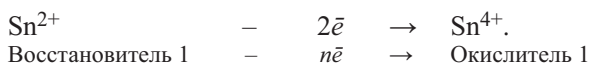
ГЛАВА 17. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ – ВОССТАНОВЛЕНИЯ

17.1. Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных процессов

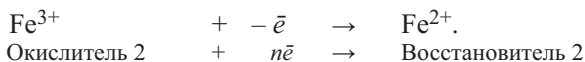
Реакции, при которых происходит частичный или полный переход электронов от одних атомов или ионов к другим, что сопровождается изменением степени окисления элементов в составе реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными (ОВ)*.

Согласно электронной теории окислительно-восстановительных процессов, *окисление* – это процесс отдачи электронов веществом. Вещество, отдающее электроны, называется *восстановителем* и в ходе реакции переходит в свою окислен-

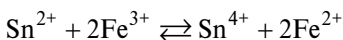
ную форму, которая является *окислителем*, сопряженным исходному *восстановителю*. Например:



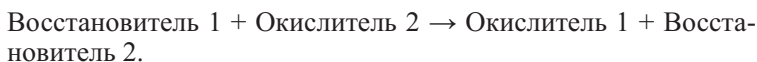
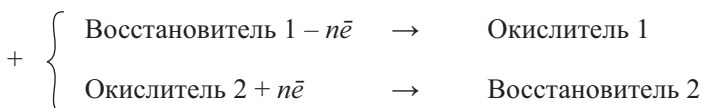
Восстановление – процесс присоединения электронов веществом. Вещество, принимающее электроны в ОВ-реакции, называется *окислителем* и в ходе реакции переходит в свою восстановленную форму, которая является восстановителем, сопряженным исходному окислителю. Например:



Процессы окисления и восстановления протекают одновременно, причем число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Например:



или в общем виде:



Таким образом, всякая ОВ-реакция является совокупностью двух сопряженных процессов – полуреакций: окисления восстановителя и восстановления окислителя.

17.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом

Для составления ОВ-реакций используются два метода: метод электронного баланса и электронно-ионный метод (метод полуреакции). Метод электронного баланса рекоменду-

ется для уравнивания ОВ-реакций, протекающих в газовой или твердой фазе. Для составления ОВ-реакций, протекающих в водных растворах, применяется электронно-ионный метод.

При электронно-ионном методе составляют две полуреакции. Одна из них – окисление восстановителя, другая – восстановление окислителя. Эти две полуреакции суммируют в общее уравнение. В данном методе степени окисления элементов в составе соединений не определяют, электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворе нет ионов S^{4+} , S^{6+} , Mn^{7+} , но есть ионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MnO_4^- . Слабые электролиты, газы и практически нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде.

При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать число атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктах реакции. Баланс атомов кислорода и водорода в ОВ-реакциях, протекающих в различных средах, показан в табл. 17.1.

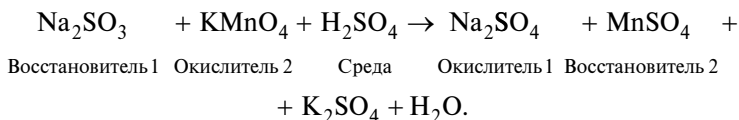
Таблица 17.1. Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на один атом кислорода	В правую часть добавить
Недостаток кислорода	$pH \leq 7$ $pH > 7$	H_2O $2OH^-$	$2H^+$ H_2O
Избыток кислорода	$pH < 7$ $pH \geq 7$	$2H^+$ H_2O	H_2O $2OH^-$

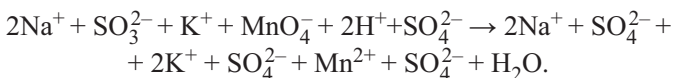
При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть включены только молекулы воды и H^+ -ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и OH^- -ионы; в нейтральной – только молекулы воды следует добавить в левую часть полуреакции.

Рассмотрим несколько примеров составления уравнений ОВ-реакций с помощью электронно-ионного метода.

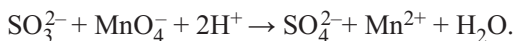
Пример 1 (кислая среда)



В ионной форме:



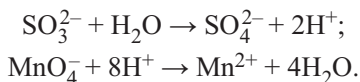
Из схемы реакции видно, что в окислении – восстановлении участвуют ионы:



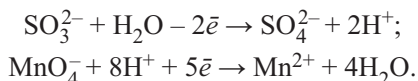
Процесс окисления: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

Процесс восстановления: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.

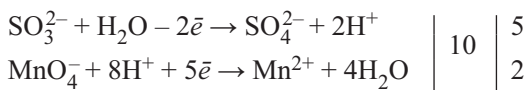
Составим ионные уравнения для каждой полуреакции, учитывая число атомов кислорода и водорода (см. табл. 17.1). Реакция протекает в кислой среде, значит, в полуреакции могут быть включены только молекулы воды и ионы H^+ . Число атомов элементов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаково:



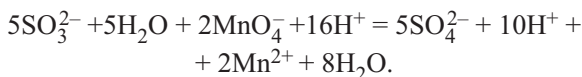
Составим электронные уравнения для каждой полуреакции, учитывая, что суммарный заряд в левой части уравнения должен быть равен суммарному заряду в правой части уравнения:



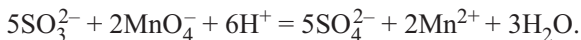
Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Находим наименьшее общее кратное, которое делится на 2 и 5. Оно равно 10. Определяем коэффициенты для восстановителя и окислителя:



Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты: сложим левую часть первой полуреакции с левой частью второй и соответственно правые части обеих полуреакций. В результате получим полное ионное уравнение ОВ-реакции:

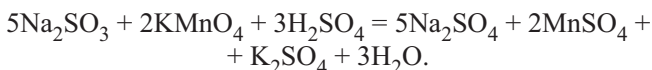


Сократив подобные члены, получим сокращенное ионное уравнение:

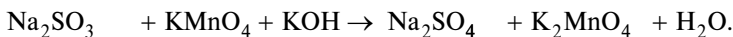


Полученное сокращенное ионное уравнение отражает суть процесса, показывает, какие именно частицы и в каком соотношении вступают в реакцию и образуются в результате протекания ее.

По данному ионному уравнению составляют молекулярное уравнение реакции. Для этого к каждому аниону приписывают соответствующий катион, а к каждому катиону – соответствующий анион:

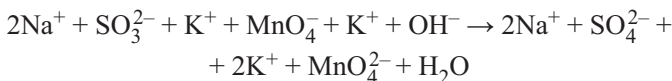


Пример 2 (щелочная среда)

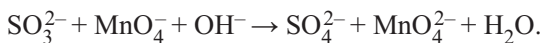


Восстановитель 1 Окислитель 2 Среда Окислитель 1 Восстановитель 2

В ионной форме:



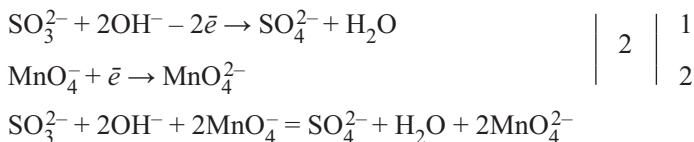
или



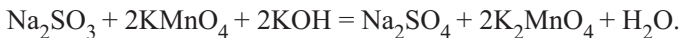
Процесс окисления: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

Процесс восстановления: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.

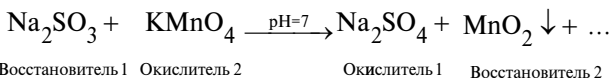
Реакция протекает в щелочной среде, поэтому в полуреакции могут быть включены только молекулы воды и ионы OH^- (см. табл. 17.1):



Молекулярное уравнение реакции:



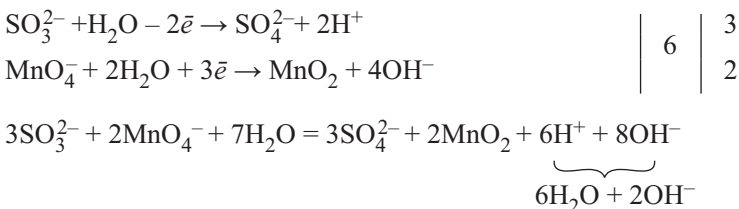
Пример 3 (нейтральная среда)



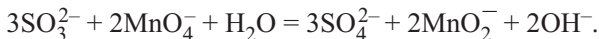
Процесс окисления: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

Процесс восстановления: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$.

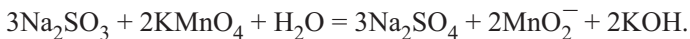
Реакция протекает в нейтральной среде, поэтому в левую часть полуреакции можно добавить только молекулы воды (см. табл. 17.1):



Сокращенное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение реакции:



17.3. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной способности различных веществ являются значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ-потенциалов). Они определяются экспериментально по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду, потенциал которого принимается за нуль при стандартных условиях (температура 25 °С, давление 1 атм, или 101,325 кПа).

Каждому окислителю в данных условиях соответствует определенный восстановитель: так, перманганат-иону MnO_4^- в кислой среде – восстановитель Mn^{2+} , в щелочной среде – MnO_2 ; окислителю хлору Cl_2 – восстановитель хлорид-ион Cl^- . Следовательно, каждому окислителю соответствует его окисленная (MnO_4^- , Cl_2) и восстановленная (Mn^{2+} , Cl^-) формы, т.е. окисленная и восстановленная формы вещества образуют сопряженную ОВ-пару.

В табл. 17.2 приведены стандартные ОВ-потенциалы в водных растворах некоторых ОВ-систем, которые располагаются в порядке убывания соответствующих им значений потенциалов. При таком расположении вещество, находящееся в левой колонке вышележащей пары, может служить окислителем для вещества, расположенного в правой колонке нижележащей пары. На-

пример, ионы MnO_4^- в кислой среде $\left(\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В} \right)$ могут служить окислителями для ионов $\text{Cl}^- \left(\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В} \right)$,

превращая их в Cl_2 и образуя ионы Mn^{2+} . Более сильные окислители следует искать в левой колонке верхней части таблицы, а сильные восстановители – в правой колонке нижней части таблицы. Чем больше разница ОВ-потенциалов взаимодействующих частиц, тем энергичнее протекает процесс окисления – восстановления между ними.

Таблица. 17.2. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем по отношению к нормальному водородному электроду

Окисленная форма	+ $n\bar{e}$	Восстановленная форма	φ^0 , В
1	2	3	4
F_2	+ $2\bar{e}$	2F^-	+2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ $2\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ $5\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Cl_2	+ $2\bar{e}$	2Cl^-	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+ $6\bar{e}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Br_2	+ $2\bar{e}$	2Br^-	+1,06
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ $2\bar{e}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$ (рН 7)	+ $4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
Fe^{3+}	+ \bar{e}	Fe^{2+}	+0,77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ $2\bar{e}$	H_2O_2	+0,69
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+ $3\bar{e}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59

1	2	3	4
MnO_4^-	$+ \bar{e}$	MnO_4^{2-}	+0,57
I_2	$+ 2\bar{e}$	2I^-	+0,54
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+$	$+ 4\bar{e}$	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$+ 6\bar{e}$	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
Cu^{2+}	$+ 2\bar{e}$	Cu	+0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$+ 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$+ 2\bar{e}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
2H^+	$+ 2\bar{e}$	H_2	+0,00
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,076
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$+ 3\bar{e}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
Пируват	$+ 2\bar{e}$	Лактат	-0,185
Цистин	—	Цистеин	-0,33
2H^+ (pH 7)	$+ 2\bar{e}$	H_2	-0,414
S	$+ 2\bar{e}$	S^{2-}	-0,508
Zn^{2+}	$+ 2\bar{e}$	Zn	-0,76
Al^{3+}	$+ 3\bar{e}$	Al	-1,67

Для определения окислительно-восстановительной способности системы пользуются следующими правилами:

1) чем больше значение ОВ-потенциала пары, тем сильнее окисленная форма данной пары как окислитель и слабее восстановленная форма как восстановитель;

2) чем меньше значение ОВ-потенциала пары, тем слабее окисленная форма как окислитель и сильнее восстановленная форма как восстановитель.

Например, самый сильный восстановитель находится в паре Al^{3+}/Al (это металлический алюминий), а самый сильный окислитель в паре $\text{F}_2/2\text{F}^-$ (это фтор).

Согласно второму закону термодинамики, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). В случае реакций обмена это наблюдается, если в результате взаимодействия образуется газ, малорастворимое вещество или слабый электролит. Для ОВ-реакций $\Delta G < 0$ будет в том случае, если из более сильных окислителя и восстановителя образуются более слабые.

Но оценку самопроизвольного протекания ОВ-реакций можно проводить и по разности ОВ-потенциалов взаимодей-

ствующих частиц. Свободная энергия Гиббса связана с разностью потенциалов (ε) ОВ-систем таким соотношением:

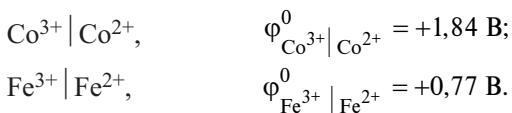
$$\Delta G = -nF\varepsilon.$$

При стандартных условиях $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = -nF\varepsilon^0$, (17.1) где n – число электронов, переходящих в элементарном акте реакции; F – число Фарадея, равное 96 500 Кл/моль; ε^0 – ЭДС* гальванического элемента, возникающего при протекании ОВ-реакции при стандартных условиях, В, ε^0 вычисляется по разности стандартных электродных потенциалов окислителя $\varphi_{\text{ок-ля}}^0$ и восстановителя $\varphi_{\text{в-ля}}^0$:

$$\varepsilon^0 = \left(\varphi_{\text{ок-ля}}^0 \right) - \left(\varphi_{\text{в-ля}}^0 \right).$$

Из формулы (17.1) следует, что для самопроизвольного протекания процесса разность потенциалов должна быть положительной величиной ($\varepsilon^0 > 0$), так как только в этом случае $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) < 0$. Следовательно, оценку самопроизвольного протекания ОВ-реакции можно проводить или по $\Delta_r G^0(298 \text{ K})$, или по ε^0 .

Любая ОВ-реакция протекает в том направлении, в котором из более сильного окислителя или восстановителя образуется более слабый восстановитель и окислитель. ОВ-система, ОВ-потенциал которой больше, всегда играет роль окислителя по отношению к ОВ-системе, потенциал которой меньше. Например:



В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных значений видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} . Рассчитаем разность стандартных электродных потенциалов ОВ-реакции:

$$\begin{array}{l} \text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}, \\ \varepsilon^0 = \varphi_{\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}}^0 = 1,84 - 0,77 = 1,07 \text{ В.} \end{array}$$

* В СИ термин «электродвижущая сила» (ЭДС) применять не рекомендуется. Предлагается использовать термин «напряжение» при описании гальванического элемента.

В нашем случае $\epsilon^0 > 0$ и реакция идет самопроизвольно слева направо.

Движущая сила ОВ-реакции тем больше, чем сильнее различаются значения ОВ-потенциалов двух пар. Поэтому если в растворе содержится несколько восстановителей, например ионы Cl^- , Br^- и I^- , то добавляемый окислитель, например подкисленный раствор KMnO_4 , будет реагировать в первую очередь с самым сильным восстановителем, т.е. с ионами I^- , окисляя их до свободного иода ($\epsilon^0 = 1,51 - 0,54 = 0,97 \text{ В}$, см. табл. 17.2). После окисления ионов I^- начнется взаимодействие KMnO_4 с ионами Br^- ($\epsilon^0 = 1,51 - 1,06 = 0,45 \text{ В}$) и затем с ионами Cl^- ($\epsilon^0 = 1,51 - 1,36 = 0,15 \text{ В}$).

Отмеченное обстоятельство объясняет, почему в цепи биологического окисления в тканях перенос электронов и протонов происходит по следующей схеме:

Окисляемый субстрат	$\phi = -0,42 \text{ В}$
↓	
Дегидрогеназа	$\phi = -0,32 \text{ В}$
↓	
Флавиновый фермент	$\phi = -0,06 \text{ В}$
↓	
Цитохромы	$\phi \text{ от } +0,04 \text{ до } +0,55 \text{ В}$
↓	
$1/2\text{O}_2$	$\phi = +0,82 \text{ В}$

Строгая последовательность ферментов в цепи окисления исключает резкую разницу между потенциалами двух взаимодействующих систем, а это обуславливает постепенное выделение энергии окисления. Такая особенность биологического окисления позволяет организму более тонко регулировать получение и использование энергии.

Основные вопросы темы

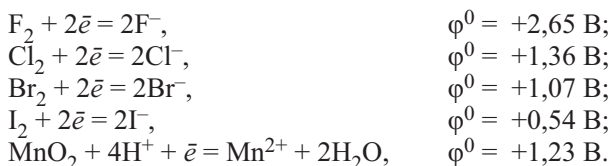
1. Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных процессов.
2. Электронно-ионный метод составления уравнений ОВ-реакций.
3. Количественные характеристики ОВ-способности различных веществ.
4. Критерии самопроизвольного протекания ОВ-реакций.

Упражнения

I. Используя электронно-ионный метод (метод полуреакций), составьте уравнения приведенных ниже ОВ-реакций; в каждой реакции укажите окислитель, восстановитель и определите для них факторы эквивалентности.

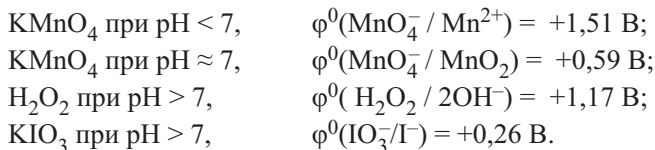
1. $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
2. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$
3. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
4. $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
5. $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
6. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
7. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
8. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
9. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
10. $\text{CaOCl}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
11. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
12. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
13. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
14. $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{pH} = 7} \text{KCl} + \dots$
15. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{pH} = 7} \dots$
16. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
17. $\text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
18. $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
19. $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
20. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
21. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
22. $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
23. $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
24. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$

II. На основании приведенных ниже значений стандартных ОВ-потенциалов систем определите, какие из отрицательно заряженных ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- могут быть окислены до свободных галогенов оксидом марганца (IV) MnO_2 в кислой среде (при стандартных условиях):



Используя метод полуреакций, составьте уравнения возможных окислительно-восстановительных процессов.

III. По значениям стандартных ОВ-потенциалов определите, какие окислители из перечисленных ниже способны окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} , если $\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77 \text{ В}$:



ГЛАВА 18. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

18.1. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *оксидиметрия*. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей.

Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

1) *перманганатометрия*: основным титрантом служит раствор $KMnO_4$, в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II) $FeSO_4$ или щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$;

2) *иодометрия*: титранты – растворы иода и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$;

3) *хроматометрия*: основной титрант – раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$;

4) *броматометрия*: титрант – раствор бромата калия $KBrO_3$;

5) *нитритометрия*: титрант – раствор нитрита натрия $NaNO_2$ и т.д.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, броматы, иод, иодаты, пероксид водорода и др. Особенно широко в практике клинических, санитарно-гигиенических и судебно-экспертных исследований применяют перманганатометрическое и иодометрическое титрование, о которых речь пойдет ниже.

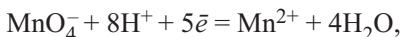
К реакциям, используемым в оксидиметрии, предъявляются уже известные нам требования. Этим требованиям удовлетворяет лишь незначительная часть из огромного числа ОВ-реакций. Для оксидиметрического титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность их стандартных ОВ-потенциалов $\varphi(\varepsilon = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{в-ля}}^0)$ была не ниже 0,4–0,5 В. В противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности. Например, в перманганатометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора KMnO_4 (так называемое *безындикаторное титрование*). В иодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с иодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения ОВ-потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

18.2. Перманганатометрия. Характеристика метода

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Стандартный ОВ-потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ составляет 1,51 В, поэто-

му перманганат калия способен реагировать с большинством восстановителей. Продуктом восстановления KMnO_4 в кислой среде является почти бесцветный ион Mn^{2+} :



что очень удобно для фиксирования точки эквивалентности. При титровании розовая окраска иона MnO_4^- становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора KMnO_4 , поэтому никакого специального индикатора не требуется.

Для создания сильноокислой среды пользуются растворами H_2SO_4 . Применение соляной и азотной кислот недопустимо, поскольку соляная кислота помимо кислотных свойств проявляет и хорошо выраженные восстановительные свойства и сама способна реагировать с KMnO_4 с выделением хлора. Азотная кислота помимо кислотных свойств проявляет окислительные свойства и может взаимодействовать с определяемыми восстановителями.

В паре с основным рабочим раствором окислителя KMnO_4 используются рабочие растворы восстановителей – сульфата железа (II) или щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В реакции с перманганатом калия в кислой среде FeSO_4 переходит в сульфат железа (III), а щавелевая кислота окисляется до CO_2 .

Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения восстановителей и окислителей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определения ионов Ca^{2+} в материалах как небиологического, так и биологического происхождения). Метод также используется для контроля качества питьевой воды и определения пероксида водорода в фармацевтическом анализе.

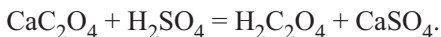
Для определения восстановителей, как правило, используют методы прямого титрования, для определения окислителей – методы обратного титрования, а для определения индифферентных веществ – методы как обратного, так и косвенного (заместительного) титрования. Например, для определения пероксида водорода, ионов железа (II) и других восстановителей проводят прямое титрование их растворов стандартизованным раствором KMnO_4 .

Для определения окислителей, таких как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другие, используют метод обратного титрования, суть которого заключается в том, что к раствору окислителя добавляют заведомо

избыточный и точно измеренный объем рабочего раствора восстановителя, например FeSO_4 . Затем остаток FeSO_4 , не прореагировавший с определяемым окислителем, оттитровывают рабочим раствором KMnO_4 . В других случаях для определения окислителей используется рабочий раствор восстановителя щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, которая окисляется до CO_2 . Таким образом, при перманганатометрическом определении окислителей необходимы два рабочих раствора.

При определении индифферентных веществ, например ионов Ca^{2+} , можно пользоваться только одним рабочим раствором KMnO_4 (заместительное титрование) или двумя титрантами KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – при обратном титровании.

При использовании заместительного титрования анализируемый раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , обрабатывают каким-либо растворимым оксалатом, например $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ так, чтобы все ионы Ca^{2+} осадились в виде труднорастворимого CaC_2O_4 . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте:



Щавелевую кислоту в полученном растворе титруют рабочим раствором KMnO_4 . Очевидно, что $n(1/5\text{KMnO}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/2\text{Ca}^{2+})$. На основании этого рассчитывают массу ионов Ca^{2+} в анализируемом образце.

При использовании метода обратного титрования к анализируемому раствору, содержащему ионы Ca^{2+} , прибавляют заведомо избыточный и точно измеренный объем стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпавший осадок CaC_2O_4 отделяют и отбрасывают, а остаток добавленной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровывают рабочим раствором KMnO_4 . В этом случае

$$n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4).$$

На основании записанного равенства рассчитывают количество или массу ионов Ca^{2+} в анализируемой пробе.

18.3. Приготовление рабочего раствора KMnO_4 и его стандартизация

Перманганат калия KMnO_4 содержит примеси. Среди них имеется и соединение оксид марганца (IV) MnO_2 . Это соединение катализирует реакцию окисления воды перманганатом:

ленно, а последующие капли раствора KMnO_4 обесцвечиваются очень быстро. Это связано с тем, что рассматриваемая реакция является автокаталитической и катализируется одним из продуктов реакции, а именно ионами Mn^{2+} . Чтобы ускорить обесцвечивание первых порций KMnO_4 , реакционную смесь в колбе для титрования нагревают до 80–90 °С (кипятить нельзя во избежание разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$!). После появления в реакционной смеси катализатора – ионов Mn^{2+} – реакция становится автокаталитической и протекает с большой скоростью, так что последующие порции раствора KMnO_4 в ходе титрования обесцвечиваются сразу же.

Раствор KMnO_4 с установленной концентрацией, в свою очередь, может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора восстановителя метода FeSO_4 . Это титрование выполняется на холоде, так как нагревание раствора ускоряет побочную реакцию окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха.

Основные вопросы темы

1. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования.
2. Общая характеристика метода перманганатометрии: титранты и их стандартизация, фиксирование точки эквивалентности, определение окислителей и восстановителей.
3. Применение перманганатометрии в медико-биологических исследованиях.

18.4. Экспериментальные работы

Работа 1. Стандартизация рабочего раствора KMnO_4 по раствору оксалата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л.

Цель работы: получить навыки стандартизации рабочего раствора KMnO_4 .

Оборудование: бюретка со стеклянным краном; пипетка Мора; мерный цилиндр; конические колбы для титрования; воронки; электроплитка.

Реактивы: рабочий раствор (титрант) KMnO_4 (приблизительная концентрация $C(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/л); раствор первичного стандарта $C(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05000$ моль/л; 1 М раствор серной кислоты.

Ход работы

Бюретку заполняют рабочим раствором KMnO_4 . Так как раствор KMnO_4 имеет темную окраску, то нулевое деление на бюретке и отсчеты объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В три конические колбы для титрования вносят с помощью мерного цилиндра по 10 мл раствора серной кислоты и по 10,00 мл стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с помощью пипетки Мора. Содержимое каждой колбы нагревают, не доводя до кипения (до 80–90 °С), т.е. до начала запотевания внутренних стенок колбы. Горячий раствор титруют раствором KMnO_4 . Сначала при титровании раствор KMnO_4 прибавляют медленно: каждую каплю прибавляют только после исчезновения окраски предыдущей капли KMnO_4 . Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски KMnO_4 , не исчезающей в течении 1–2 мин. Титрование повторяют до тех пор, пока не получат не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, § 16.6). По окончании титрования промывают бюретку дистиллированной водой.

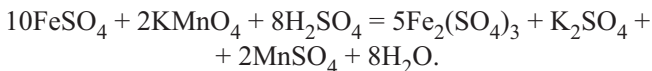
Обработка результатов эксперимента

Находят средний объем раствора KMnO_4 , затраченного на титрование раствора ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Используя соотношение $V(\text{KMnO}_4) \cdot C(1/5\text{KMnO}_4) = V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, рассчитывают молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора KMnO_4 .

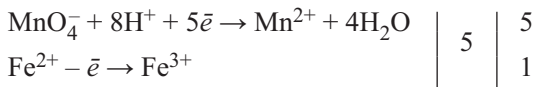
В выводе указывают экспериментальное значение концентрации рабочего раствора KMnO_4 .

Работа 2. Определение содержания железа (II) в растворе.

Ионы Fe^{2+} легко окисляются ионом MnO_4^- без нагревания. В кислой среде реакция протекает по уравнению



Полуреакции:



Ионы Fe^{2+} окисляются и теряют один электрон. Это означает, что молярная масса эквивалента Fe^{2+} равна молярной массе железа, т.е. 56 г/моль:

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}, \quad f_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

Цель работы: установить массу Fe^{2+} в заданном объеме анализируемого раствора FeSO_4 .

Оборудование: бюретка со стеклянным краном; пипетка Мора; мерный цилиндр; конические колбы для титрования, воронки.

Реактивы: анализируемый раствор FeSO_4 ; раствор KMnO_4 с точно известной концентрацией; 1 М раствор серной кислоты.

Ход работы

Заполняют бюретку раствором KMnO_4 . Все отсчеты объема раствора KMnO_4 проводят по верхнему краю мениска. В три конические колбы для титрования вносят с помощью мерного цилиндра по 10 мл раствора серной кислоты и по 10,00 мл анализируемого раствора FeSO_4 с помощью пипетки Мора. Содержимое колб титруют при комнатной температуре раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 1–2 мин. Титрование повторяют до тех пор, пока не получают не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, § 16.6).

Обработка результатов эксперимента

Находят средний объем раствора KMnO_4 , затраченный на титрование 10 мл раствора FeSO_4 . Рассчитывают сначала концентрацию раствора $C(\text{Fe}^{2+})$ в моль на литр, используя закон эквивалентов:

$$V(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = V(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{Fe}^{2+}).$$

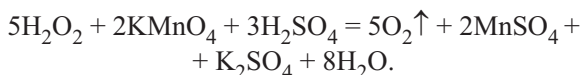
Затем рассчитывают массу ионов железа Fe^{2+} в том объеме раствора V , который указал преподаватель, по формуле

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C(\text{Fe}^{2+}) \cdot 56 \cdot V}{1000},$$

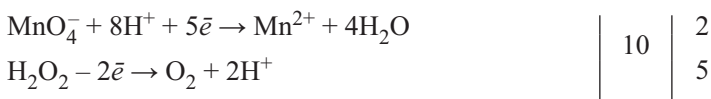
где 56 – молярная масса эквивалента железа.

Работа 3. Определение содержания пероксида водорода в растворе.

Пероксид водорода окисляется перманганатом калия в кислой среде по уравнению



Полуреакции:



$f_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$; $f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2$; $M(\text{KMnO}_4) = 158$ г/моль;
 $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34$ г/моль.

Цель работы: закрепить навыки перманганатометрического определения веществ в растворах.

Оборудование: см. работу 2.

Реактивы: рабочий раствор KMnO_4 с точно известной концентрацией; раствор пероксида водорода; 1 М раствор серной кислоты.

Ход работы

С помощью пипетки вносят 1 мл пероксида водорода в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В три колбы для титрования помещают по 10 мл приготовленного раствора пероксида водорода, добавляют по 5 мл серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления не исчезающей розовой окраски. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, § 16.6).

Обработка результатов эксперимента

По результатам титрования находят средний объем рабочего раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование 10 мл анализируемого раствора пероксида водорода. Сначала рассчитывают молярную концентрацию эквивалента пероксида водорода:

$$C(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)},$$

затем рассчитывают массу пероксида водорода в 100 мл разбавленного или в 1 мл неразбавленного (исходного) раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot C(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{1000}.$$

Чтобы определить массовую долю (%) пероксида водорода в растворе, умножают найденную массу $m(\text{H}_2\text{O}_2)$ на 100 (плотность раствора H_2O_2 принять равной 1 г/мл).

Делают вывод о содержании пероксида водорода в анализируемом растворе.

Работа 4. Определение окисляемости воды.

Качество питьевой воды постоянно контролируется органами санитарного надзора. Среди количественных показателей качества питьевой воды имеет место определение так называемой окисляемости воды. Окисляемость воды перманганатом калия – это условный показатель, характеризующий содержание в ней восстановителей (солей железа (II), солей сернистой и азотистой кислот, органических кислот). Окисляемость выражается числом миллиграммов перманганата калия, израсходованного на окисление веществ в 1 л воды.

Определение окисляемости воды основано на том, что перманганат калия реагирует с восстановителями, находящимися в воде, а избыток KMnO_4 устраняют щавелевой кислотой точно известной концентрации. Не вступившая в реакцию щавелевая кислота, в свою очередь, оттитровывается раствором KMnO_4 тоже точно известной концентрации.

Цель работы: приобрести навыки определения окисляемости воды.

Оборудование: см. работу 1, § 18.4.

Реактивы: растворы перманганата калия и щавелевой кислоты точно известной концентрации; 4 М раствор серной кислоты.

Ход работы

100 мл водопроводной воды помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 10 мл серной кислоты и точно 10 мл 0,01000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Раствор перемешивают 10 мин. К полученному раствору приливают 10 мл 0,01000 М ($1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствора щавелевой кислоты. Содержимое колбы перемешивают и нагревают до 80–90 °С (**не кипятить!**). Обесцвеченный горячий раствор титруют рас-

твором KMnO_4 точно известной концентрации до появления слабого розового окрашивания. Проводят еще два параллельных определения.

Обработка результатов эксперимента

Окисляемость воды (в миллиграммах на литр перманганата калия):

$$\chi = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,316 \cdot 1000}{V_3},$$

где V_1 – общий объем 0,01000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия, мл; V_2 – объем 0,01000 М ($1/5\text{KMnO}_4$), идущего на окисление 10 мл 0,01000 М ($1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствора щавелевой кислоты, мл; 0,316 – масса перманганата калия в 1 мл 0,01000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) его раствора, мг; V_3 – объем исследуемой воды, мл.

Делают вывод о содержании веществ – восстановителей в питьевой воде.

ЗАДАЧИ

1. Вычислите молярные массы эквивалентов: а) Fe^{2+} ; б) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) KI в реакциях с KMnO_4 в кислой среде.

Ответ: а) 55,85 г/моль; б) 67,00 г/моль; в) 166,01 г/моль.

2. На титрование 0,0244 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 19,5 мл раствора KMnO_4 . Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 .

Ответ: 0,01986 моль/л.

3. На титрование 25,00 мл 0,05000 н раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора нитрита натрия. Сколько граммов NaNO_2 содержится в 100 мл его раствора?

Ответ: 0,4228 г.

4. 2,50 г раствора пероксида водорода разбавлены водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20,0 мл 0,05000 н раствора KMnO_4 . Какова массовая доля H_2O_2 в исходном концентрированном растворе?

Ответ: 27,2 %.

5. К 10,0 мл анализируемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавили 20,0 мл 0,1000 М раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 пошло 28,0 мл 0,05000 н

раствора KMnO_4 . Вычислите сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится в 200 мл анализируемого раствора?

Ответ: 0,5884 г.

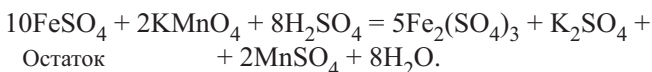
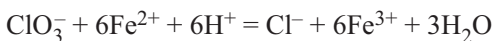
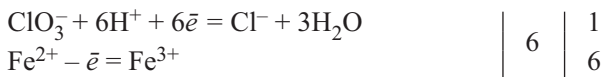
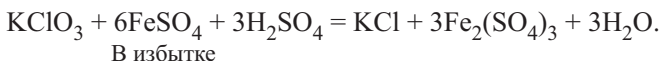
6. Для определения содержания кальция в сыворотке крови его осаждают в виде CaC_2O_4 , добавляя к 0,50 мл сыворотки оксалат аммония. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте. Полученный раствор титруют 0,01000 н раствором KMnO_4 до появления розового окрашивания. Вычислите содержание кальция в миллиграммах на 100 мл сыворотки, если на титрование израсходовано 0,25 мл раствора KMnO_4 ?

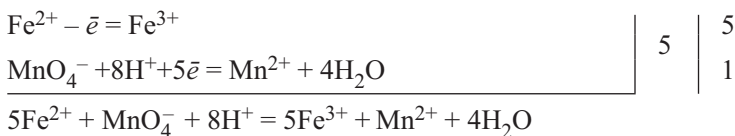
Ответ: 10,00 мг.

Пример решения задачи по результатам обратного титрования

Задача. К 10 мл анализируемого раствора KClO_3 , подкисленного серной кислотой, добавили 20,00 мл 0,1050 М раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 израсходовано 12,48 мл 0,07600 н раствора KMnO_4 . Сколько граммов KClO_3 содержится в 250 мл анализируемого раствора?

Дано:	Решение
$V(\text{KClO}_3) = 10 \text{ мл}$	В задаче использован метод обратного титрования при количественном определении окислителя KClO_3 в перманганатометрии. Рабочие растворы: 0,1050 М FeSO_4 и 0,07600 н. Уравнения реакций:
$V(\text{FeSO}_4) = 20,00 \text{ мл}$	
$C(\text{FeSO}_4) = 0,1050 \text{ моль/л}$	
$V(\text{KMnO}_4) = 12,48 \text{ мл}$	
$C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,07600 \text{ моль/л}$	
$m(\text{KClO}_3) - ?$	





(при записи этих уравнений в молекулярной форме все члены ионного уравнения нужно умножить на 2, так как в состав $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ входят два иона Fe^{3+}).

Из уравнения $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ видно, что $f_{\text{эк}}(\text{KClO}_3) = 1/6$, следовательно, $M(1/6\text{KClO}_3) = 1/6 M(\text{KClO}_3) = 1/6 \cdot 122,6 = 20,43$ г/моль. Принцип эквивалентности для данного случая обратного титрования записывается таким образом:

$$n(\text{FeSO}_4) = n(1/6\text{KClO}_3) + n(1/5\text{KMnO}_4)$$

или

$$C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = C(1/6\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) + C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4).$$

Из этого выражения вычисляют молярную концентрацию эквивалента раствора хлората калия:

$$C(1/6\text{KClO}_3) = \frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) - C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{KClO}_3)} =$$

$$= \frac{0,1050 \cdot 20,00 - 0,07600 \cdot 12,48}{10,00} = 0,1152 \text{ моль/л.}$$

Масса KClO_3 в 250 мл (0,25 л) раствора:

$$m(\text{KClO}_3) = C(1/6\text{KClO}_3) \cdot M(1/6\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) =$$

$$= 0,1152 \cdot 20,43 \cdot 0,25 = 0,5882 \text{ г.}$$

Ответ: 0,5882 г.

18.5. Иодометрия. Характеристика метода

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

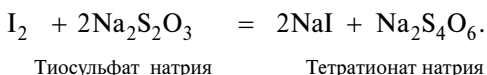


Окислитель 1

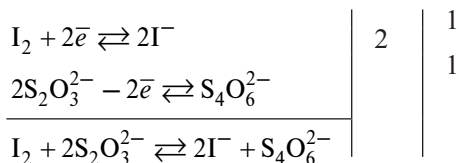
Восстановитель 2

Особенности иодометрии обусловлены, в первую очередь, хорошей обратимостью данной полуреакции и невысоким значением стандартного ОВ-потенциала пары $I_2/2I^-$. Значение ОВ-потенциала данной пары является промежуточным между значениями потенциала для типичных сильных окислителей и восстановителей и характеризует иод как окислитель средней силы, а ион I^- – как восстановитель средней силы. Поэтому иодометрические методы применяются как для определения окислителей, так и для определения восстановителей.

Рабочими растворами в иодометрии являются стандартизированные растворы иода I_2 (окислитель метода) и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (восстановитель метода). Основной титриметрической реакцией в методе является взаимодействие раствора иода и рабочего раствора тиосульфата натрия:



Полуреакции и ионное уравнение реакции:



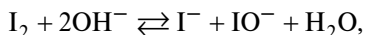
В качестве индикатора в иодометрии используется водный раствор крахмала, который образует с молекулярным иодом иодкрахмальное соединение синего цвета. При титровании восстановителей рабочим раствором иода точка эквивалентности определяется по появлению интенсивно-синего окрашивания. При титровании иода рабочим раствором тиосульфата натрия конец реакции определяется по исчезновению синей окраски от одной капли раствора. Крахмал необходимо добавлять в самом конце титрования, когда иода в растворе становится мало и раствор приобретает соломенно-желтый цвет. Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией иода, становится черным и разрушается, что вносит ошибку в определение точки эквивалентности.

Очень высокая чувствительность крахмала к иоду и резкое изменение окраски раствора в точке эквивалентности позволяют использовать рабочие растворы меньшей концентрации, чем в других методах титриметрического анализа (от 0,01000 M(1/2 I_2) до 0,05000 M(1/2 I_2)).

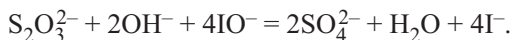
Многие иодометрические реакции обратимы и протекают до конца только при создании следующих условий:

1) титрование необходимо проводить на холоде, так как, во-первых, иод – летучее соединение и, во-вторых, при нагревании чувствительность крахмала к иоду уменьшается;

2) рН раствора не должен превышать 9, так как в щелочной среде иод реагирует по уравнению



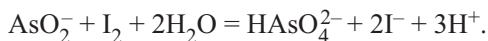
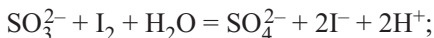
а IO^- , являясь более сильным окислителем, чем I_2 , окисляет тиосульфат-ион до сульфат-иона:



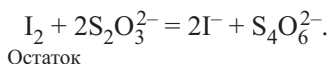
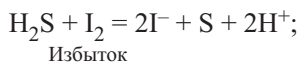
Большим преимуществом иодометрического метода является доступность чувствительного и обратимого к иоду индикатора. К недостаткам относится низкая устойчивость раствора иода и неполное протекание реакций иода со многими восстановителями. Однако по простоте и точности метод иодометрии считается одним из лучших. В клиническом анализе им пользуются при определении сахара в крови, в медико-гигиеническом анализе – для определения «активного» хлора в хлорной извести и свободного хлора в воде. В фармацевтическом анализе метод используется для определения концентрации свободного иода, количества иодидов и тиосульфата натрия. Таким образом, метод иодометрии может использоваться для определения как окислителей, так и восстановителей. Рассмотрим подробнее их определение.

Иодометрическое определение восстановителей проводят по методу прямого или обратного титрования. Окислители определяют путем заместительного (косвенного) титрования.

При определении восстановителей *методом прямого титрования* рабочим раствором является раствор иода. Этим методом определяют соединения мышьяка (III), сурьмы (III), олова (II), тиосульфаты, небольшие количества H_2S (например, в минеральных водах), сульфидов и сульфитов. В качестве примеров реакций, протекающих при прямом титровании восстановителей иодом, можно привести следующие:

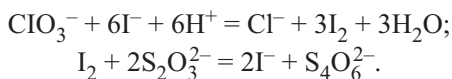


В тех случаях, когда прямое титрование осложнено (например, восстановитель летучий или реакция протекает очень медленно), для определения восстановителей используют метод обратного титрования. Для этого нужны два рабочих раствора – иода и тиосульфата натрия. К определяемому восстановителю добавляют точно отмеренный объем раствора иода, взятый в избытке по отношению к восстановителю. Между иодом и восстановителем происходит реакция, затем остаток непрореагировавшего иода оттитровывается раствором тиосульфата. Например, при определении H_2S



Этим методом обнаруживают большие концентрации H_2S , сульфидов, сульфитов, ряда металлов в порошках (например, цинка), некоторых органических соединений.

Для определения окислителей методом заместительного титрования поступают следующим образом. К подкисленному серной кислотой раствору KI , взятому в избытке, прибавляют точно отмеренный пипеткой Мора объем раствора определяемого окислителя (например, KClO_3) и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Число моль эквивалентов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равно числу моль эквивалентов иода, а последнее равно числу моль эквивалентов определяемого окислителя KClO_3 . Таким образом, хотя определяемый окислитель и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ непосредственно друг с другом не реагируют, тем не менее их количества эквивалентны. Поэтому для вычисления можно пользоваться обычной формулой, применяемой при прямом титровании:

$$C(1/6\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Данным методом можно определить многие окислители, например Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , KClO_3 , CaOCl_2 , нитриты, H_2O_2 , соли Fe(III) , Cu(II) , соединения мышьяка (V).

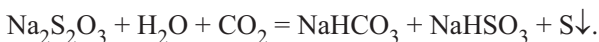
18.6. Стандартизация рабочих растворов в иодометрии

Кристаллический иод обычно загрязнен соединениями хлора и брома, содержит влагу, поэтому его очищают сублимацией из смеси KI и CaO. Из-за своей летучести кристаллический иод не является исходным веществом, и его редко используют в качестве первичного стандарта. Чаще всего сначала готовят раствор иода с концентрацией, приблизительно равной требуемой. А затем точную концентрацию раствора устанавливают с помощью стандартизованного раствора тиосульфата натрия.

Молекулярный иод плохо растворяется в воде. Для приготовления раствора пользуются хорошей растворимостью иода в растворе KI вследствие образования комплексного соединения: $KI + I_2 \rightleftharpoons K[I_3]$.

Трииодид-ион I_3^- и молекулярный иод в ОВ-реакциях ведут себя одинаково, поэтому в иодометрических определениях соответствующие уравнения реакций пишут с участием I_2 , не иона I_3^- .

Раствор тиосульфата натрия готовят из кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, состав которого не бывает строго постоянным. Кроме того, при растворении тиосульфата натрия происходит частичное разложение его растворенным в воде CO_2 :



Тиосульфат-ионы медленно реагируют с молекулярным кислородом воздуха: $2S_2O_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-} + 2S\downarrow$.

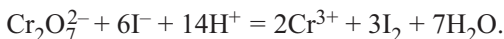
Из-за выделения серы раствор сначала мутнеет, а затем на дне сосуда собирается белый осадок. Чтобы уменьшить разложение тиосульфат-иона, для приготовления раствора используют свежeproкипяченную охлажденную воду. Приготовленный раствор оставляют стоять 8–10 дней, после чего приступают к определению его концентрации по первичному стандарту метода.

В качестве первичных стандартов для определения концентрации раствора $Na_2S_2O_3$ служит дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ или иодат калия KIO_3 , из которых по навеске легко получить раствор с известной концентрацией.

Следует отметить, что тиосульфат натрия является сильным восстановителем ($\varphi^0(S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}) = +0,08$ В), реагирует быстро и стехиометрично с образованием тетраиодат-ионов

только с триодид-ионами. Со многими другими окислителями, например MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- , IO_3^- и другими, тиосульфат-ионы реагируют нестехиометрично. Это исключает возможность использования прямого титрования окислителей раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Поэтому установление точной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с использованием в качестве первичного стандарта дихромата или иодата калия осуществляется в методе косвенного (заместительного) титрования.

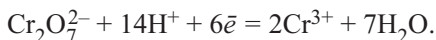
Дихромат калия в кислой среде стехиометрично реагирует с растворимыми иодидами с образованием эквивалентного количества молекулярного иода:



Образовавшийся молекулярный иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия, точную концентрацию которого следует установить. Очевидно, что

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

поскольку реакции восстановления дихромат-ионов соответствует полуреакция



Для того чтобы дихромат-ионы реагировали количественно, используют избыток KI, а для повышения ОВ-потенциала пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ реакцию проводят в сильноокислой среде, которую создают с помощью раствора H_2SO_4 .

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с установленной концентрацией, в свою очередь, может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора иода методом прямого титрования.

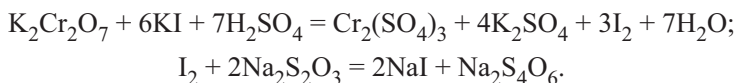
Основные вопросы темы

1. Основная реакция в методе иодометрии. Условия проведения иодометрических определений.
2. Рабочие растворы в иодометрии и их стандартизация.
3. Иодометрическое определение окислителей и восстановителей.
4. Применение иодометрии в медико-биологических исследованиях.

18.7. Экспериментальные работы

Работа 1. Установление молярной концентрации эквивалента рабочего раствора тиосульфата натрия.

Молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия можно установить по раствору дихромата калия с помощью косвенного (заместительного) титрования. К точному объему раствора $K_2Cr_2O_7$ добавляют избыток раствора иодида калия KI. Число моль эквивалентов выделившегося иода равно числу моль эквивалентов взятого $K_2Cr_2O_7$. Иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Цель работы: установить точную концентрацию рабочего раствора $Na_2S_2O_3$.

Оборудование: бюретка; пипетка Мора; мерный цилиндр; колбы для титрования; воронки.

Реактивы: рабочий раствор $Na_2S_2O_3$ (приблизительная концентрация 0,02 М); раствор первичного стандарта $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,02000$ моль/л; раствор KI с $\omega(KI) = 5\%$; 1 М раствор серной кислоты; индикатор – раствор крахмала с его массовой долей 0,5 %.

Ход работы

Бюретку заполняют раствором $Na_2S_2O_3$, точную концентрацию которого надо установить. В три конические колбы для титрования вносят по 10 мл серной кислоты и по 5 мл раствора KI с помощью мерного цилиндра. При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем вносят в колбы по 10 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ с помощью пипетки Мора. Колбы оставляют стоять в темном месте 3–5 мин для полного выделения иода. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой (соломенной) окраски раствора и добавляют 1 мл раствора крахмала. Продолжают титровать медленно, энергично перемешивая содержимое колбы до полного исчезновения синей окраски соединения иода с крахмалом (из-за наличия в растворе катионов Cr^{3+} раствор в точке эквивалентности будет иметь бледную серо-голубую

окраску). Титрование повторяют до тех пор, пока не получат не менее трех результатов, которые отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл. Результаты титрования записывают в таблицу (см. работу 2, § 16.6).

Обработка результатов эксперимента

Находят средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченного на титрование выделившего иода. Концентрацию раствора тиосульфата натрия рассчитывают по закону эквивалентов:

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot C(1/6 \text{K}_2\text{CrO}_7) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

По результатам работы делают вывод о концентрации рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Работа 2. Определение массы вещества в образце.

Цель работы: определить массу предложенной для анализа навески дихромата калия.

Оборудование: см. работу 1; дополнительно – мерные колбы для приготовления анализируемого раствора из навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Реактивы: навеска $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (выдается преподавателем каждому студенту); титрант – раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с установленной концентрацией ($\sim 0,02 \text{ M}$); раствор KI с $\omega(\text{KI}) = 5 \%$ – вспомогательный восстановитель; $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ – для создания среды; индикатор – 0,5 %-ный раствор крахмала.

Ход работы

Готовят раствор дихромата калия. Для этого навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ переносят в мерную колбу (объем колбы указывает преподаватель) и растворяют в небольшом объеме воды. Аккуратно добавляют воду до метки (последние капли – глазной пипеткой) и тщательно перемешивают.

Бюретку заполняют раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) с известной концентрацией. С помощью мерного цилиндра в колбы для титрования вливают 10 мл 1 M раствора H_2SO_4 и 5 мл раствора KI . При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем вносят с помощью пипетки Мора в колбы для титрования по 10,00 мл приготовленного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Особенности титрования описаны в предыдущей работе 1.

Обработка результатов эксперимента

Находят средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченного на титрование выделившего иода. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}.$$

Массу дихромата калия рассчитывают по формуле

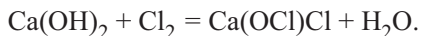
$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_0,$$

где V_0 – объем мерной колбы, т.е. объем приготовленного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, выраженный в литрах.

По результатам работы делают вывод о массе дихромата калия в навеске.

Работа 3. Анализ раствора хлорной извести.

Хлорная (белильная) известь – это сложная смесь хлорида, гипохлорита и гидроксида кальция. Ее состав условно выражают формулой $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$. Хлорная известь является смешанной солью соляной и хлорноватистой кислот, ее название – гипохлорит – хлорид кальция. Она получается действием газообразного хлора на порошок гашеной извести:



Получаемая этим способом, хлорная известь содержит 28–36 % «активного» хлора, т.е. хлора, выделяемого при действии на хлорную известь серной или соляной кислоты.

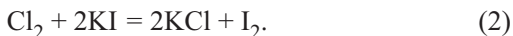


Именно выделение «активного» хлора обуславливает ее главные свойства: окислительные, дезинфицирующие и антисептические. В больших количествах хлорная известь применяется для отбеливания тканей и целлюлозы, для дезинфекции выгребных ям, обеззараживания различных отбросов и воды.

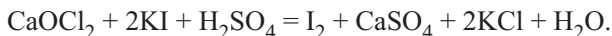
Выделяющийся хлор является сильным окислителем ($\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$), поэтому его называют «активным». По количеству выделившегося хлора судят об окислительной способности хлорной извести.

Определение «активного» хлора в хлорной извести в иодометрии проводят с использованием метода заместительного титрования. Для этого к подкисленному раствору хлорной

известии добавляют избыточное количество иодида калия. В результате взаимодействия хлора с иодид-ионами выделяется иод в количестве, эквивалентном количеству «активного» хлора, содержащегося в образце хлорной извести:



Процессы (1) и (2) могут быть выражены одним суммарным уравнением:



Выделившийся иод титруют рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и по объему затраченного раствора тиосульфата натрия рассчитывают содержание «активного» хлора в хлорной извести.

Цель работы: определить содержание активного хлора в растворе хлорной извести (в граммах на 100 мл раствора).

Оборудование: см. работу 1.

Реактивы: анализируемый раствор хлорной извести; титрант $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией 0,02 моль/л; раствор KI с $\omega(\text{KI}) = 5\%$; 1 М H_2SO_4 ; индикатор – раствор крахмала с массовой долей 0,5 %.

Ход работы

Бюретку заполняют стандартизированным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В три колбы для титрования с помощью пипетки Мора вносят по 10 мл раствора хлорной извести, добавляют с помощью мерного цилиндра 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 и 5 мл раствора KI. Колбы оставляют стоять в темном месте в течение 3–5 мин для полного выделения иода.

Особенности титрования выделившегося иода рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ описаны в работе 1. Титрование проводят не менее 3 раз. Для расчета используют среднее значение трех объемов раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедших на титрование.

Обработка результатов эксперимента

В точке эквивалентности

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(1/2\text{I}_2) = n(1/2\text{Cl}_2) = n(1/2\text{CaOCl}_2).$$

Для расчета молярной концентрации эквивалента раствора хлорной извести или «активного» хлора используют выражение

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/2 \text{ Cl}_2) \cdot V(1/2 \text{ CaOCl}_2).$$

Зная молярную концентрацию эквивалента «активного» хлора, находят массу хлора в 100 мл (0,1 л) анализируемого раствора хлорной извести:

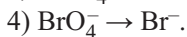
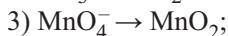
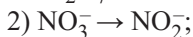
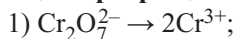
$$m(\text{Cl}_2) = 0,1 \cdot C(1/2 \text{ Cl}_2) \cdot M(1/2 \text{ Cl}_2).$$

По результатам работы делают вывод о массовой доле «активного» хлора в хлорной извести (в процентах).

Тестовый самоконтроль «Оксидиметрия»

К перечню пронумерованных вопросов предлагается список ответов, обозначенных буквами. Каждому пронумерованному вопросу соответствует только один ответ. Буквенный ответ может быть использован один раз, несколько раз или вообще не использован. Необходимо подобрать соответствующие пары «вопрос – ответ».

Чему равен фактор эквивалентности окислителя в следующих превращениях?



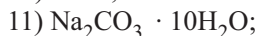
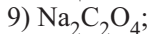
Ответы: а) 1/2; б) 1/5; в) 1/3; г) 1/6; д) 1/4.

Какие исходные вещества используются для стандартизации следующих титрантов?



Ответы: а) MgSO_4 ; б) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
в) Na_2CO_3 ; г) NaCl ; д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Какие титранты необходимы для определения следующих веществ методом прямого титрования?



Ответы: а) KMnO_4 ; б) CH_3COOH ;
в) I_2 ; г) HCl ; д) AgNO_3 .

Какие пары титрантов следует использовать при определении следующих веществ методом обратного титрования?

- 13) CaCO_3 ;
- 14) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 15) Na_2SO_3 ;
- 16) NH_4Cl .

Ответы: а) HCl и NaOH ; б) I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
в) CH_3COOH и NH_4OH ; г) I_2 и FeSO_4 ;
д) KMnO_4 и FeSO_4 .

Какой индикатор следует использовать для фиксации точки эквивалентности при титровании?

- 17) H_2O_2 раствором KMnO_4 в среде H_2SO_4 ;
- 18) CH_3COOH раствором KOH ;
- 19) иода раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 20) раствора аммиака раствором H_2SO_4 .

Ответы: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) метилоранж ($\text{pT} = 4$);
в) фенолфталеин ($\text{pT} = 9$); г) крахмал;
д) индикатор не нужен.

ЗАДАЧИ

1. Какую массу (в граммах) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 2 л раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л?

Ответ: 9,92 г.

2. На титрование 20,00 мл раствора тиосульфата натрия израсходовано 20,1 мл раствора иода. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора иода.

Ответ: 0,0194 моль/л.

3. На титрование раствора, содержащего 2,5 г технического тиосульфата натрия, пошло 81,5 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Вычислите массовую долю $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в техническом образце.

Ответ: 80,85 %.

4. Из 2,60 г дихромата калия приготовлен 1 л раствора. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента полученного раствора, если фактор эквивалентности $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен 1/6.

Ответ: 0,01767 моль/л; 0,1061 моль/л.

5. 0,0980 г химически чистого $K_2Cr_2O_7$, обработали подкисленным раствором иодида калия. На титрование выделившегося иода пошло 25,5 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $Na_2S_2O_3$.

Ответ: 0,07843 моль/л.

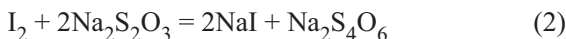
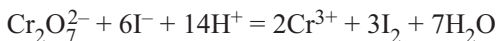
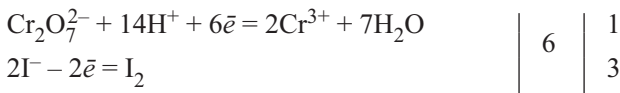
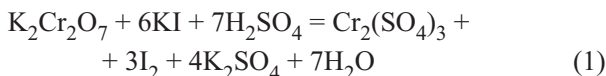
6. К подкисленному раствору иодида калия прилили 20,00 мл с концентрацией $C(1/5 KMnO_4) = 0,1133$ моль/л и выделившийся иод оттитровали 25,9 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

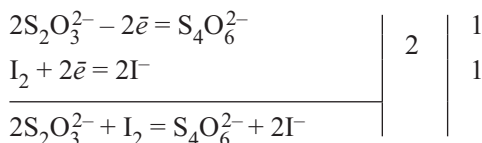
Ответ: 0,08749 моль/л.

Примеры решения задач по результатам заместительного (косвенного) титрования

Задача 1. В раствор, содержащий избыток KI и подкисленный серной кислотой, прилили 25,00 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,05000$ моль/л. На титрование выделившегося иода пошло 22,80 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию $Na_2S_2O_3$.

Дано:	Решение
$V(K_2Cr_2O_7) = 25,00$ мл $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,05000$ моль/л $V(Na_2S_2O_3) = 22,8$ мл $C(Na_2S_2O_3) - ?$	<p>В задаче использован прием заместительного титрования окислителя $K_2Cr_2O_7$ с целью стандартизации основного титранта метода иодометрии – раствора $Na_2S_2O_3$. Уравнения реакций:</p>





Из полуреакции $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ видно, что $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$, следовательно, $M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $C(1/z\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Согласно принципу эквивалентности, при заместительном титровании количество иода, образовавшегося в реакции (1), эквивалентно количеству $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и количеству $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в реакции (2):

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Следовательно, $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Из этого выражения находят концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} =$$

$$= \frac{0,05000 \cdot 25,00}{22,80} = 0,05482 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 0,05482 моль/л.

Задача 2. Навеску образца хлорной извести массой 2,5615 г растерли с водой. Образовавшуюся суспензию количественно перенесли в мерную колбу объемом 250 мл и довели водой до метки. На титрование 5,0 мл полученной суспензии после обработки ее KI и H_2SO_4 пошло 17,4 мл 0,02000 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю активного хлора в анализируемом образце.

Дано:

$$m(\text{CaOCl}_2) = 2,5615 \text{ г}$$

$$V_0 = 250 \text{ мл}$$

$$V(\text{р-р CaOCl}_2) = 5,0 \text{ мл}$$

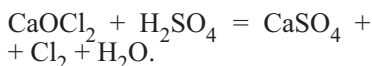
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02000 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 17,4 \text{ мл}$$

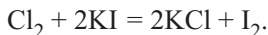
$$\omega(1/2\text{Cl}_2) = ?$$

Решение

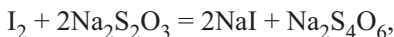
Массовая доля (в процентах) активного хлора в веществе равна массе хлора, который образуется при взаимодействии 100 г хлорной извести с избытком серной или соляной кислоты:



При взаимодействии хлора с раствором иодида калия выделяется иод в количестве, эквивалентном количеству «активного» хлора, содержащегося в навеске образца хлорной извести:



В этом случае $n(1/2 \text{I}_2) = n(1/2 \text{Cl}_2) = n(1/2 \text{CaOCl}_2)$. Так как выделившийся иод оттитровывается раствором тиосульфата натрия по реакции



то для расчета молярной концентрации эквивалента раствора хлорной извести или «активного» хлора используют соотношение

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/2 \text{Cl}_2) \cdot V(1/2 \text{CaOCl}_2).$$

Из этого соотношения вычисляют $C(1/2 \text{Cl}_2)$:

$$\begin{aligned} C(1/2 \text{Cl}_2) &= \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(1/2 \text{CaOCl}_2)} = \\ &= \frac{0,02000 \cdot 17,4}{5} = 0,06960 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Вычисляют массу выделившегося «активного» хлора в 250 мл раствора суспензии или в 2,5615 г хлорной извести:

$$\begin{aligned} m(1/2 \text{Cl}_2) &= \frac{C(1/2 \text{Cl}_2) \cdot A(\text{Cl}) \cdot V_0}{1000} = \\ &= \frac{0,0696 \cdot 35,5 \cdot 250}{1000} = 0,6177 \text{ г.} \end{aligned}$$

Зная массу «активного» хлора в навеске массой 2,5615 г, рассчитывают массовую долю (в процентах) «активного» хлора в 100 г образца хлорной извести:

$$\omega(1/2 \text{Cl}_2) = \frac{m(1/2 \text{Cl}_2)}{m(\text{CaOCl}_2)} \cdot 100 \% = \frac{0,6177}{2,5615} \cdot 100 \% = 24,12 \ %.$$

Ответ: 24,12 %.

ГЛАВА 19. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

19.1. Сущность и возможности метода

Группа методов титриметрического анализа, в основе которых лежат реакции комплексообразования, объединяется под общим названием *комплексометрия*.

Особенностью комплексометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней используются специфические вещества – *комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения.

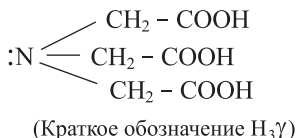
Комплексометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа. Она применима для определения содержания многих элементов в живых организмах (тканях и биологических жидкостях); в сочетании с другими методами аналитической химии позволяет судить о степени экологической опасности, возникающей в результате загрязнения окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, промышленных сточных вод); используется для санитарно-гигиенической оценки воды (комплексометрическое титрование при анализе воды для определения ее жесткости).

Некоторые комплексоны применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада. В стоматологической практике комплексоны используют для декальцинирования зубных каналов при подготовке к пломбированию кариозной полости. Кроме того, один из комплексонов $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, раствор которого является основным титрантом в комплексометрических определениях, применяют при заболеваниях, сопровождающихся избыточным отложением солей кальция в организме.

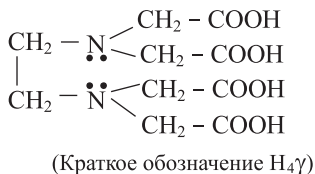
Вообще способностью образовывать хелаты с катионами металлов обладают многие органические вещества. В их числе аминокислоты и их производные, белки, ферменты, гормоны, нуклеиновые кислоты и их фрагменты. Эти примеры показывают огромную значимость хелатных соединений для организма человека.

Комплексонами являются вещества, относящиеся к группе аминополикарбоновых кислот. Примерами таких соединений являются:

Комплексон I
(нитрилотриуксусная
кислота – НТА)



Комплексон II
(этилендиаминтетрауксусная
кислота – ЭДТУК)

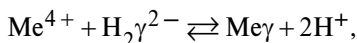
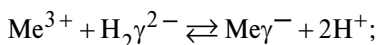
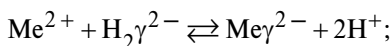


Комплексон III
(динатриевая соль ЭДТУК,
ЭДТА, торговое название –
трилон Б)



Эти и подобные им третичные амины, содержащие карбоксильные группы, образуют устойчивые хелатные соединения с ионами почти всех металлов. Поэтому комплексонометрическое титрование используется для количественного определения содержания различных катионов в растворе. При соответствующем выборе условий с помощью комплексонометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/дм³), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы. При количественных определениях применяется прямое, обратное и косвенное (заместительное) титрование. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации. С помощью последних можно обнаруживать элементы, для которых не найдены цветные индикаторы, а также определять последовательно несколько элементов в одном растворе без предварительного химического раз-

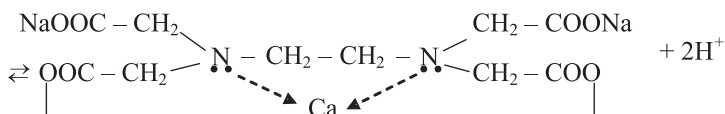
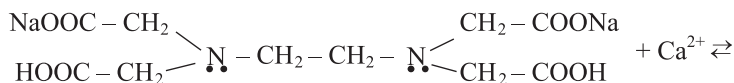
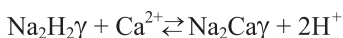
Наиболее ценным свойством ЭДТА как титранта является его способность реагировать с ионами металлов в соотношении 1 : 1 независимо от заряда катиона. Эти реакции могут быть записаны в виде



где $\text{H}_2\gamma^{2-}$ – анион двузамещенной соли ЭДТА.

В какой-то мере все катионы реагируют с ЭДТА, за исключением катионов щелочных металлов. Высокая устойчивость комплексов обусловлена наличием в молекуле ЭДТА нескольких донорных групп, которые могут образовывать симметричную малонапряженную структуру.

Упрощенная схема взаимодействия ЭДТА с ионом, например, двухвалентного металла Ca^{2+} с образованием хелатного соединения может выглядеть так:



Поскольку ЭДТА может образовывать хелаты с большинством катионов на первый взгляд кажется, что это малоизбирательный реагент. В действительности же регулирование pH раствора позволяет в значительной степени контролировать поведение ЭДТА.

При взаимодействии иона металла и ЭДТА в процессе титрования происходит выделение ионов водорода. Учитывая обратимость этого взаимодействия, полноту протекания реакции увеличивают при повышении pH раствора, что достигается введением в раствор аммиачного буфера или щелочи. В некоторых случаях, однако, при повышении pH может образо-

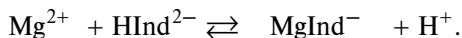
вываться гидроксид металла. Поэтому при работе с комплексом добиваются оптимального значения pH раствора, зависящего от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида. Например, ион Fe^{3+} образует очень прочный комплекс с трилоном Б и очень труднорастворимый гидроксид. Реакция комплексообразования может протекать при pH не выше 3. Катион кальция, наоборот, образует сравнительно хорошо растворимый гидроксид и малоустойчивый комплекс, реакция с комплексом возможна при pH 9–10.

19.3. Индикаторы комплексометрических определений

Для установления точки эквивалентности применяют так называемые *металлоиндикаторы*. Это сложные органические вещества, образующие, подобно комплексам, с катионами металлов хелатные, но ярко окрашенные соединения. При этом прочность таких соединений должна быть меньше, чем прочность комплекса «металл – комплексон». Еще одно требование к веществам, выполняющим функции индикаторов: окраска соединения «металл – индикатор» должна четко отличаться от окраски свободных молекул индикатора.

Поскольку существует много катионов, определяемых комплексометрически, общее число индикаторов этого метода довольно велико. При определении катионов кальция и магния (см. лабораторную работу по теме занятия) используется эриохром черный Т. Рассмотрим принцип индикации точки эквивалентности в комплексометрическом титровании на примере использования данного вещества.

Эриохром черный Т представляет собой трехпротонную кислоту и может быть записан сокращенно в виде H_3Ind . В водном растворе он образует анионы HInd^{2-} синего цвета. С ионами Mg^{2+} ионы индикатора образуют комплекс винно-красного цвета:

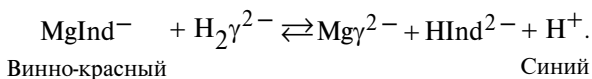


Синий

Винно-красный

Пока индикатор связан в комплекс с ионами магния, раствор имеет винно-красный цвет. Однако этот комплекс ($K_{\text{нест}} = 1 \cdot 10^{-7}$) менее прочен, чем комплекс Mg^{2+} с комплексоном III ($K_{\text{нест}} = 2 \cdot 10^{-9}$). При титровании раствора, содержащего соли магния в присутствии эриохрома черного Т, сначала ком-

плексон III реагирует со свободными ионами магния, а затем происходит разрушение комплекса MgInd^- и переход окраски в точке эквивалентности из винно-красной в синюю:



Если раствор содержит одновременно ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} , то комплексон III реагирует сначала с Ca^{2+} , так как с последним он образует более прочный комплекс, чем с Mg^{2+} . Поэтому с эриохромом черным Т можно определять суммарное содержание ионов магния и кальция.

Эриохром черный Т в твердом состоянии вполне устойчив. Его водно-спиртовой раствор устойчив не более 10 сут. Для приготовления его раствора 0,5 г индикатора растворяют в 10 мл аммонийной буферной смеси и доводят объем раствора этанолом до 10 мл.

Другим часто применяемым в аналогичных определениях индикатором является *мурексид*.

Следует отметить, что индикаторы, используемые при комплексонометрических определениях, изменяют свою окраску также при изменении pH раствора, поэтому титрование проводят обычно в буферных растворах, чем достигается постоянство pH и стабильность окраски внутрикомплексного соединения $\text{Me} - \text{Ind}$.

Основные вопросы темы

1. Роль комплексонов в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа.
2. Основные титранты и их стандартизация.
3. Влияние pH среды на определение катионов металлов в методе комплексонометрического титрования. Применение аммиачной буферной системы.
4. Роль индикаторов в комплексонометрическом определении катионов металлов.
5. Способы проведения комплексонометрического титрования.

19.4. Экспериментальные работы

Прямым титрованием с различными индикаторами определяют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.

Причиной невозможности применения этого относительно простого способа титрования для многих элементов является отсутствие подходящего индикатора, а также недостаточная скорость реакции комплексообразования при обычной температуре, «блокирование» индикатора в результате слишком высокой прочности комплекса металла с индикатором или еще какие-нибудь особенности. В таких случаях применяется обратное или заместительное титрование.

При выполнении лабораторной работы по теме занятия используется прямое титрование. Для его проведения анализируемый раствор помещают в колбу для титрования. Туда же приливают подобранный для определения индикатор и буферную смесь, поддерживающую необходимое для данного определения значение pH. Для приготовления буферной смеси смешивают 100 мл раствора NH_4Cl с его массовой долей 10 % и 100 мл раствора NH_4OH с той же массовой долей и разбавляют полученную смесь дистиллированной водой до 1 л.

Содержимое колбы титруется раствором комплексона III. Изменение окраски указывает на конец титрования. Раствор трилона Б готовят так же, как любой раствор точной концентрации, т.е. он может быть приготовлен непосредственно из навески вещества. Однако для повышения надежности анализа точную концентрацию комплексона рекомендуется устанавливать по стандартному раствору сульфата магния. Молярная масса трилона Б $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,2 \text{ г/моль}$.

Работа 1. Стандартизация рабочего раствора трилона Б по 0,1000 М раствору сульфата магния.

Цель работы: приобрести навыки проведения комплексометрического титрования.

Оборудование: бюретки; пипетка Мора; мерный цилиндр для отмеривания буферной смеси; три колбы для титрования; воронка.

Реактивы: титрант – раствор трилона Б (приблизительная концентрация 0,05 М); раствор первичного стандарта – 0,1000 М MgSO_4 (из фиксанала); аммиачная буферная смесь (pH 8–10); индикатор – спиртовой раствор эриохрома черного Т.

Ход работы

Бюретку заполняют раствором трилона Б, точную концентрацию которого следует установить.

В колбы для титрования вносят 10,00 мл стандартного раствора MgSO_4 (пипетка Мора), 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр) и 3 капли раствора индикатора – эриохрома черного Т. Содержимое каждой колбы титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю.

Повторяют титрование до получения трех сходящихся результатов.

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора трилона Б, как обычно при прямом титровании.

Протокол лабораторной работы оформляют по образцу (см. работу 2, § 16.6).

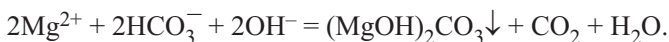
Работа 2. Комплексонометрическое определение жесткости воды.

Жесткость воды – совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней многозарядных катионов, прежде всего катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Общая жесткость воды – суммарное число миллимоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды (миллимоль на литр). Общая жесткость складывается из гидрокарбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая – наличием водорастворимых сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и гидрофосфатов этих металлов. Суть устранения жесткости воды заключается в связывании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} за счет перевода их в нерастворимые соединения. При длительном кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния, происходит полный гидролиз солей, и они переходят в виде карбонатов в нерастворимое состояние:



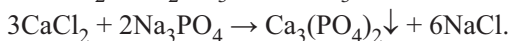
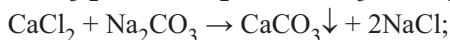
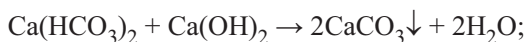
Образующиеся при гидролизе гидрокарбонат-ионов ионы OH^- ($\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$), способствуют осаждению ионов магния:



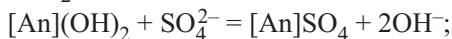
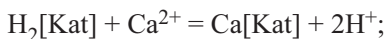
Таким образом, гидрокарбонатная жесткость легко устраняется кипячением воды, и поэтому ее называют *временной жесткостью*.

Постоянную жесткость устранить кипячением не удастся. В этом случае для удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воду до-

бавляют соответствующие реагенты, например гашеную известь, карбонат или фосфат натрия. При этом протекают следующие реакции:



В настоящее время для устранения жесткости воды широко применяют ионообменные смолы-иониты, с помощью которых можно осуществить полное обессоливание воды. Катионы металлов связываются с помощью катионов, а анионы задерживаются анионитами:



Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Различают воду *мягкую* (общая жесткость до 2 ммоль/л), *средней жесткости* (2–10 ммоль/л) и *жесткую* (более 10 ммоль/л). В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи. Она не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот. Жесткую воду нельзя использовать в качестве питьевой, так как ее употребление может привести к нарушению осмотического давления жидких сред организма. Верхний предел жесткости воды в системах водоснабжения составляет 7 ммоль/л (в исключительных случаях – до 10 ммоль/л). Определение жесткости воды необходимо для санитарно-химического контроля за состоянием питьевой воды.

Цель работы: научиться определять все виды жесткости воды с помощью комплексонометрического титрования.

Посуда и оборудование: бюретка; мерный цилиндр на 100 мл для отмеривания воды; мерный цилиндр на 10 мл для отмеривания буферной смеси; колбы для титрования (3 шт. на 250 мл); воронки (для бюретки и для фильтрования воды); бумажные фильтры; дозатор для пипеток или резиновая груша; электроплитка.

Реактивы: водопроводная вода для исследования; раствор трилона Б с установленной концентрацией (0,05 М); аммиачная буферная смесь (рН 8–10); индикатор – спиртовой раствор эриохрома черного Т.

Ход работы

Бюретку наполняют раствором трилона Б с установленной концентрацией. Определяют общую жесткость (ОЖ) воды. Для этого мерным цилиндром переносят в колбу для титрования 100 мл водопроводной воды. Добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр на 10 мл) и 5–7 капель индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. В конце титрования раствор трилона Б медленно добавляют по одной капле, чтобы красный оттенок раствора совершенно исчез. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов, рассчитывают средний V (тр. Б/ОЖ).

Определяют постоянную жесткость (ПЖ) воды. Для этого 100 мл водопроводной воды кипятят в течение 10 мин, отфильтровывают образовавшийся осадок, к фильтрату добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси, 5–7 капель индикатора и титруют рабочим раствором трилона Б так же, как и при определении общей жесткости. По результатам трех сходящихся титрований находят средний объем V (тр. Б/ПЖ).

Результаты титрований вносят в таблицу.

Номер титрования	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$C(\text{тр. Б})$, моль/л	$V(\text{тр. Б/ОЖ})$, мл	$V(\text{тр. Б/ПЖ})$, мл
1	100			
2	100			
3	100			

По результатам титрования рассчитывают общую, постоянную и временную (ВЖ) жесткость водопроводной воды:

$$\text{ОЖ} = 2C(\text{тр.Б}) \cdot V(\text{тр. Б/ОЖ}) / V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000;$$

$$\text{ПЖ} = 2C(\text{тр.Б}) \cdot V(\text{тр. Б/ПЖ}) / V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000;$$

$$\text{ВЖ} = \text{ОЖ} - \text{ПЖ},$$

где ОЖ – общая жесткость воды в моль на литр, характеризующая число миллимоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

в 1 воды; $C(\text{тр.Б})$ – молярная концентрация трилона Б, моль/л; $V(\text{тр.Б})$ – средний объем титранта, израсходованного на титрование анализируемой пробы воды, мл; $V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятой для анализа, мл.

Множители 2 и 1000 введены в формулу для расчета общей жесткости воды с целью получения конечного результата в виде суммарного числа миллимоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (множитель 2) в 1 л воды (множитель 1000).

Оформляют протокол лабораторной работы. Особое внимание обращают на характеристику соединений, которые обуславливают все виды жесткости воды, и на процессы, происходящие при кипячении воды, записывают уравнение реакции, протекающей при титровании, поясняют механизм действия индикатора и роль аммиачной буферной смеси.

В выводе приводят численные значения для ОЖ, ПЖ, ВЖ и оценивают качество водопроводной воды.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 20. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика представляет собой раздел физической химии, изучающий любые макроскопические системы, изменение состояния которых связано с передачей энергии в форме теплоты и работы.

Химическая термодинамика является теоретической основой биоэнергетики – науки о превращениях энергии в живых организмах и специфических особенностях превращения одних видов энергии в другие в процессе жизнедеятельности. В живом организме существует тесная взаимная связь между процессами обмена веществ и энергии. Обмен веществ является источником энергии всех жизненных процессов. Осуществление любых физиологических функций (движение, поддержание постоянства температуры тела, выделение пищеварительных соков, синтез в организме различных сложных веществ из более простых и т.п.) требует затраты энергии. Источником всех видов энергии в организме являются питательные вещества (белки, жиры, углеводы), потенциальная химическая энергия которых в процессе обмена веществ превращается в другие виды энергии. Основным путем освобождения химической энергии, необходимой для поддержания жизнедеятельности организма и осуществления физиологических функций, являются окислительные процессы.

Химическая термодинамика позволяет установить связь между энергетическими затратами при выполнении человеком определенной работы и калорийностью питательных веществ, дает возможность понять энергетическую сущность биосинтетических процессов, протекающих за счет энергии, высвобождаемой при окислении питательных веществ.

Знание стандартных термодинамических величин относительно небольшого числа соединений позволяет производить термохимические расчеты для энергетической характеристики различных биохимических процессов.

Применение термодинамических методов дает возможность количественно оценить энергетику структурных превращений белков, нуклеиновых кислот, липидов и биологических мембран.

В практической деятельности врача термодинамические методы наиболее широко используются для определения интенсивности основного обмена при различных физиологических и патологических состояниях организма, а также для определения калорийности пищевых продуктов.

К задачам химической термодинамики относятся:

- 1) определение энергетических эффектов химических и физико-химических процессов;
- 2) установление критериев самопроизвольного протекания химических и физико-химических процессов;
- 3) установление критериев равновесного состояния термодинамических систем.

20.1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система. Тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела, называют *термодинамической системой*.

В зависимости от способности системы обмениваться с окружающей средой энергией и веществом различают изолированные, закрытые и открытые системы.

Изолированной системой называют систему, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Систему, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называют *закрытой*.

Открытой системой называют систему, обменивающуюся с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояние системы, стандартное состояние. Состояние системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств. Каждое состояние системы характеризуется определенными величинами этих свойств. Если данные свойства изменяются, то изменяется и состояние системы, если же свойства системы не изменяются со временем, то система находится в состоянии равновесия.

Для сравнения свойств термодинамических систем необходимо точно указать их состояние. С этой целью введено понятие – стандартное состояние, за которое для индивидуальной жидкости или для твердого тела принимается такое физическое состояние, в котором они существуют при давлении в 1 атм (101315 Па) и температуре 298 К.

Для газов и паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении в 1 атм подчиняется законам идеальных газов при данной температуре.

Величины, относящиеся к стандартному состоянию, обозначают верхним индексом «0» и в скобках указывается температура, чаще всего это 298 К. Например: ΔH^0 (298 К).

Термодинамические параметры и функции состояния системы. Величины: давление, объем, количество вещества и температура, определяющие состояние системы, называются *термодинамическими параметрами*. Эти величины поддаются непосредственному измерению. Те параметры, которые полностью определяют состояние системы, называют *параметрами состояния*. Например, состояние идеального газа определяется двумя термодинамическими параметрами из трех (давление, объем, температура). Эти переменные будут являться параметрами состояния и могут рассматриваться как основные характеристики. Остальные характеристики зависят от этих трех параметров, а значит, в целом от состояния системы. Поэтому их называют *функциями состояния системы*. Это название введено для того, чтобы отличить свойства системы от таких характеристик процессов (функций процессов), как теплота и работа. Значение любой из функций состояния зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. К функциям состояния системы относят такие величины, как энтропия, энтальпия, внутренняя энергия и свободная энергия Гиббса.

Уравнение состояния. Уравнение, устанавливающее функциональную зависимость между величинами свойств, определяющих состояние системы, называют *уравнением состояния*.

Если известно уравнение состояния системы, то для описания ее состояния не обязательно знать численные значения всех свойств системы. Так, например, уравнение Клапейрона – Менделеева является уравнением состояния идеального газа:

$$pV = nRT,$$

где p – давление; V – объем; n – число моль идеального газа; R – универсальная газовая постоянная; T – его абсолютная температура, К.

Из уравнения следует, что для определения состояния идеального газа достаточно знать численные значения любых трех из четырех величин P , V , n , T .

Процессы. Переход системы из одного состояния в другое называют *процессом*. В зависимости от условий протекания различают следующие виды процессов:

круговой, или циклический – процесс, в результате протекания которого система возвращается в исходное состояние. По завершении кругового процесса изменения любой функции состояния системы равны нулю;

изотермический – протекающий при постоянной температуре;

изобарный – протекающий при постоянном давлении;

изохорный – процесс, при котором объем системы остается постоянным;

адиабатический – происходящий без теплообмена с окружающей средой;

равновесный – рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы;

неравновесный – процесс, при котором система проходит через неравновесные состояния;

обратимый термодинамический – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние;

необратимый термодинамический – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) не могут возвратиться в начальное состояние.

Более подробно последние понятия рассмотрены в параграфе «Термодинамика химического равновесия».

Энергия. Внутренняя энергия. Атомы и молекулы в любой термодинамической системе находятся в постоянном движении. Мерой движения и взаимодействия этих и других частиц является *энергия*. Энергия характеризует количественную меру способности системы совершать работу или производить изменения в системе. Известны разные виды энергии. В термодинамике под понятием энергии подразумевается внутренняя энергия U .

Внутренняя энергия U – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Пока не имеется методов измерения абсолютной величины U какой-либо системы, но изменение внутренней энергии ΔU в каком-либо процессе можно измерить или рассчитать, что

оказывается достаточным для решения многих физико-химических проблем.

Работа и теплота. Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой или от одной части системы к другой ее части. Упорядоченную форму передачи энергии называют *работой*, неупорядоченную – *теплотой*.

При передаче энергии в форме работы одно тело (система) развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим телом (системой), к которому эта сила приложена. При этом тело, производящее работу, передает часть своей энергии телу, над которым производится работа. Следует иметь в виду, что словом «работа» обозначают как сам процесс передачи энергии, так и количество энергии, обозначаемое символом A . Работу, производимую системой над окружающей средой, условились считать *положительной*, работу, производимую над системой – *отрицательной*.

Теплота – это неупорядоченная форма передачи энергии от одной системы к другой, производимая посредством совокупности микрофизических процессов, например в результате движения и взаимодействия молекул. Термином «теплота» называют не только сам процесс передачи энергии, но и количество энергии, переданной в форме тепла. Количество теплоты обозначают символом Q . Если система получает некоторое количество энергии, передаваемой в форме тепла, то Q условно считают положительной величиной, если же система отдает энергию окружающей среде в форме тепла, то Q считают отрицательной величиной.

20.2. Первый закон термодинамики

Первый закон установлен Р. Майером (1842), Д. Джоулем (1842) и Л. Гельмгольцем (1847) и представляет собой обобщение огромного человеческого опыта.

Первый закон термодинамики по своему существу является законом сохранения и превращения энергии. Он гласит:

«Если к системе подводится определенное количество энергии в форме теплоты Q , то часть этой энергии расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU , а часть – на совершение работы A . Энергия может превращаться из одного вида в другой, но не может возникать или исчезать».

Эта формулировка первого закона термодинамики является справедливой для открытых и закрытых систем, но не подходит для изолированных. Для изолированных систем формулировка первого закона термодинамики является следующей: *Энергия изолированной системы U является постоянной, независимо от того, протекают в ней процессы или нет.*

Необходимо отметить, что ΔU не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, т.е. внутренняя энергия является функцией состояния системы. Справедливость этого утверждения доказывается следующим образом.

Предположим, что в состоянии I внутренняя энергия системы равна U_I . Из этого состояния система переходит в состояние 2 , в котором ее внутренняя энергия равна U_2 .

Такой переход можно осуществить различными путями (рис. 20.1).

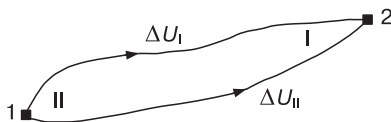


Рис. 20.1. Изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое

При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 по первому пути изменение внутренней энергии системы обозначим через ΔU_I , а по второму пути – через ΔU_{II} . Согласно первому закону термодинамики, $\Delta U_I = \Delta U_{II}$; если бы это равенство не соблюдалось, и, например, ΔU_I было бы больше ΔU_{II} , то переводя систему последовательно из 1 в состояние 2 по пути I и обратно по пути II , можно было бы получить энергию из ничего.

В отличие от ΔU величины Q и A в общем случае зависят от пути процесса.

Применение первого закона термодинамики к различным процессам. Если система совершает работу A только против внешнего давления, то

$$A = p\Delta V. \quad (20.1)$$

Математическое выражение первого закона термодинамики в этом случае имеет вид

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (20.2)$$

Для изохорного процесса ($V = \text{const}$) $p\Delta V = 0$, следовательно,

$$Q_V = \Delta U, \quad (20.3)$$

где Q_V – энергия, сообщаемая системе в изохорном процессе.

Из уравнения (20.3) следует, что в изохорном процессе энергия, сообщенная системе в форме теплоты, идет только на приращение внутренней энергии системы. В этом частном случае Q_V не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Из сказанного следует, что изменение внутренней энергии системы ΔU в изохорном процессе определяется тепловым эффектом процесса Q_V и может быть измерено калориметрически.

В случае изобарного процесса ($p = \text{const}$) $Q_p = \Delta U + p\Delta V$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1,$$

где Q_p – энергия, сообщаемая системе в форме теплоты в изобарном процессе. Сгруппируем величины с одинаковыми индексами:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (20.4)$$

Так как внутренняя энергия есть функция состояния, то сумма величин $(U + pV)$ также должна быть функцией состояния и ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Эту функцию состояния называют *энтальпией* и обозначают символом H .

$$H = U + pV. \quad (20.5)$$

Из уравнений (20.4) и (20.5) следует, что

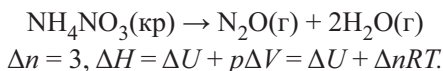
$$Q_p = \Delta H. \quad (20.6)$$

Таким образом, в изобарном процессе вся энергия, сообщенная системе в форме теплоты, идет на приращение ее энтальпии. В этом частном случае Q_p не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Из уравнения (20.6) следует также, что изменение энтальпии системы ΔH в изобарном процессе определяется тепловым эффектом процесса Q_p и может быть измерено калориметрически.

Если $\Delta V > 0$, т.е. происходит расширение, то $\Delta H > \Delta U$; если $\Delta V < 0$, т.е. происходит сжатие, то $\Delta H < \Delta U$.

Реакции твердых и жидких веществ протекают без существенных изменений объема, так что ΔH близко к ΔU . Для реакций, в которых изменение объема значительно, т.е. для газовых реакций, ΔH можно рассчитать, используя уравнение состояния идеального газа, так как $p\Delta V = \Delta nRT$, Δn – увеличение числа моль газа, которое определяется по уравнению реакции, например:



В адиабатическом процессе, т.е. в процессе, в котором система не обменивается с окружающей средой энергией $Q = 0$, работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы:

$$A = -\Delta U. \quad (20.7)$$

Изотермический процесс характеризуется $T = \text{const}$, для такого процесса $\Delta U = 0$, тогда $Q_T = p\Delta V$, т.е. вся сообщенная системе энергия в форме теплоты превращается в работу расширения $p\Delta V$.

Из уравнения состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона для 1 моль газа $p = \frac{RT}{V}$. Если подставить это значение p в выражение $Q_T = p\Delta V$ и проинтегрировать, то получим выражение для изотермического расширения 1 моль идеального газа:

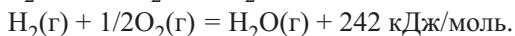
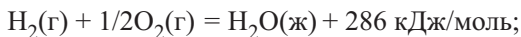
$$Q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (20.8)$$

20.3. Термохимия

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий энергетические эффекты химических и физико-химических процессов. Термохимия также охватывает тепловые эффекты растворения, аллотропных и агрегатных превращений и т.п.

Тепловой эффект реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции.

Величина теплового эффекта зависит от агрегатного состояния исходных и конечных веществ:



Стандартный тепловой эффект реакции – тепловой эффект реакции, измеренный при постоянной температуре (298 К), постоянном давлении (1 атм) и рассчитанный на 1 моль продукта реакции.

Термохимическое уравнение – это уравнение реакции, которое показывает тепловой эффект реакции и агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции. Существуют две формы записи термохимических уравнений.

Первая форма записи:



где Q – термохимический тепловой эффект реакции, который характеризует энергетические изменения в окружающей среде. Если в окружающую среду выделяется энергия, то $Q > 0$ и процесс называется *экзотермическим*; и наоборот, если энергия поглощается из окружающей среды, то $Q < 0$ и процесс называется *эндотермическим*.

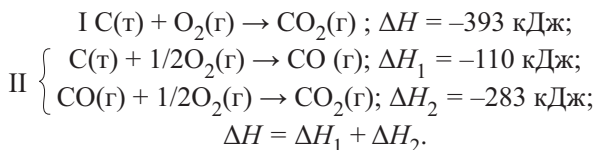
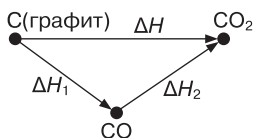
Вторая форма записи:



где ΔH – термодинамический тепловой эффект, отражающий энергетические изменения, происходящие в реакционной системе; $\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция, при этом энергия системы уменьшается; $\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция, энергия системы увеличивается.

Таким образом, $Q = -\Delta H$, т.е. термохимический тепловой эффект реакции равен по абсолютной величине термодинамическому тепловому эффекту, но противоположен по знаку.

Закон Гесса. В 1840 г. Г.И. Гесс опытным путем установил один из основных законов термохимии: «*Изохорный и изобарный тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания реакции, т.е. от числа промежуточных стадий, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, а зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции*».

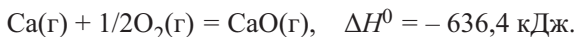


Как видно, тепловой эффект первого процесса равен суммарному тепловому эффекту второго процесса.

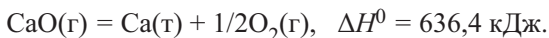
Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^0(298 \text{ К})$ – тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$). Если химический элемент образует несколько простых веществ, то нулю равна энтальпия образования только его самой устойчивой аллотропной модификации при стандартных условиях. Энтальпия образования остальных модификаций не равна нулю.

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta_{\text{сгор}} H^0$) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моль сложного вещества с образованием высших оксидов. Стандартная энтальпия сгорания высших оксидов и кислорода равна нулю.

Следствия из закона Гесса. 1. Энтальпия образования вещества равна энтальпии разложения вещества, но противоположна по знаку (закон Лавуазье – Лапласа): $\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$. Например, энтальпия образования оксида кальция из металлического кальция и газообразного кислорода равна



Для разложения 1 моль оксида кальция на кальций и кислород необходимо затратить 636,4 кДж:



2. Тепловой эффект реакции $\Delta_r H^0(298 \text{ К})$ равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции n .

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \sum n \Delta_f H^0(298 \text{ K})_{\text{прод}} - \sum n \Delta_f H^0(298 \text{ K})_{\text{исх}}.$$

Данное уравнение дает возможность рассчитать тепловой эффект любой реакции, когда известны стандартные теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ.

3. Тепловой эффект реакции сгорания органических веществ $\Delta_{\text{сгор}} H^0(298 \text{ K})$ равен сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов n уравнения реакции:

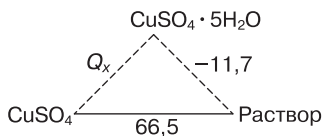
$$\Delta_{\text{сгор}} H^0(298 \text{ K}) = \sum n \Delta_{\text{сгор}} H^0_{\text{исх}} - \sum n \Delta_{\text{сгор}} H^0_{\text{прод}}.$$

Тепловые эффекты различных процессов. 1. *Теплота растворения* – это количество энергии, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества в количестве растворителя, достаточном для полной сольватации (на 1 моль вещества 300–400 моль растворителя).

Теплота растворения равна сумме двух слагаемых:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

где ΔH_1 – теплота перехода твердого или газообразного вещества в то состояние, в котором оно существует в растворе; ΔH_2 – теплота взаимодействия растворяемого вещества с растворителем (теплота сольватации или теплота гидратации, если растворителем является вода); ΔH_2 всегда отрицательна, а ΔH_1 может быть и положительна, и отрицательна.

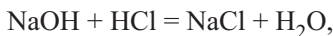


Пример. Вычислить тепловой эффект перехода $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (теплоту гидратации), если теплота растворения CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равны 66,5 и –11,7 кДж соответственно. Исходя из закона Гесса,

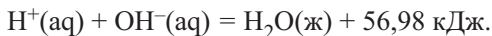
$$66,5 = Q_x - 11,7,$$

отсюда $Q_x = +78,2 \text{ кДж}$; $\Delta H = -78,2 \text{ кДж}$.

2. *Теплота нейтрализации* – это количество энергии, которое выделяется при образовании 1 моль воды из H^+ (H_3O^+) и OH^- при стандартных условиях:

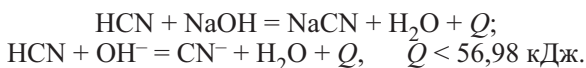


или



При взаимодействии сильной кислоты и сильного основания, независимо от их природы, теплота нейтрализации будет постоянной и равна 56,98 кДж.

Если в реакцию вступает слабая кислота или слабое основание, то теплота нейтрализации будет меньше, так как ионизация кислоты (основания) потребует затраты энергии.



3. *Теплота фазовых превращений* – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в процессе перехода компонентов системы из одной фазы в другую.

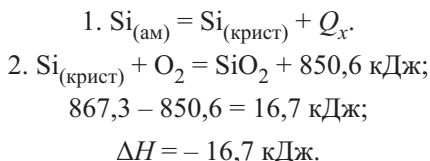
Фаза – совокупность однородных и одинаковых по составу, структуре и свойствам частей системы, отделенных друг от друга поверхностью раздела, на которой свойства меняются скачкообразно. Фаза – гомогенная система. Между различными фазами одной системы возникают фазовые равновесия:

Жидкость \rightleftharpoons Пар; Твердое вещество \rightleftharpoons Пар;

Твердое вещество \rightleftharpoons Жидкость.

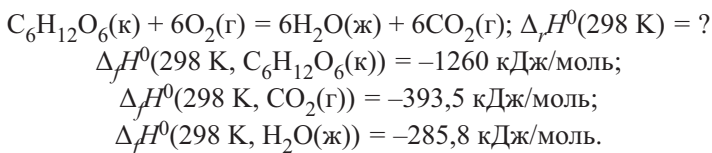
Пример. Вычислить тепловой эффект перехода $\text{Si}_{(\text{аморфный})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{кристаллический})}$, если теплоты сгорания этих модификаций составляют 867,3 и 850,6 кДж соответственно. Аморфный кремний можно сразу окислить до SiO_2 :

$\text{Si}_{(\text{ам})} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 867,3 \text{ кДж}$, а можно сначала превратить его в кристаллическую модификацию, которую затем подвергнуть окислению:



Термохимические расчеты и их использование для характеристики биохимических процессов. Значения стандартных энтальпий образования и сгорания различных веществ имеются в справочниках. Эти значения используются для расчета тепловых эффектов различных процессов, в том числе и биохимических реакций.

Типовая задача. Рассчитать тепловой эффект реакции окисления глюкозы:



Решение

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(298 \text{ К}) &= 6 \cdot \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})) + 6 \cdot \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \\ &\text{CO}_2(\text{г})) - \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})) = 6 \cdot (-285,8) + \\ &+ 6 \cdot (-393,5) - (-1260) = -2815,8 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Исходя из закона Гесса, следует, что при окислении 1 моль глюкозы в живых организмах выделится такое же количество энергии.

Калорийность пищи. В организме пища перерабатывается с выделением энергии в форме теплоты. Основная часть энергии пищи расходуется на мускульную деятельность, обмен веществ в организме и для поддержания температуры тела. Главными компонентами пищи являются углеводы, жиры и белки. Удельная теплота сгорания пищи получила название *калорийность*. Калорийность углеводов и белков обычно приравнивают к теплотам их полного сгорания до CO_2 , H_2O и N_2 (дополнительно для белков) и считают их примерно одинаковыми: 16,5–17,2 кДж/г (4,0–4,1 ккал/г). В случае жиров окисление идет более глубоко и их калорийность почти в 2 раза больше калорийности углеводов и белков, т.е. 37,7–39,8 кДж/г (9,0–9,5 ккал/г). Средний расход энергии человека составляет: 6 килоджоулей на минуту при сидении, 10 – при стоянии, 16 – при ходьбе и 40 – при беге. В среднем расход энергии в сутки у человека составляет 9000–13 000 кДж.

Ниже приводится калорийность некоторых пищевых продуктов (первые цифры в килоджоулях на грамм, вторые – в килокалориях на грамм): пиво – 1,3–1,8 и 0,31–0,43; яблоки –

2,0–2,5 и 0,48–0,60; молоко – 3,0 и 0,72; картофель – 3,7 и 0,88; яйца – 6,0–6,1 и 1,43–1,46; белый хлеб – 10–12 и 2,39–2,87; мясо говяжье (сырое) – 11,1 и 2,63; рис – 15,4 и 3,68; сахар – 16,8 и 4,0; орехи – 23–24 и 5,5–5,74; масло сливочное – 30,4 и 7,26.

20.4. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики позволяет составить энергетический баланс протекающего в системе процесса, но не указывает, в каком направлении и до какого предела будет протекать этот процесс. Согласно первому закону термодинамики, возможен, например, самопроизвольный переход энергии как от горячего тела к холодному, так и от холодного к горячему. Однако опыт показывает, что энергия самопроизвольно переходит от тела более нагретого к телу менее нагретому. Обратный процесс не протекает. Сколько бы мы ни ждали, вода в чайнике, стоящем на столе, не закипит за счет энергии окружающей среды.

С точки зрения первого закона термодинамики все процессы, происходящие без нарушения закона сохранения энергии, возможны. Однако в реальности самопроизвольные процессы в природе протекают только в определенном направлении и до определенного предела. Первый закон термодинамики необходимо дополнить законом, который позволял бы судить о направлении самопроизвольных процессов и пределах их протекания. Таким законом является эмпирический закон, установленный на основании большого человеческого опыта. Справедливость этого закона подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом.

Второй закон термодинамики тесно связан с существованием необратимых процессов. Прежде чем рассмотреть содержание и формулировку второго закона термодинамики, познакомимся с понятием «необратимые» и «обратимые» процессы в термодинамическом смысле.

Обратимые и необратимые процессы.

Для выяснения понятий «обратимый» и «необратимый» процессы в термодинамическом смысле рассмотрим изотермическое расширение 1 моль идеального газа. Представим себе, что 1 моль идеального газа находится в цилиндре (рис. 20.2), снабженном невесомым

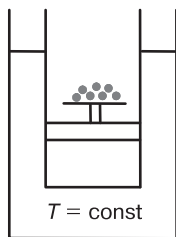


Рис. 20.2. К пояснению понятий обратимого и необратимого процессов

поршнем, который может перемещаться вдоль стенок без трения. Давление, которое газ оказывает на стенки цилиндра и поршень, уравновешено кучкой мельчайшего песка. Цилиндр помещен в термостат. Стенки цилиндра обладают идеальной теплопроводностью, так, что при расширении газа или при его сжатии температура не меняется. В начальный момент газ занимает объем V_1 и находится под давлением p_1 . Исходное состояние такой системы на графике $p = f(V)$ изображено точкой 1 (рис. 20.3).

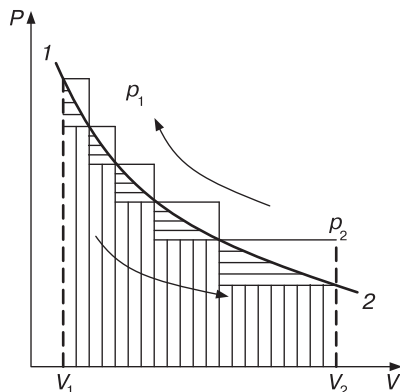


Рис. 20.3. Зависимость объема от давления

Начнем снимать по одной песчинке с поршня. Давление при снятии одной песчинки будет падать, а объем возрастает на бесконечно малую величину. Так как изменение давления бесконечно мало, то можно считать, что давление газа по всему объему одинаково и равно внешнему давлению на поршень.

Снимая песчинки, можно достичь состояния 2, в котором газ будет иметь давление p_2 и объем V_2 . Графически этот бесконечно медленный процесс изображается плавной кривой 1–2. Работа, которую совершает газ в этом процессе, численно равна площади, ограниченной изотермой расширения, двумя ординатами p_1 и p_2 и отрезком на оси абсцисс $V_2 - V_1$. Обозначим работу через A_{1-2} .

Представим себе обратный процесс. Мы последовательно переносим на поршень по одной песчинке. В каждом случае давление будет возрастать на бесконечно малую величину. В конце концов мы сможем перевести систему из конечного состояния 2 в начальное состояние 1. Графически процесс бу-

дет изображаться той же самой плавной кривой 2–1, но протекать в обратном направлении. Таким образом, система при переходе из конечного состояния в начальное будет проходить через те же промежуточные состояния давления и объема как в прямом, так и в обратном процессах, изменения происходят на бесконечно малые величины, и система в каждый момент времени находилась в равновесном состоянии, а переменные, определяющие состояние системы (p и V), в каждый момент времени отличались от равновесных значений на бесконечно малые величины. Работа, которую совершает окружающая среда над системой в обратном процессе A_{2-1} , будет равна, но обратна по знаку работе прямого процесса:

$$A_{1-2} = -A_{2-1}; \quad A_{1-2} + A_{2-1} = 0.$$

Следовательно, при переходе из состояния 1 в состояние 2 и обратно в окружающей среде и в самой системе никаких изменений не наблюдается. Обратимый процесс – процесс, в результате которого система может возвратиться в исходное состояние без изменений в окружающей среде.

Из сказанного следует, что обратимые процессы протекают с бесконечно малыми скоростями. Только при этих условиях система в каждый данный момент времени будет находиться в состоянии, бесконечно мало отличающемся от равновесного. Такие процессы называют *равновесными*.

Проведем процесс расширения 1 моль идеального газа с конечной скоростью. Для этого давление газа в цилиндре уравновесим некоторым количеством гирек равной массы (рис. 20.4).

Перевод системы из состояния 1 в состояние 2 будем осуществлять последовательным снятием гирек. При снятии одного грузика внешнее давление упадет на конечную величину (см. нижнюю ломаную линию, рис. 20.3), объем газа увеличивается с конечной скоростью и через некоторое время достигает равновесного значения. Проведем эту операцию последовательно, несколько раз, пока газ не достигнет конечного состояния 2. Графически этот процесс изображен на рис. 20.3 нижней ломаной линией. Работа расширения, которую при этом совершает газ, численно равна площади, ограниченной нижней ломаной линией, двумя ординатами p_1 и p_2 и отрезком

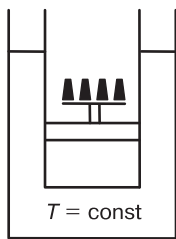


Рис. 20.4. К процессу расширения идеального газа

на оси абсцисс $V_2 - V_1$. Как видно из рис. 20.3, она будет меньше работы при обратимом расширении газа. Проведем данный процесс в обратном направлении. Для этого на поршень последовательно будем ставить грузики. Каждый раз в таком случае давление увеличивается на конечную величину, а объем газа уменьшается и через некоторое время достигает равновесного значения. После того как на поршень будет поставлен последний грузик, газ достигнет исходного состояния. Графически этот процесс на рис. 20.3 изображен верхней ломаной линией. Работа, которую при этом производит окружающая среда над газом (работа сжатия), численно равна площади, ограниченной верхней ломаной линией, двумя ординатами p_1 и p_2 и отрезком на оси абсцисс $V_2 - V_1$. Сопоставляя диаграммы сжатия и расширения отметим, что при изменении состояния газа с конечной скоростью работа обратного процесса по абсолютной величине больше работы прямого процесса:

$$A_{1-2} < -A_{2-1}; \quad (20.9)$$

$$A_{1-2} + A_{2-1} < 0. \quad (20.10)$$

Это означает, что возвращение системы из конечного состояния в начальное происходит по другому пути и в окружающей среде остаются какие-то изменения.

Необратимый процесс – процесс, после которого система не может возвратиться в исходное состояние без изменений в окружающей среде.

При протекании необратимого процесса в каждый данный момент времени система не находится в состоянии равновесия. Такие процессы называются *неравновесными*.

Все самопроизвольные процессы протекают с конечными скоростями и поэтому являются необратимыми (неравновесными) процессами.

Из сопоставления диаграмм расширения следует, что работа, совершаемая системой в обратимом процессе, больше, чем в необратимом:

$$A_{\text{обр}} > A_{\text{необр}}. \quad (20.11)$$

Все реальные процессы в той или иной мере могут приближаться к обратимым. Работа, производимая системой, достигает максимального значения, если система совершает обратимый процесс:

$$A_{\text{обр}} = A_{\text{max}}. \quad (20.12)$$

Работу, производимую системой при переходе из одного состояния в другое, в общем случае можно представить как сумму работы расширения и других видов работы (работы против электрических, поверхностных, гравитационных и других сил). Сумму всех видов работы, производимой системой за вычетом работы расширения, называют *полезной работой*. Если переход системы из состояния 1 в состояние 2 был осуществлен обратимо, то работа этого процесса будет максимальной (A_{max}), а работа за вычетом работы расширения – максимальной полезной работой (A'_{max}):

$$A_{\text{max}} = A'_{\text{max}} + p\Delta V; \quad (20.13)$$

$$A'_{\text{max}} = A_{\text{max}} - p\Delta V. \quad (20.14)$$

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

В любой системе два произвольно выбранных состояния (1 и 2) различаются тем, что процесс перехода из состояния 1 в состояние 2 протекает самопроизвольно, а обратный процесс перехода из состояния 2 в состояние 1 самопроизвольно не идет.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из теплового резервуара, 1 моль идеального газа, заключенного в цилиндре с подвижным поршнем, и устройства, позволяющего за счет перемещения поршня совершать работу.

Предположим, что газ обратимо изотермически расширяется от объема V_1 до V_2 (рис. 20.5) и совершает работу A_1 . Энергия на совершение работы передается в форме тепла из резервуара. Совершаемая газом работа эквивалентна полученной от резервуара энергии (Q_1):

$$Q_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = A_1. \quad (20.15)$$

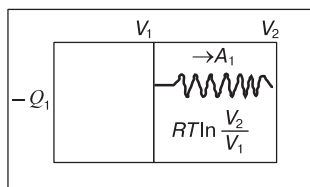


Рис. 20.5. К изотермическому расширению газа

Функция $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ определяется

не только изменением объема, но и температурой. Разделим обе части уравнения на T :

$$\frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (20.16)$$

Из полученного равенства видно, что изменения, происходящие в изолированной системе, эквивалентны уменьшению параметра $\frac{Q}{T}$ для теплового резервуара, т.е.

$$\frac{Q}{T} - R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.$$

В предельном случае необратимого (самопроизвольного) расширения идеального газа от V_1 до V_2 , т.е. при расширении в вакууме, процесс происходит без совершения газом работы, так как $p = 0$, следовательно, $p\Delta V = 0$ и соответственно передачи энергии от резервуара в форме тепла не происходит: $Q = 0$. Таким образом, изменение внутренней энергии ΔU для газа равно нулю (рис. 20.6).

Однако состояние газа в резервуаре изменилось на величину $R \ln \frac{V_2}{V_1}$, а состояние резервуара – не изменилось. Поэтому в целом состояние системы изменилось (увеличилось) на величину $R \ln \frac{V_2}{V_1}$; $R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$.

Таким образом, протекание самопроизвольного процесса в изолированной системе в общем случае связано с возрастанием характеристики (параметра) состояния системы, которая получила название *энтропии*. Энтропия является мерой беспорядка в системе, или мерой вероятности достижения системой того или иного состояния.

Из рассмотренного выше примера следует, что самопроизвольно в изолированной системе протекают те процессы, которые приводят к возрастанию энтропии системы. Таким образом, второй закон термодинамики гласит: «Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то ее энтропия возрастает» (закон возрастания энтропии).

Если энтропия системы в исходном состоянии может быть выражена как $S_1 = R \ln V_1$, а в конечном состоянии $S_2 = R \cdot \ln V_2$, то изменение энтропии в результате протекания обратимого процесса $\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$, или $\Delta S(\text{обратимого процесса}) =$

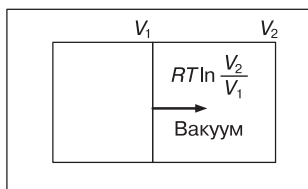


Рис. 20.6. К расширению газа в вакууме

$= \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$. Соответственно для необратимого процесса $\Delta S(\text{необратимого процесса}) > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}$.

Справедливость последнего выражения легко показать исходя из первого закона термодинамики. В соответствии с первым законом термодинамики

$$\Delta U = Q - A. \quad (20.17)$$

Переведем систему из состояния 1 в состояние 2 обратимым и необратимым путями:

$$\Delta U_{\text{обр}} = Q_{\text{обр}} - A_{\text{обр}}; \quad (20.18)$$

$$\Delta U_{\text{необр}} = Q_{\text{необр}} - A_{\text{необр}}. \quad (20.19)$$

Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то $\Delta U_{\text{обр}} = \Delta U_{\text{необр}}$. Известно также, что $A_{\text{обр}} > A_{\text{необр}}$. Следовательно, $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}$; ΔS не зависит от пути процесса, так как является функцией состояния, т.е.

$$\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}},$$

тогда

$$\Delta S_{\text{необр}} > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}, \quad (20.20)$$

или в общем случае

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}. \quad (20.21)$$

Знак равенства относится к обратимым, знак неравенства – к необратимым процессам. Уравнение (20.21) является математическим выражением второго закона термодинамики.

Изменение энтропии изолированной системы. Для изолированной системы $Q = 0$, так как система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией и соответственно

$$\Delta S \geq 0, \quad (20.22)$$

т.е. при протекании в изолированной системе необратимых (самопроизвольных) процессов энтропия изолированной системы увеличивается:

$$\Delta S > 0. \quad (20.23)$$

Это неравенство является критерием, определяющим направление протекания самопроизвольных процессов. Из уравнения (20.23) также следует, что какие бы процессы в изолированной системе ни протекали, ее энтропия не может уменьшаться. Так как самопроизвольные процессы в изолированных системах идут с увеличением энтропии, то при достижении равновесия энтропия изолированной системы будет максимальной, а ее изменение – равно нулю:

$$S_{\text{равн}} = S_{\text{max}}; \quad (20.24)$$

$$\Delta S_{\text{равн}} = 0. \quad (20.25)$$

Уравнения (20.24, 20.25) являются критериями равновесия изолированных систем.

Статистическая природа второго закона термодинамики. В то время как первое начало термодинамики является всеобщим законом природы, не знающим ограничений и применимым к любым системам, второй закон термодинамики представляет собой статистический закон, справедливый для макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), для которых применимы физические понятия, имеющие статистическую природу, такие, например, как температура и давление.

Из курса физики известно, что состояние и свойства любой макроскопической системы, состоящей из совокупности большого числа частиц, могут быть описаны с помощью статистической механики. Сущность статистического описания макросистем состоит в применении к совокупности большого числа частиц основных положений теории вероятности, а к отдельным частицам – законов классической механики. Такой подход дает возможность объяснить многие свойства макроскопических систем, а также установить закономерности процессов, протекающих в этих системах.

С точки зрения статистической механики, второе начало термодинамики, как это впервые показал Л. Больцман, сводится к утверждению, что все самопроизвольные процессы в макроскопических системах протекают в направлении от менее вероятного к более вероятному состоянию системы.

Таким образом, процессы, запрещенные вторым началом, например самопроизвольный переход тепла от менее нагрето-

го тела к более нагретому, оказывается не невозможным, а крайне маловероятным, вследствие чего они не наблюдаются.

Любое данное состояние системы характеризуется определенной термодинамической вероятностью, и чем больше последняя, тем ближе система приближается к состоянию равновесия. В состоянии равновесия система обладает максимальной термодинамической вероятностью. Таким образом, вероятность состояния системы, так же, как и энтропия, может быть использована в качестве критерия направления самопроизвольных процессов и условий, при которых система достигает равновесного состояния. Л. Больцман предложил следующее уравнение, устанавливающее связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W :

$$S = k \ln W, \quad (20.26)$$

где k – постоянная Больцмана, численно равная отношению газовой постоянной R к числу Авогадро N_A , т.е. $k = \frac{R}{N_A}$; W –

термодинамическая вероятность системы, т.е. максимальное число микросостояний, через которое реализуется данное макросостояние системы.

Под *микросостоянием* понимается каждое конкретное состояние распределения внутренней энергии системы по составляющим ее частицам.

Абсолютные и стандартные энтропии. При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла чистого вещества равна нулю (постулат Планка).

Справедливость постулата Планка, называемого *третьим законом термодинамики*, следует из экспериментальных данных о зависимости теплоемкости кристаллических веществ от температуры, а также из статистического характера второго закона термодинамики. При абсолютном нуле данное макросостояние кристалла чистого вещества, кристаллическая решетка которого не имеет каких-либо дефектов, предельно упорядочено и может быть реализовано единственным способом. Следовательно, термодинамическая вероятность при абсолютном нуле равна 1.

$$S = k \ln 1;$$

$$S = 0. \quad (20.27)$$

На основании постулата Планка можно вычислить абсолютное значение энтропии. Зная, что $dS = \frac{dQ}{T}$, а $dQ = C_p dT$, можно вычислить $dS = \frac{C_p dT}{T}$, где C_p – изобарная молярная теплоемкость данного вещества. В этом случае абсолютная энтропия вещества при температуре T равна

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dt = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dt. \quad (20.28)$$

Энтропию S_T называют *абсолютной энтропией*, она численно равна изменению энтропии при равновесном переходе 1 моль кристаллического вещества от абсолютного нуля до данной температуры.

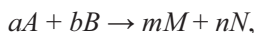
Вычисление абсолютной энтропии по уравнению (20.28) возможно лишь в том случае, если известна зависимость теплоемкости данного вещества от температуры.

Абсолютную энтропию тела в стандартном состоянии при данной T называют *стандартной энтропией* и обозначают через S_T^0 ; чаще всего ее табулируют при 298 К и обозначают через $S^0(298 \text{ К})$.

Важно подчеркнуть, что постулат Планка дает возможность вычислить абсолютные значения энтропий различного рода веществ при данном их состоянии, тогда как для других термодинамических функций, например внутренней энергии и энтальпии могут быть определены только их изменения при переходе данной системы из одного состояния в другое.

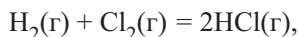
Расчет изменения энтропии при протекании химического процесса. Изменение энтропии химического процесса равно алгебраической сумме стандартных энтропий участников реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов, причем энтропии продуктов реакции берутся со знаком «плюс», а энтропии исходных веществ – со знаком «минус».

Для реакции, протекающей по следующему уравнению:



$$\Delta_r S^0(298 \text{ К}) = mS^0(298 \text{ К}, M) + nS^0(298 \text{ К}, N) - aS^0(298 \text{ К}, A) - bS^0(298 \text{ К}, B). \quad (20.29)$$

Например, изменение энтропии реакции



если $S^0(298 \text{ К}, \text{H}_2(\text{г})) = 130,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$;

$S^0(298 \text{ К}, \text{Cl}_2(\text{г})) = 36,69 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$;

$S^0(298 \text{ К}, \text{HCl}(\text{г})) = 186,70 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$,

в соответствии с уравнением (20.29) равно:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0(298 \text{ К}) &= 2 \cdot 186,70 - 130,6 - 36,69 = \\ &= 206,11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Энергия Гиббса. По изменению энтропии можно судить о направлении и пределах протекания процессов только в изолированных системах. В случае закрытых и открытых систем необходимо также учитывать изменение энтропии окружающей среды. Решение последней задачи или крайне сложно, или невозможно. Поэтому в термодинамике для изучения открытых или закрытых систем используют другие термодинамические функции – так называемые *термодинамические потенциалы*, изменение которых позволяет определять направление процессов и пределы их протекания без учета изменений их в окружающей среде. В частности, к термодинамическим потенциалам относится функция состояния, называемая *энергией Гиббса*, которую обозначают через G . Понятие об энергии Гиббса было введено на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики. Объединенное уравнение может быть выведено следующим образом. Из первого закона термодинамики следует:

$$A = Q - \Delta U. \quad (20.30)$$

Из второго закона термодинамики получаем для обратимого процесса:

$$Q = T\Delta S, \quad (20.31)$$

для необратимого процесса $Q < T\Delta S$. (20.32)

Подставляя значение Q из уравнения (20.31) и уравнения (20.32) в уравнение (20.30), находим:

$$\text{для обратимого процесса } A_{\text{обр}} = T\Delta S - \Delta U; \quad (20.33)$$

$$\text{для необратимого процесса } A_{\text{необр}} < T\Delta S - \Delta U. \quad (20.34)$$

Уравнение (20.33) называют объединенным уравнением первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов. Так как внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния, то их изменение не зависит от того, как протекает данный процесс, обратимо или необратимо, следовательно:

$T\Delta S_{\text{обр}} - \Delta U_{\text{обр}} = T\Delta S_{\text{необр}} - \Delta U_{\text{необр}}$ и $A_{\text{обр}} > A_{\text{необр}}$, т.е. работа, совершаемая при обратимом процессе, больше работы, производимой системой при необратимом процессе при условии, что начальное и конечное состояния системы одинаковы в обоих случаях. Имея в виду, что работа, совершаемая системой, при обратимом процессе является максимальной для данного изменения состояния системы, преобразуем уравнение (20.33):

$$A_{\text{max}} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1).$$

Группируя величины с одинаковыми индексами, получаем:

$$A_{\text{max}} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2), \quad (20.35)$$

так как U и S – функции состояния, то величина $U - TS$ должна быть также функцией состояния.

Если система кроме полезной работы совершает работу против силы внешнего давления ($p = \text{const}$), то для обратимого процесса

$$A_{\text{max}} = A'_{\text{max}} + p\Delta V,$$

или $A'_{\text{max}} = A_{\text{max}} - p\Delta V$, где A'_{max} – максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно-изотермическом процессе. Из уравнения (20.35) получаем для обратимого процесса

$$A_{\text{max}} = T\Delta S - \Delta U - p\Delta V, \quad (20.36)$$

для необратимого процесса $A_{\text{max}} < T\Delta S - \Delta U - p\Delta V$, (20.37) учитывая, что $\Delta V = V_2 - V_1$, получаем:

$$A'_{\text{max}} = U_1 - U_2 + TS_2 - TS_1 - pV_2 + pV_1.$$

Группируя величины с одинаковыми индексами, находим:

$$A'_{\text{max}} = (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2). \quad (20.38)$$

Величину $U - TS + pV$, которая является функцией состояния, так как U , S и V – суть функции состояния, называют *энергией*

Гиббса и обозначают через G . Раньше эту функцию состояния называли изобарно-изотермическим потенциалом.

Таким образом,

$$G = U - TS + pV. \quad (20.39)$$

Имея в виду последнее уравнение, можно записать

$$A'_{\max} = G_1 - G_2,$$

так как

$$\Delta G = G_2 - G_1, A'_{\max} = -\Delta G. \quad (20.40)$$

Из уравнения (20.40) следует, что максимальная полезная работа, совершаемая системой в обратимом изобарно-изотермическом процессе, равна уменьшению энергии Гиббса. Для необратимого процесса, путем аналогичного преобразования справедливо:

$$A'_{\text{необр}} < -\Delta G, \quad (20.41)$$

т.е. уменьшение энергии Гиббса в необратимом процессе больше производимой системой полезной работы.

Зная, что $U + pV = H$, уравнение (20.40) переписываем следующим образом:

$$G = H - TS, \quad (20.42)$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (20.43)$$

Последнее уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S,$$

или

$$\Delta U = \Delta G - p\Delta V + T\Delta S,$$

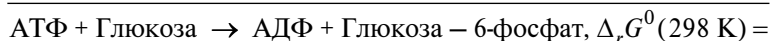
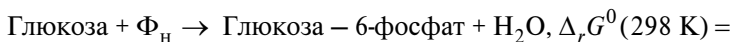
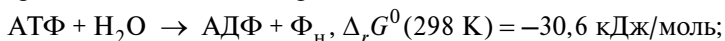
из чего следует, что изменение внутренней энергии системы можно представить как сумму трех слагаемых: ΔG – часть внутренней энергии системы, способная при изобарно-изотермических условиях превратиться в работу, $p\Delta V$ – часть внутренней энергии, затрачиваемая системой на совершение работы против сил внешнего давления, и $T\Delta S$ – «связанная энергия», представляющая собой часть внутренней энергии, которая в указанных условиях не может быть превращена в работу.

«Связанная энергия» тем больше, чем больше энтропия данной системы. Таким образом, энтропию можно рассматривать как меру «связанной энергии».

Из уравнений (20.40 и 20.41) следует, что величина ΔG служит мерой способности системы производить полезную работу и позволяет решить вопрос, может ли реакция протекать самопроизвольно. Реакция протекает самопроизвольно только в том случае, если происходит уменьшение энергии Гиббса системы. Такие реакции называют *экзергоническими*. Если же энергия Гиббса системы возрастает, то для осуществления реакции необходимо затратить работу. Такие реакции называют *эндергоническими*.

Реакцию, которая в данных условиях не является самопроизвольной, поскольку протекание ее связано с увеличением «свободной энергии», можно осуществить путем сопряжения ее с другой реакцией, характеризующейся достаточно большой отрицательной величиной изменения энергии Гиббса.

Рассмотрим типичный пример сопряженных биохимических реакций. В процессе гликолитического превращения глюкозы первой стадией является реакция ее фосфорилирования. Величина $\Delta_r G^0(298 \text{ K})$ для реакции фосфорилирования глюкозы положительная. Тем не менее в присутствии аденозинтрифосфата (АТФ) эта реакция имеет место. Энергетический баланс общего превращения можно установить при суммировании изменения энергии по схеме:



$$= +13,98 \text{ кДж/моль};$$

$$= -16,8 \text{ кДж/моль},$$

где $\text{Ф}_\text{н}$ – неорганический фосфат; АДФ – аденозиндифосфат.

Таким образом, суммарное изменение свободной энергии равно минус 16,8 кДж/моль. Это указывает на то, что данная реакция является сопряженной реакции гидролиза АТФ, т.е. реакция фосфорилирования глюкозы протекает самопроизвольно и в присутствии реакции гидролиза АТФ.

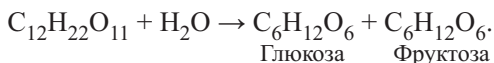
Расчет ΔG^0 в химических реакциях. 1. Стандартная свободная энергия образования $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$ вещества – изменение свободной энергии реакции образования этого соединения из простых веществ при стандартных условиях.

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \sum n_i \Delta_f G^0(298 \text{ K})_{\text{продуктов реакции}} - \sum n_i \Delta_f G^0(298 \text{ K})_{\text{исходных веществ}}, \quad (20.44)$$

где $\Delta_f G^0(298 \text{ K})_{\text{продуктов реакции}}$ – стандартная свободная энергия образования продуктов реакции; $\Delta_f G^0(298 \text{ K})_{\text{исходных веществ}}$ – стандартная свободная энергия образования исходных веществ. Свободная энергия образования любого простого вещества в стандартном состоянии принимается за нуль.

Пример. Рассчитать изменение свободной энергии реакции гидролиза сахарозы при стандартных условиях и сделать вывод о том, будет ли протекать процесс гидролиза сахарозы самопроизвольно.

Решение



Из справочной таблицы найдем, что:

$$\Delta_f G^0(298 \text{ K}, \text{Д – глюкоза}) = -916,34 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^0(298 \text{ K}, \text{фруктоза}) = -914,50 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^0(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O (ж)}) = -237,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^0(298 \text{ K}, \text{сахароза}) = -1550,36 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) \text{ реакции} = (-916,34 + (-914,50)) - (-1550,36 + (-237,3)) = -43,18 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция гидролиза сахарозы при стандартных условиях будет протекать самопроизвольно, так как $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) < 0$.

2. Если известны значения $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ и $\Delta_f S^0(298 \text{ K})$, можно рассчитать $\Delta_r G^0(298 \text{ K})$ реакции по формуле $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - T\Delta_r S^0(298 \text{ K})$.

Пример. Рассчитать изменение свободной энергии реакции образования метана из простых веществ при 298 К.

Решение



Справочные данные $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ и $S^0(298 \text{ K})$ приведены в таблице:

	С(графит)	H ₂ (г)	CH ₄ (г)
$\Delta_f H^0(298 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	0	0	-74,81
$S^0, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	5,74	130,7	186,30

Из приведенных в таблице значений можно найти $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ для реакции.

$$\Delta_r H^0(298 \text{ К}) = \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{CH}_4(\text{г})) - \Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{C}(\text{графит})) - 2\Delta_f H^0(298 \text{ К}, \text{H}_2(\text{г})) = -74,81 - 0 - 2 \cdot 0 = -74,81 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S^0(298 \text{ К}) = S^0(298 \text{ К}, \text{CH}_4(\text{г})) - S^0(298 \text{ К}, \text{C}(\text{графит})) - 2 \cdot S^0(298 \text{ К}, \text{H}_2(\text{г})) = 186,3 - 5,74 - 2 \cdot 130,7 = -80,84 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Значения $\Delta_r H^0(298 \text{ К})$ и $\Delta_r S^0(298 \text{ К})$ подставляем в формулу $\Delta_r G^0(298 \text{ К}) = \Delta_r H^0(298 \text{ К}) - T\Delta_r S^0(298 \text{ К})$,

тогда

$$\Delta_r G^0(298 \text{ К}) = -74,81 \cdot 1000 - 298 \cdot (-80,84) = -50720 \text{ Дж} = -50,72 \text{ кДж}.$$

20.5. Термодинамика химического равновесия

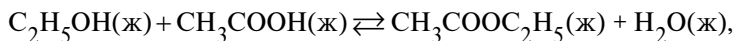
Учение о химическом равновесии является одним из важнейших разделов физической химии. Начало учению о химическом равновесии было положено работами французского ученого К. Бертолле (1799) и в наиболее общем виде развито норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867), установившими закон действующих масс.

Химическое равновесие устанавливается в системах, в которых протекают обратимые химические реакции.

Обратимой химической реакцией называют такую реакцию, продукты которой, взаимодействуя между собой в тех же условиях, при которых они получены, образуют некоторые количества исходных веществ.

С эмпирической точки зрения химическим равновесием называют состояние обратимой химической реакции, при котором концентрации реагирующих веществ в данных условиях не меняются со временем.

Примерами обратимых химических реакций являются реакция получения иодоводорода из водорода и иода – $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$, реакция этерификации:



так как образующиеся продукты реакции – вода и этиловый эфир уксусной кислоты способны в тех же условиях, при которых они получены, образовывать исходные вещества.

Необратимой химической реакцией называют такую реакцию, продукты которой не взаимодействуют друг с другом при тех же условиях, в которых они получены, с образованием исходных веществ.

Примером необратимой химической реакции может служить реакция разложения бертоллетовой соли на кислород и хлорид калия:



Образующиеся в этих случаях продукты реакции не способны взаимодействовать друг с другом с образованием исходных веществ.

Как известно, химическое равновесие является динамическим и устанавливается, когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, вследствие этого концентрации реагирующих веществ не изменяются со временем.

Понятия об обратимых и необратимых химических реакциях не следует путать с понятиями об обратимых и необратимых процессах в термодинамическом смысле.

Концентрации исходных веществ и продуктов реакции, установившиеся в системе, достигшей состояния равновесия, называются *равновесными*.

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, для данной обратимой реакции есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина называется *константой химического равновесия*. Например, для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, протекающей в растворе, константа химического равновесия K_c равна

$$K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b. \quad (20.45)$$

Выражение (20.45) является математическим выражением закона действующих масс, установленного норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге.

Уравнение изотермы химической реакции. Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, протекающей в реальных ус-

ловиях, изменение свободной энергии Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (20.46)$$

где ΔG^0 – изменение стандартной свободной энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – реальная температура при которой протекает процесс, $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ – реальные молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Соотношение (20.46) позволяет рассчитать ΔG реакции, если при одной и той же температуре известны концентрации исходных веществ и продуктов реакции, а также ΔG^0 , которое можно вычислить при использовании таблиц термодинамических данных.

Важно знать отличие ΔG^0 от ΔG ; ΔG^0 – стандартное термодинамическая константа, характеризующая данную химическую реакцию. Эта величина постоянна для каждой реакции; ΔG может принимать различные значения в зависимости от концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Именно величина ΔG определяет направление химической реакции. Химическая реакция может протекать самопроизвольно только в том случае, когда $\Delta G < 0$, а не $\Delta G^0 < 0$. В то же время реакция, для которой $\Delta G^0 > 0$, может все-таки идти самопроизвольно, если только член $RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ будет иметь такое значение, что величина ΔG окажется отрицательной.

При установлении химического равновесия $\Delta G = 0$. В соответствии с этим уравнение (20.46) примет вид:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_p, \quad (20.47)$$

где индекс «р» относится к равновесным концентрациям исходных веществ и продуктов реакции.

Учитывая уравнение (20.45), можно записать:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c. \quad (20.48)$$

Подставляя значение ΔG^0 в уравнение (20.46), получим:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} - \ln K_c \right). \quad (20.49)$$

Приведенное уравнение носит название *уравнения изотермы химической реакции* или *уравнения изотермы Вант-Гоффа*. Оно позволяет производить расчет изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции. Критерием самопроизвольного протекания химического процесса является уменьшение свободной энергии (энергия Гиббса) системы, т.е. $\Delta G < 0$.

Анализ уравнения (20.49) показывает, что это возможно, если

$$K_c > \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \text{ или } \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_p > \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

В данном случае система, находящаяся в неравновесном состоянии, будет стремиться к состоянию равновесия, и при этом концентрация исходных веществ будет уменьшаться, а концентрация продуктов реакции — увеличиваться, т.е. реакция будет протекать в прямом направлении. Рассмотрим условие, при котором

$$K_c < \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad \text{т.е. } \Delta G > 0,$$

следовательно, самопроизвольное протекание прямой реакции невозможно. Однако при этом протекание обратной реакции должно сопровождаться уменьшением энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$, и следовательно, при условии, что

$$K_c < \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ или } \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_p < \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

самопроизвольно будет протекать обратная реакция, при этом концентрация исходных веществ будет увеличиваться, а концентрация продуктов реакции — уменьшаться, пока они не достигнут равновесных значений.

Уравнение изобары химической реакции. Уравнение изобары химической реакции определяет характер зависимости константы химического равновесия от температуры для эндо- и экзотермических процессов.

Для установления зависимости константы химического равновесия от температуры рассмотрим состояние равновесия химической реакции при произвольных T_1 и T_2 . Предположим, что ΔH^0 и ΔS^0 в интервале температур от T_1 и T_2 остаются постоянными, тогда константы химического равновесия при T_1 до T_2 могут быть выражены следующим образом:

$$\Delta G_1^0 = -RT_1 \ln K_1, \quad \Delta G_1^0 = \Delta H^0 - T_1 \Delta S^0;$$

$$\Delta G_2^0 = -RT_2 \ln K_2 \text{ и соответственно } \Delta G_2^0 = \Delta H^0 - T_2 \Delta S^0.$$

Решим систему приведенных уравнений относительно константы равновесия химической реакции:

$$\begin{cases} \ln K_1 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1}; \\ \ln K_2 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_2}. \end{cases}$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta H^0}{RT_2};$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad (20.50)$$

Полученная зависимость позволяет определить смещение состояния равновесия при изменении температуры.

Предположим, что $\Delta H^0 > 0$ (*эндотермическая реакция*), тогда при увеличении температуры ($T_2 > T_1$) величина $\ln \frac{K_1}{K_2} < 0$, что выполняется при условии $K_1 < K_2$ ($K_1/K_2 < 1$), т.е. равновесие химической реакции смещается в сторону образования продуктов реакции; уменьшение температуры ($T_2 < T_1$) приведет соответственно к смещению равновесия в сторону образования исходных веществ.

При условии, что реакция экзотермическая ($\Delta H^0 < 0$), повышение температуры $T_2 > T_1$ определяет $\ln \frac{K_1}{K_2} > 0$, из чего сле-

дует, что $K_1 > K_2$ ($K_1/K_2 > 1$), т.е. равновесие экзотермической реакции при повышении температуры смещается в сторону образования исходных участников реакции и соответственно при понижении температуры – в сторону продуктов реакции.

Принцип смещения равновесия химической реакции, сформулированный Ле-Шателье, а затем Брауном, можно выразить следующим образом:

«Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, подействовать извне, изменив какое-нибудь из условий, определяющих равновесие, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и равновесие сместится в том же направлении».

Основные вопросы темы

1. Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики. Системы: изолированные, закрытые, открытые.

2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа. Изобарный и изохорный тепловые эффекты. Энтальпия.

3. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов.

4. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии. Калорийность основных составных частей пищи и некоторых пищевых продуктов. Расход энергии при различных режимах двигательной активности.

5. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия. Статистическое и термодинамическое толкование энтропии. Стандартная энтропия.

6. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Энтальпийный и энтропийный фактор. Экзо- и эндозергонические процессы в организме.

7. Термодинамика химического равновесия. Обратимые и необратимые реакции. Понятие о химическом равновесии.

Константа химического равновесия. Взаимосвязь между константой химического равновесия и свободной энергией Гиббса. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.

20.6. Экспериментальная работа

Работа 1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации.

Цель работы: определить величину теплового эффекта реакции нейтрализации.

Реактивы и приборы: калориметр (рис. 20.7); 1н раствор NaOH; 1н раствор HCl.

Ход работы

Во взвешенный калориметрический стакан наливают 125 мл 1н раствора NaOH ($\rho = 1,037$, г/мл). В другой стакан наливают 125 мл 1н раствора HCl ($\rho = 1,014$ г/мл). Измеряют температуру обоих растворов. Затем при работающей мешалке через воронку вливают раствор кислоты в калориметр и следят за изменением температуры. Отмечают максимальную температуру раствора. Результаты опыта записывают в таблицу.

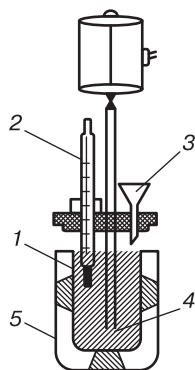


Рис. 20.7. Схема калориметра:

1 – сосуд с раствором (реакционная камера);
2 – термометр; 3 – воронка; 4 – мешалка;
5 – внешний сосуд

Масса калориметрического стакана, m_1 Концентрация раствора NaOH Концентрация раствора HCl Объем раствора NaOH, V , мл Объем раствора HCl, V , мл Температура раствора NaOH, $t_{\text{ш}}$ Температура раствора HCl, $t_{\text{к}}$ Начальная температура $t_1 = 0,5(t_{\text{ш}} + t_{\text{к}})$ Температура после нейтрализации – t_2 Общая масса растворов $m_2 = (\rho_{\text{ш}} V_{\text{ш}} + \rho_{\text{к}} V_{\text{к}})$	
--	--

Рассчитывают теплоту нейтрализации, используя формулу

$$Q = \Delta t \cdot C/N \cdot V,$$

где $\Delta t = t_2 - t_1$; C – общая теплоемкость калориметра ($C = m_1 C_1 + m_2 C_2$, $C_1 = 0,752$ Дж/г · К – удельная теплоемкость

стекла, $C_2 = 4,184 \text{ Дж/г} \cdot \text{K}$ – удельная теплоемкость раствора); N – конечная концентрация раствора (0,5 н); V – общий объем раствора (0,25 л).

Составляют термохимическое уравнение реакции нейтрализации:



Вычисляют абсолютную и относительную погрешности опыта, если $\Delta H_{\text{теор}} = -57,0 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$.

Абсолютная погрешность = $\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H$.

Относительная погрешность, % = $(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H) / \Delta H_{\text{теор}} \times 100 \%$.

Тестовый самоконтроль

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается четыре ответа, из которых могут быть правильными один, два или три.

1. Закрытая система – эта система, которая:

- а) обменивается с окружающей средой только веществом;
- б) обменивается с окружающей средой только энергией;
- в) обменивается с окружающей средой веществом и энергией;
- г) не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

2. Гомогенная система – это:

- а) раствор сахара в воде;
- б) осадок сульфата бария в контакте с водой;
- в) смесь азота и кислорода при 0°C ;
- г) смесь воды и льда при 0°C .

3. Экспериментально можно определить значение следующих термодинамических параметров состояния системы:

- а) массы;
- б) внутренней энергии;
- в) энтальпии;
- г) абсолютной энтропии.

4. В системе протекает термодинамический процесс, если:

- а) объем системы уменьшается;
- б) температура в системе повышается на 1°C ;
- в) изменяется химический состав вещества системы;
- г) система перемещается в окружающей среде.

5. Функциями состояния системы являются:

- а) энтальпия; в) работа;
б) теплота; г) свободная энергия Гиббса.

6. Укажите математическое выражение первого закона термодинамики для изохорных процессов:

- а) $Q = A$; б) $Q = \Delta H$; в) $Q = \Delta U$; г) $A = -\Delta U$.

7. Укажите вид процесса, при котором энергия, сообщенная системе в форме теплоты, равна изменению энтальпии системы:

- а) изотермический; в) изобарный;
б) изохорный; г) адиабатный.

8. Какие из следующих утверждений верны?

а) абсолютное значение энтальпии системы можно экспериментально определить с помощью калориметра;

б) ΔH является положительной величиной для эндотермической реакции;

в) энтальпия образования сложного вещества равна величине, но противоположна по знаку энтальпии разложения этого вещества;

г) тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий сгорания продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий сгорания исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

9. Укажите неравенство, которое однозначно характеризует эндотермическую реакцию:

- а) $\Delta H > 0$; б) $\Delta S > 0$; в) $\Delta H < 0$; г) $\Delta G > 0$.

10. Тепловой эффект ΔH химической реакции, протекающей в изохорных или изобарных условиях, зависит:

а) от природы реагирующих веществ;

б) количества реагирующих веществ;

в) агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции;

г) способа превращения исходных веществ в продукты реакции.

11. Укажите формулу, которая соответствует математическому выражению второго закона термодинамики для обратимых процессов:

а) $Q = \Delta U + p\Delta V$;

в) $\Delta S = Q/T$;

б) $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$;

г) $\Delta S > Q/T$.

12. Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то энтропия системы:

- а) уменьшается;
- б) сначала увеличивается, а затем уменьшается;
- в) увеличивается;
- г) не изменяется.

13. Не производя вычислений, укажите процессы, при протекании которых энтропия системы возрастает:

- а) $\text{H}_2\text{O(ж)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(г)}$;
- б) $\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(г)}$;
- в) $\text{C(т)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO(г)}$;
- г) $2\text{KClO}_3(\text{т}) \rightarrow 2\text{KCl(т)} + 3\text{O}_2(\text{г})$.

14. Укажите химические реакции, для которых превращение исходных веществ в продукты сопровождается одновременным уменьшением энтальпии и возрастанием энтропии:

- а) $\text{KClO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{KCl(т)} + 1,5\text{O}_2(\text{г}), \Delta H < 0$;
- б) $\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(г)}, \Delta H < 0$;
- в) $\text{H}_2\text{O(ж)} \rightarrow \text{H}^+(\text{водн}) + \text{OH}^-(\text{водн}), \Delta H > 0$;
- г) $0,5\text{C(т)} + 0,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO(г)}, \Delta H < 0$.

15. Критерием принципиальной невозможности самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса является неравенство:

- а) $\Delta H > 0$; б) $\Delta S < 0$; в) $\Delta G < 0$; г) $\Delta G > 0$.

16. В каком из следующих случаев химическая реакция может протекать самопроизвольно при любой температуре?

- а) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$; в) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$;
- б) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$; г) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$.

17. Укажите неравенство, которое однозначно характеризует эндоэргоническую реакцию:

- а) $\Delta H < 0$; б) $\Delta H > 0$; в) $\Delta G < 0$; г) $\Delta G > 0$.

18. Какое из следующих утверждений однозначно характеризует экзоэргоническую реакцию?

- а) энтальпия системы в ходе реакции уменьшается;
- б) энтальпия системы возрастает;
- в) свободная энергия Гиббса продуктов реакции меньше, чем исходных веществ;
- г) свободная энергия Гиббса продуктов реакции больше, чем исходных веществ.

19. Химическое равновесие в реакционной системе достигается при условии, когда:

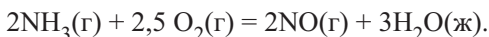
- а)** $\Delta G = 0$;
- б)** $\Delta G < 0$;
- в)** скорости и прямой и обратной реакции одинаковы;
- г)** $\Delta G > 0$.

20. Самопроизвольно протекающая химическая реакция сопровождается понижением энтальпии системы. Как изменяется константа химического равновесия этой реакции при увеличении температуры?

- а)** возрастает;
- б)** уменьшается;
- в)** не изменяется.

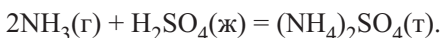
ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте $\Delta_r G^0(298 \text{ K})$ реакции и определите возможность ее осуществления в стандартных условиях:



Ответ: $-505,56 \text{ кДж/моль}$.

2. Рассчитайте изменение энтропии $\Delta_r S^0(298 \text{ K})$ реакции:



Ответ: $-321,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$.

3. Рассчитайте $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ реакции: $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$.

Ответ: $-41,2 \text{ кДж}$.

4. Исходя из уравнения реакции $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 1,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{г})$, рассчитайте энтальпию образования H_2S , если $H^0_{\text{реакции}} = -563 \text{ кДж}$.

Ответ: $-19,7 \text{ кДж/моль}$.

5. Используя данные $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -101,2 \text{ кДж}$ и $\Delta_r S^0(298 \text{ K}) = -182,82 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ для реакции $2\text{HCl}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, рассчитайте $\Delta_r G^0(298 \text{ K})$ реакции и определите возможность ее осуществления в стандартных условиях.

Ответ: $-46,9 \text{ кДж/моль}$.

ГЛАВА 21. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Химическая кинетика – раздел физической химии, представляющий собой учение о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

От скорости химической реакции зависит течение тех или иных биологических процессов, эффективность действия на организм различных лекарственных препаратов. Законы химической кинетики используют для объяснения нормального и злокачественного роста тканей, развития лучевого поражения, кинетических критериев оценки эффективности лечения.

На базе кинетических представлений возникла новая самостоятельная область фармакологии – *фармакокинетика*, изучающая процессы, которые характеризуют распределение введенных в организм лекарственных препаратов в период полувыведения их из организма. Применение данных кинетических исследований позволяет будущему врачу решить задачу оптимального назначения лекарства, т.е. выбор дозы, пути и периодичности введения. Изменение концентрации лекарственных веществ в организме описывается обычными для химической кинетики уравнениями. Эти же кинетические закономерности находят широкое применение в токсикологии.

В живых организмах химические процессы осуществляются с помощью биологических катализаторов – ферментов (энзимов). Уникальные свойства ферментных катализаторов – поразительная специфичность и огромная удельная активность – обуславливаются сочетанием сравнительно несложных закономерностей физической и физико-органической химии. Поэтому ясно, что путь к свободному овладению фундаментальными представлениями науки о ферментах как научным инструментом практической энзимологии лежит через постижение основ классического катализа.

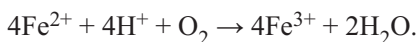
Данная тема является теоретической базой для отдельных разделов биохимии, биофизики, фармакологии, фармакокинетики, токсикологии и некоторых клинических дисциплин: терапии, физиотерапии и др.

21.1. Основные понятия химической кинетики

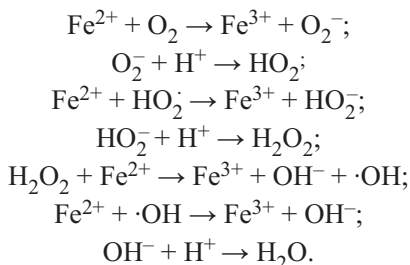
Химическая реакция. Химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются химические связи между атомами.

Вопрос о том, почему происходят химические реакции, упрощается, если рассматривать отдельно два аспекта этой проблемы: 1) механизм, по которому происходит превращение; 2) глубина превращения реакции.

Механизм химической реакции. Химические реакции, как правило, не происходят путем непосредственного взаимодействия исходных молекул с прямым переходом их в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий. Рассмотрим в качестве иллюстрации окисление ионов двухвалентного железа в кислом растворе молекулярным кислородом. Стехиометрическое уравнение этой реакции записывается в виде



Однако данный процесс не может идти путем прямого взаимодействия четырех ионов Fe^{2+} , четырех ионов H^{+} и молекулы O_2 . Во-первых, вообще соударение одновременно 9 частиц является крайне маловероятным событием. Во-вторых, 8 частиц несут на себе положительные заряды и поэтому должны отталкиваться. Согласно современным представлениям, данный процесс идет через ряд стадий:



Этот сложный путь оказывается, тем не менее, неизмеримо более выгодным, так как ни на одном из семи этапов не требуется встречи более чем двух частиц и ни на одном из этапов не требуется соударения одноименно заряженных частиц.

Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, носит название *механизма химической реакции*.

Каждая отдельная стадия, через которую идет реакция, называется *элементарным актом реакции*.

Исходные, конечные и промежуточные вещества. Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и

не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются *продуктами реакции*.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются *промежуточными веществами*. Так, в рассмотренном выше примере свободные радикалы $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, ионы HO_2^- , O_2^- и пероксид водорода являются промежуточными веществами.

Глубина превращения реакции. Она характеризует степень превращения исходных веществ в конечные продукты реакции.

Измерения с помощью очень чувствительных методов привели химиков к убеждению, что, во-первых, все мыслимые реакции в какой-то степени происходят, и, во-вторых, не существует реакций, идущих полностью до конца. Однако часто удобнее говорить, что одни реакции совсем не идут, другие идут в ограниченной степени, а третьи потребляют исходные вещества полностью.

Гомогенные и гетерогенные реакции. Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной* химической реакцией.

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется *гетерогенной* химической реакцией.

Примером гомогенных реакций может служить любая реакция в растворе.

Примером гетерогенной реакции может служить любая из реакций, идущих на поверхности твердого катализатора (гетерогенная каталитическая реакция).

21.2. Скорость химической реакции

Важнейшей количественной характеристикой процесса химического превращения является *скорость процесса*. Понятие скорости должно характеризовать количество вещества, вступившего в реакцию в единицу времени. Такое определение, однако, не может быть однозначно, так как в реакции принимают участие в качестве исходных и промежуточных веществ и в качестве продуктов реакции несколько веществ. Поэтому строго можно говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости по некоторому компоненту. Изменение количества данного компонента принято выражать числом моль. Таким образом, для гомогенного химического процесса,

идущего при постоянном объеме, скоростью процесса по некоторому веществу называется изменение концентрации этого вещества в единицу времени.

Пусть концентрация одного из реагирующих веществ в момент времени t_1 равна C_1 , а в момент времени t_2 равна C_2 . Тогда средняя скорость реакции \bar{v} за промежуток времени $t_2 - t_1$ равна

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}. \quad (21.1)$$

Но концентрация исходного вещества в процессе реакции постепенно убывает ($C_2 < C_1$), значит, и разность $C_2 - C_1$ имеет отрицательный знак, т.е. $C_2 - C_1 = -\Delta C$. Отсюда средняя скорость

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (21.2)$$

где знак минус означает, что концентрация исходного вещества убывает во времени и, следовательно, скорость реакции уменьшается. Отношение $-\frac{\Delta C}{\Delta t}$ в пределе, переходя к бесконечно малым величинам, дает производную $\frac{dC}{dt}$:

$$-\left[\frac{\Delta C}{\Delta t}\right]_{\Delta t \rightarrow 0} = -\left[\frac{dC}{dt}\right]_{\Delta t \rightarrow 0}. \quad (21.3)$$

Таким образом, производная от концентрации по времени характеризует мгновенную (истинную) скорость химической реакции:

$$v = -\frac{dC}{dt}. \quad (21.4)$$

Скорость химической реакции всегда является величиной положительной, отношение же $\frac{dC}{dt}$ может иметь и положительное и отрицательное значение в зависимости от того, представляет ли C концентрацию одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции. В первом случае $\frac{dC}{dt} < 0$, но так как скорость должна быть величиной положительной, перед производной ставят знак «минус»; во втором случае

$\frac{dC}{dt} > 0$, и чтобы скорость реакции имела положительное значение, берут производную со знаком «плюс». В общем случае кинетическое уравнение имеет вид

$$v = + \frac{dC}{dt}. \quad (21.5)$$

При этом безразлично, концентрацию какого из участников реакции выбрать для измерения ее скорости, так как если одни из них исчезают, то другие образуются в эквивалентных количествах. Однако измеренные по разным веществам скорости не равны, а пропорциональны одна другой. Например, в реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ на каждый исчезающий моль N_2 расходуется 3 моль H_2 и образуется 2 моль NH_3 . Соответствующие им скорости реакции, очевидно, относятся, как 1 : 3 : 2.

Из определения скорости реакции следует, что она имеет размерность: [концентрация] · [время]⁻¹. В химической кинетике концентрацию чаще всего выражают в моль на литр, а время – в секундах. Отсюда скорость химической реакции выражается в моль-литр в минус первой степени-секунда в минус первой степени.

Часто, особенно когда отсутствуют хорошие методы количественного определения веществ, принимающих участие в химическом процессе, за ходом химического превращения следят по изменению какого-либо из свойств системы (изменение рН раствора, электропроводности, показателя преломления, оптической плотности и т.д.). Кривые, изображающие изменение какого-либо из этих свойств в ходе химического превращения, также принято называть *кинетическими кривыми*. Однако рассчитать скорость накопления или расходования какого-либо из компонентов реакции, исходя из такой кинетической кривой, можно лишь в случае, если существует и известна однозначная зависимость, связывающая концентрацию данного компонента с измеряемым свойством системы.

Порядок реакции и константа скорости реакции. Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов. При заданных внешних условиях (температура, давление, среда, в которой происходит процесс) скорость является функцией концентраций реагирующих веществ. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ описывается *основным постулатом химической кинетики: скорость*

реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Этот постулат вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Как известно, число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Итак, для реакции $A + B \rightarrow C + D$ можно записать:

$$v = k[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}, \quad (21.6)$$

где величины n_1 и n_2 принято называть *порядком реакции по веществам A, B* и т.д.

Сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам называют *порядком реакции n*: $n = n_1 + n_2$.

Следует подчеркнуть, что величины n_1 и n_2 определяются только экспериментальным путем, так как для подавляющего большинства реакций порядки реакции по веществу не равнозначны стехиометрическим коэффициентам.

Порядок реакции играет существенную роль при изучении и раскрытии механизма реакции. Он в значительной степени зависит от механизма процесса. Поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (температура, катализатор, концентрация веществ), могут влиять и на величину порядка реакции. Как было уже указано, порядок реакции определяется опытным путем и его нельзя предсказать заранее, даже для реакций формально похожих.

Порядок реакций – величина формальная. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным, а также нулевым числом.

Для *простых реакций*, протекающих в одну стадию, когда стехиометрическое уравнение отражает истинный ход процесса, показатели степени в кинетическом уравнении скорости реакции представляют собой стехиометрические коэффициенты. Например, скорость реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, согласно опытным данным, может быть записана следующим образом: $v = k[\text{NO}_2]^2$, где порядок реакции по оксиду азота (IV) равен 2. В этом случае стехиометрическое уравнение правильно отображает элементарный акт реакции.

В случае же *сложных реакций*, протекающих через несколько стадий, когда общее стехиометрическое уравнение не отражает действительного хода реакции, показатели степени

в уравнении скорости реакции не будут соответствовать стехиометрическим коэффициентам.

Множитель k в уравнении (21.6), показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л, называется *константой скорости химического процесса*. Она не зависит от концентрации и характеризует влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом. Из этого следует, что константа скорости реакции является мерой реакционной способности молекул.

Размерности констант скорости реакции различного порядка легко получить из выражения для скорости реакции:

$$\text{нулевой порядок } v = -\frac{dC}{dt} = k_0, \text{ где } k_0 = [C] \cdot [t]^{-1}; \quad (21.7)$$

$$\text{первый порядок } v = -\frac{dC}{dt} = k_1 C, \text{ где } k_1 = [t]^{-1}; \quad (21.8)$$

$$\text{второй порядок } v = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2, \text{ где } k_2 = [C]^{-1} \cdot [t]^{-1}. \quad (21.9)$$

Константы скорости реакций разных порядков имеют разные размерности, и поэтому их сравнение не имеет смысла. Скорости же реакций разного порядка имеют одну и ту же размерность, и их можно сопоставить.

Для простых (одностадийных) реакций, как упоминалось ранее, показатели степеней в кинетических уравнениях равны коэффициентам в стехиометрических уравнениях. Эта закономерность находит свое отражение в законе действующих масс, сформулированном в 1867 г. норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге: *скорость простой реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, имеющих в данный момент времени, возведенных в степени, равные коэффициентам в стехиометрическом уравнении*.

Таким образом, закон действующих масс является частным случаем основного постулата химической кинетики. Закон действующих масс справедлив только для простых реакций.

Молекулярность реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно сталкивающихся и приводящих к химическим превращениям. Взаимодействия подобного рода носят название *элементарного акта химического превращения*. Как видно, молекулярность реакции, в от-

личие от порядка, имеет вполне определенный физический смысл. Например, реакция: $I_2 = 2I$ – мономолекулярная, так как в основе ее лежит распад исходного вещества; реакция $NO_2 + NO_2 = N_2O_4$ – бимолекулярная. Молекулярность более высокого порядка не встречается, так как одновременное столкновение трех частиц почти невероятно.

В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности реакции в целом, так как это понятие применимо только к отдельным стадиям, представляющим элементарные химические акты.

Следует еще раз подчеркнуть, что молекулярность и порядок реакции – разные понятия. Численные их значения могут совпадать лишь в элементарных актах химических превращений. В общем случае они не совпадают.

Итак, различие понятий «порядок» и «молекулярность реакции» можно свести к следующему: 1) молекулярность реакции имеет вполне определенный физический смысл, а порядок реакции – величина формальная; 2) порядок может принимать любые значения: целые, дробные и даже отрицательные, численные значения молекулярности ограничены лишь тремя цифрами – 1,2,3; 3) понятие «порядок реакции» можно использовать для любых реакций (как сложных, так и простых), понятие «молекулярность» применимо только к элементарным актам химических превращений.

21.3. Количественные соотношения между скоростью реакции и концентрациями реагентов

Реакции первого и второго порядка. В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента. Для них

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC. \quad (21.10)$$

После интегрирования уравнения (21.10) методом разделения переменных получаем уравнение для константы скорости реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (21.11)$$

При замене натуральных логарифмов на десятичные уравнение (21.11) принимает следующий вид:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (21.12)$$

где t – время реакции; C_0 – исходная концентрация; C – концентрация вещества, не прореагировавшего ко времени t (равновесная концентрация).

Особенностью реакции первого порядка является то, что равным промежуткам времени отвечают равные доли $\frac{C_0}{C}$ прореагировавшего вещества. Время t , необходимое для того, чтобы прореагировала половина C_0 , называется *периодом полупревращения*. Подставляя в уравнение (21.12) значение $t_{1/2} = t$ и $C = \frac{C_0}{2}$, имеем

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}, \quad (21.13)$$

т.е. для реакций первого порядка период полупревращения $t_{1/2}$ (время прохождения реакции на 50 %) не зависит от начальной концентрации и служит характеристикой скорости таких реакций.

Выражение скорости для реакций второго порядка имеет вид

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2, \quad (21.14)$$

или

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2. \quad (21.15)$$

После математических преобразований получаем уравнение константы скорости для реакций второго порядка:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}. \quad (21.16)$$

Период полупревращения для реакций второго порядка не остается постоянным, а обратно пропорционален начальной концентрации:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (21.17)$$

Определение порядка реакции. Для определения порядка реакции часто используют способ подстановки. Он заключается в выборе уравнения кинетики реакции (нулевого, первого,

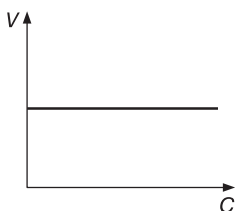


Рис. 21.1. Зависимость скорости реакции v нулевого порядка от концентрации

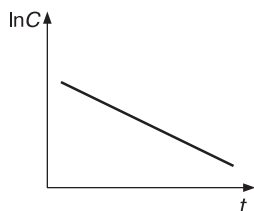


Рис. 21.2. Зависимость $\ln C$ от времени для реакции первого порядка

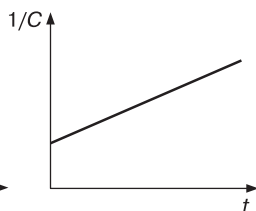


Рис. 21.3. Зависимость $1/C$ от времени для реакции второго порядка

второго порядка), при подстановке в которое экспериментальных данных получается постоянное значение константы скорости реакции. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Существует и графический способ определения порядка реакции.

Для реакции нулевого порядка скорость реакции не зависит от концентрации вещества и графически скорость реакции от концентрации дает прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис. 21.1).

Для реакции первого порядка зависимость $\ln C$ от времени имеет прямолинейный характер (рис. 21.2).

В случае реакции второго порядка зависимость $1/C$ от времени имеет прямолинейный характер. Эта зависимость показана на рис. 21.3.

21.4. Теоретические основы химической кинетики

Правило Вант-Гоффа. Повышение температуры увеличивает скорость большинства химических реакций. В 1884 г. Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma, \quad (21.18)$$

где v_T и k_T соответственно скорость и константа скорости реакции при температуре T ; v_{T+10} и k_{T+10} – те же величины при температуре $T + 10$; $\gamma = 2 \dots 4$ – температурный коэффициент

скорости реакции. В общем случае, если температура изменилась на $\Delta T = T_2 - T_1$ градусов, уравнение (21.18) принимает вид

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\Delta T/10}. \quad (21.19)$$

Следует отметить, что правило Вант-Гоффа можно использовать тогда, когда реакция проводится при температуре, близкой к комнатной. С повышением температуры γ уменьшается и для многих реакций при очень высоких температурах может стать даже меньше единицы, т.е. повышение температуры начинает вызывать не увеличение, а уменьшение скорости реакции.

Ферментативные процессы характеризуются более высокими значениями температурных коэффициентов (7–10), в особенности процессы денатурации белков. В таких случаях интервал в 10 градусов может оказаться слишком широким и за полученными коэффициентами можно не заметить существенных изменений в механизме того или иного процесса. Во избежание этого рекомендуется брать более узкий интервал температур (2°, 3°, 5°) и полученные результаты приводить к величине γ_{10} по формуле

$$\lg \gamma_{10} = 10 \frac{\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}}{T_2 - T_1}. \quad (21.20)$$

Все жизненные процессы протекают в узком температурном интервале, за пределами которого наступает смерть. Обычно это интервал температур от 0 °С до 45–50 °С.

Кривая зависимости скорости биологических процессов от температуры имеет три точки: минимум, оптимум и максимум. От минимума до оптимума интенсивность процессов увеличивается. Температурный оптимум у животных колеблется в пределах 35–40 °С, у растений он выше. Интервал от оптимума до максимума характеризуется уменьшением скорости протекания процессов. Температурные границы жизни обусловлены денатурационными изменениями белков и инактивацией ферментов.

Теория активных соударений. Теория активных соударений была сформулирована С. Аррениусом в 1889 г. В основе этой теории лежит представление о том, что для протекания

химической реакции необходимо соударение между молекулами исходных веществ, а число соударений определяется интенсивностью теплового движения молекул, т.е. зависит от температуры. Но не каждое соударение молекул приводит к химическому превращению: к нему приводит лишь *активное* соударение.

Активные соударения – это соударения, которые происходят, например, между молекулами *A* и *B* с большим запасом энергии. Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным, называется *энергетическим барьером реакции*. Наглядное представление об энергетическом барьере реакции дает графическое изображение энергетики химической реакции (рис. 21.4). Диаграмму, сходную с изображенной на рис. 21.4, можно построить для любой реакции, если известны ее общий энергетический эффект и энергия активации.

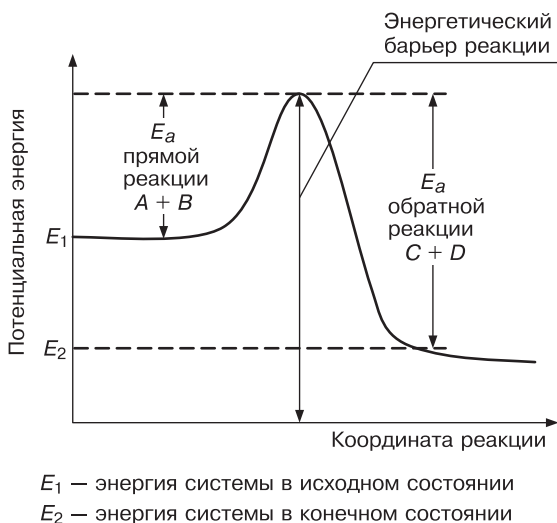


Рис. 21.4. Энергетическая диаграмма реакции $A + B = C + D$

В качестве абсциссы в этих диаграммах используется так называемая *координата реакции*. Вообще говоря, она является сложной функцией межатомных расстояний. Но для практических целей и простых молекул можно считать, что она характеризует изменения в межатомных расстояниях, которые про-

исходят при сближении исходных молекул, образующих активированный комплекс, и взаимном удалении продуктов реакции при распаде активированного комплекса. По оси ординат откладывается *потенциальная энергия всей системы*.

То дополнительное количество энергии, которое надо добавить к средней энергии молекул исходных веществ, чтобы соударение между молекулами исходных веществ было активным, называется *энергией активации* E_a .

Энергия активации ощутимо влияет на значение константы скорости реакции и сама, в свою очередь, зависит от температуры: чем больше E_a , тем меньше константа скорости и тем значительнее влияет на нее изменение температуры.

Константа скорости реакции связана с энергией активации сложной зависимостью, описанной уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (21.21)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; e – основание натуральных логарифмов; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T – абсолютная температура.

Однако наблюдаемые константы скорости реакции, как правило, гораздо меньше, вычисленных по уравнению (21.21). Поэтому уравнение (21.21) для константы скорости реакции видоизменяют следующим образом:

$$k = Pze^{-E_a/RT}, \quad (21.22)$$

где P – так называемый фактор вероятности или стерический, учитывает все влияния, вызывающие отклонения от идеального уравнения; z – теоретическое число столкновений. Для реакции между двумя молекулами с достаточной энергией активации необходима их определенная взаимная ориентация при соударении. Этот фактор действует во многих случаях, особенно в реакциях между сложными молекулами. Необходимость ориентации может заметно тормозить даже сравнительно простые реакции. Хорошо изученным примером является реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$. Реакция происходит при простом соударении молекулы водорода и молекулы иода с одновременным образованием двух молекул иодоводорода. Однако для того чтобы такое простое соударение дало две молекулы иодоводорода, надо, чтобы ориентация молекулы была сходна с той, которая изображена на рис. 21.5, а.

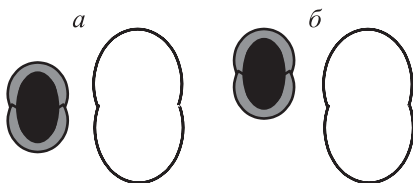


Рис. 21.5. Благоприятная для реакции ориентация молекул водорода и иода при столкновении (а); неблагоприятная для реакции ориентация при столкновении молекул водорода и иода (б)

Заметим, что неблагоприятных способов ориентации может быть гораздо больше, чем благоприятных.

Энергия активации данной реакции невелика, но скорость довольно мала. Это вызвано сравнительно жесткими геометрическими требованиями. Было действительно установлено, что соударения наподобие показанного на рис. 21.5, б, имеют значительно меньше шансов привести к реакции, чем соударения, показанные на рис. 21.5, а. Соударения, при которых молекулы сталкиваются концами, еще менее продуктивны.

При сравнении уравнений (21.21) и (21.22) следует, что $A = Pz$, т.е. A в уравнении Аррениуса (21.21) характеризует число соударений с благоприятной ориентацией. Используя уравнение Аррениуса (21.21), можно определить энергию активации E_a . Для этого его удобно применять в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (21.23)$$

Переходя к десятичным логарифмам, имеем:

$$\lg k = \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A. \quad (21.24)$$

Если построить график зависимости экспериментальных величин $\lg k$ от $1/T$ (рис. 21.6), то получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lg A$ (отсюда можно определить A), и имеющую тангенс угла, равный

$$-\frac{E_a}{2,303R}, \text{ т.е. } \operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{2,303R}; \quad (21.25)$$

отсюда $E_a = -2,303R \operatorname{tg} \alpha$

При увеличении температуры константа скорости реакции возрастает, т.к. возрастает и число активных соударений в связи с увеличением среднего запаса энергии молекул реагирую-

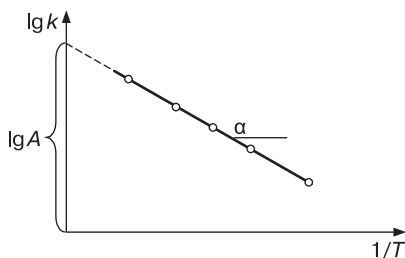


Рис. 21.6. График зависимости $\lg k$ от обратной абсолютной температуры

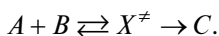
щих веществ. Из уравнения Аррениуса (21.21) видно, что константа скорости реакции k является произведением двух сомножителей: предэкспоненциального множителя A и экспоненциального множителя $e^{-E_a/RT}$. Предэкспоненциальный множитель A практически не зависит от температуры, так как последняя не влияет на взаимную ориентацию газовых молекул. Экспоненциальный множитель $e^{-E_a/RT}$, который характеризует долю активных соударений от общего числа двойных соударений, сильно зависит от температуры. Например, при повышении температуры на 100°C предэкспоненциальный множитель A увеличивается в 1,2 раза, в то время как экспоненциальный множитель — в 20 000 раз, т.е. доля активных соударений возрастает от общего числа соударений, а значит, возрастает и скорость химической реакции. Кроме того, повышение температуры ведет к уменьшению степени $e^{-E_a/RT}$, что является математическим подтверждением увеличения значения экспоненциального множителя.

Теория активных соударений позволяет, зная энергию активации, рассчитать общее число эффективных соударений, а отсюда — скорость реакции. Но она не объясняет механизм самого соударения, что является ее недостатком.

Теория активированного (переходного) комплекса (переходного состояния). Эта теория — простейший и исторически первый вариант статистической теории химических реакций. Она разработана Э. Вигнером, М. Поляни, Г. Эйрингом, М. Эвансом в 30-х гг. XX в.

В основу теории также положено представление о столкновении молекул как непременном условии реакции, но при этом рассматривается механизм столкновения молекул.

Рассмотрим реакцию $A + B = C$. Исходя из теории переходного состояния, можно сказать, что данная реакция протекает так:

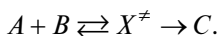


где A и B – исходные вещества; X^{\ddagger} – переходный комплекс; C – продукт реакции.

Что же собой представляет переходный комплекс? Сразу же после столкновения активных молекул A и B начинается перераспределение химических связей и образование переходного комплекса. *Переходный комплекс* – это такое состояние взаимодействующих молекул, когда старые связи еще не разорвались, а новые еще не образовались, но перераспределение связей уже началось. В переходном комплексе молекулы A и B утратили свою индивидуальность, и происходит сочетание атомов, промежуточное между A , B и C . Переходное состояние характеризуется непрерывным изменением расстояний между взаимодействующими атомами. В этом заключается существенное отличие переходного комплекса от обычной молекулы, в которой средние расстояния между атомами не зависят от времени. Переходный комплекс не следует также путать с промежуточными продуктами, у которых расстояния между атомами имеют определенные значения.

Следует отметить, что формирование переходного комплекса требует затраты энергии. Энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние переходного комплекса, называется *энергией активации*. Так как исходные молекулы еще не распались, а уже начали формироваться связи, характерные для молекул продуктов реакции, то, естественно, энергия перехода в активированное состояние E_a меньше энергии разрыва связей в молекулах исходных веществ: $E_a < E$ диссоциации. Следовательно, образование переходного комплекса – процесс энергетически более выгодный, чем полный распад вступающих в реакцию молекул. Превращение активированного комплекса в продукты реакции всегда является процессом экзотермическим.

Основной постулат теории переходного состояния состоит в том, что исходные вещества всегда находятся в равновесии с переходными комплексами:



Тогда константа химического равновесия образования переходного комплекса равна

$$K_{x,p}^{\neq} = \frac{[X^{\neq}]}{[A] \cdot [B]}. \quad (21.26)$$

Из этого выражения концентрация переходного комплекса

$$[X^{\neq}] = K_{x,p}^{\neq} [A] \cdot [B]. \quad (21.27)$$

Затем переходный комплекс необратимо разрушается с образованием продукта реакции C . Количественной характеристикой данного процесса служит частота распада переходного комплекса $-p$.

Из статистической механики известно, что число p зависит только от температуры. Такая зависимость имеет следующий вид:

$$p = kT/\hbar, \quad (21.28)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; \hbar — постоянная Планка.

Следовательно, для данной температуры число p одинаково для всех переходных состояний, а скорость какой бы то ни было химической реакции зависит только от концентрации переходных комплексов:

$$v = \frac{kT}{\hbar} [X^{\neq}]. \quad (21.29)$$

Однако концентрация переходных состояний связана с концентрацией реагентов соотношением (21.27) и поэтому, подставляя значение $[X^{\neq}]$ в уравнение (21.29), получаем выражение для скорости образования продуктов реакции.

$$v = \frac{kT}{\hbar} \cdot K_{x,p}^{\neq} [A] \cdot [B]. \quad (21.30)$$

К обычной реакции взаимодействия $A + B \rightleftharpoons C$ применим закон действия масс:

$$v = k_v [A] \cdot [B]. \quad (21.31)$$

(Символ k_v употребляется для константы скорости в отличие от константы Больцмана.)

Приравниваем правые части уравнений (21.30) и (21.31), получим:

$$k_v = \frac{kT}{\hbar} \cdot K_{x,p}^{\neq}, \text{ или } k_v = p \cdot K_{x,p}^{\neq} \quad (21.32)$$

Из уравнения (21.32) видно, что при данной температуре константа скорости реакции зависит от константы химическо-

го равновесия образования переходного комплекса и от частоты распада переходных комплексов.

Уравнение (21.32) называется *основным уравнением теории переходного состояния*.

Термодинамическая формула основного уравнения теории переходного состояния

Термодинамические данные позволяют связать константу $K_{x,p}^\ddagger$ со свободной энергией активации ΔG^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{x,p}^\ddagger, \quad (21.33)$$

отсюда
$$K_{x,p}^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}. \quad (21.34)$$

Подставим значение (21.34) в уравнение (21.32), тогда константа скорости химической реакции примет следующий вид:

$$k_v = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}. \quad (21.35)$$

Из этого уравнения видно, что скорость реакции определяется свободной энергией активации ΔG^\ddagger , а не E_a , как это следует из теории активных соударений С. Аррениуса.

Поскольку

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (21.36)$$

то константу $K_{x,p}^\ddagger$, можно представить в виде

$$K_{x,p}^\ddagger = e^{\Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT}. \quad (21.37)$$

Или по теории переходного состояния константа скорости реакции (21.35) равна

$$k_v = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT}. \quad (21.38)$$

Выражение (21.38) можно записать следующим образом:

$$k_v = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT}. \quad (21.39)$$

Уравнение (21.39) является термодинамической формой основного уравнения теории переходного состояния.

Сравнение термодинамической формы основного уравнения теории переходного состояния с уравнением Аррениуса

При сравнении уравнения (21.39) с классическим уравнением Аррениуса (21.21) видно, что $\frac{kT}{\hbar} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R}$ соответствует A в уравнении Аррениуса, т.е.

$$A = \frac{kT}{\hbar} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (21.40)$$

Из выражения (21.40), определив опытным путем A , можно рассчитать энтропию активации ΔS^\ddagger , которая дает важную информацию о механизме образования активированного комплекса. Например, чем более жестко связывается фермент с субстратом, т.е. чем большее число связей образуется, тем больше уменьшается энтропия активации. Величина ΔH^\ddagger практически равна энергии активации и при сравнении уравнения (21.39) с выражением (21.22) получается, что

$$Pz = \frac{kT}{\hbar} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (21.41)$$

Поскольку z – теоретическое число столкновений и $\frac{kT}{\hbar}$ практически постоянны, вероятностный фактор P будет, очевидно, связан с энтропией активации ΔS^\ddagger . Если она велика и положительна, то фактор P велик, и реакция будет быстрой. Но если ΔS^\ddagger отрицательна или мала, то реакция будет медленной. Конечно, этот вывод является необходимым следствием соотношения между энтропией и вероятностью. Чем больше возрастание энтропии, тем больше вероятность переходного состояния.

Поскольку $\frac{kT}{\hbar}$ соответствует z и равно при 298 К $6,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, то это число равно числу активных комплексов, разлагающихся за 1 с в 1 см^3 , или количеству соударений в 1 с в 1 см^3 .

Таким образом, скорость реакции, согласно теории переходного состояния, зависит от двух факторов:

1) от энергетического фактора – ΔH^\ddagger , энтальпии активации. Чем больше энтальпия активации, тем меньше скорость реакции;

2) энтропийного фактора – ΔS^\ddagger , энтропии активации. Чем больше энтропия активации, тем больше скорость реакции.

Эта теория в большей мере, чем теория соударений, позволяет подойти к решению проблемы сложных реакций.

Учет энтропийного фактора для кинетики реакций во многих отношениях оказался плодотворным и впервые позволил установить связь константы скорости со строением молекул реагирующих веществ. При этом теория переходного состояния оперирует, в частности, величинами расстояний между атомами в молекулах, взаимной ориентацией молекул, т.е. параметрами геометрического характера.

Теория активных соударений позволяет, зная энергию активации, рассчитать общее число эффективных соударений и отсюда – скорость реакции, не объясняя механизмов самих соударений. В отличие от теории активных соударений теория переходного состояния сопоставляет различные возможные комплексы, выявляет большую или меньшую их достижимость и определяет в результате энергетически наиболее выгодный путь реакции.

Для вычисления скоростей взаимодействия двух атомов две теории дают одинаковые результаты. В случае взаимодействия двух нелинейных многоатомных молекул теория переходного состояния дает значения скоростей, отличных от значений, даваемых теорией соударений. Если известна конфигурация реагирующих молекул и активного комплекса, теория переходного состояния позволяет рассчитать предэкспоненциальный множитель. К сожалению, в большинстве случаев строение активированного комплекса (переходного состояния) и его свойства неизвестны, что затрудняет расчеты.

Таким образом, в основе химической кинетики лежат две теории, которые взаимно дополняют друг друга. Если теория переходного состояния применяется для вычисления абсолютных скоростей электродных процессов, процессов диффузии и так далее, то теория активных соударений хорошо описывает, как правило, реакции в газовой фазе.

21.5. Катализ и катализаторы

Катализ – явление изменения скорости реакции под действием веществ, которые сами не изменяются ни качественно, ни количественно в конце реакции. Эти вещества называются *катализаторами*, а реакции, протекающие в присутствии катализаторов, – *каталитическими*.

Катализаторы оказывают различное влияние на скорость химических реакций: одни ускоряют их скорость – положительные катализаторы, другие замедляют – отрицательные катализаторы. Катализатором может служить один из продуктов реакции, и это явление называется *автокатализом*.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе, то катализ называется *гомогенным*, если в разных фазах – *гетерогенным*.

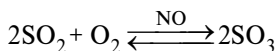
Катализатор не влияет на истинное равновесие, т.е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. Он в равной степени ускоряет и прямую и обратную реакции и лишь изменяет время достижения равновесия.

Посторонние вещества оказывают различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора; третьи его ослабляют или прекращают. Ускорители каталитических процессов называют *проторами* или *активаторами*. Вещества, снижающие скорость реакции, называются *ингибиторами*. Часть из них является антиоксидантами – веществами, замедляющими или предотвращающими окисление органических соединений и, прежде всего, порчу пищевых продуктов. Они применяются в небольших дозах (0,01–0,001 %). Так, для предохранения порчи пищевых продуктов, содержащих жиры и витамины, добавляют витамин *E*, пропиловый и додециловый эфиры галловой кислоты, ионол и др.

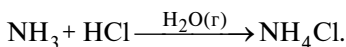
Теории катализа. Действие положительных катализаторов сводится к снижению энергии активации в системе реагирующих веществ. Каталитические реакции протекают с повышенной скоростью именно потому, что они требуют меньших энергий активации.

Существует ряд теорий, объясняющих механизм действия катализаторов. Для понимания механизма гомогенного катализа предложена *теория промежуточных соединений*. Сущность этой теории заключается в том, что если медленно протекающую реакцию $A + B = AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение: $A + K = AK$. Реакция протекает быстро, т.е. энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор освобождается: $AK + B = AB + K$. Энергия активации данного процесса также мала, а поэтому реакция

протекает с достаточной скоростью. Именно с помощью такой теории объясняется образование оксида серы (VI) в присутствии катализатора NO по реакции



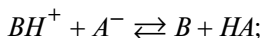
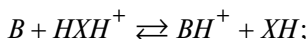
или образование хлорида аммония в присутствии паров воды:



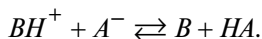
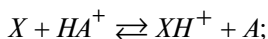
Некоторые реакции могут катализироваться кислотами и основаниями. Согласно протолитической теории кислот и оснований, кислота – это соединение, способное отщеплять протон, основание – вещество, способное присоединять протон. В ходе катализа происходит перераспределение электронов в молекуле субстрата, возникают промежуточные соединения с повышенной активностью (карбокатионы, карбанионы, полярные комплексы). При этом снижается энергия активации и ускоряется реакция.

Кислотно-основной катализ обязательно включает стадию переноса протона от одной молекулы к другой. В реакционной системе должны присутствовать доноры и акцепторы. Если кислоту обозначить HA , а субстрат – HX , основания B и A^- , ионизированные формы субстрата – HXH^+ и X^- , продукты реакции – XH , то катализ можно записать следующим образом:

катализ кислотой: $HX + HA \rightleftharpoons HXH^+ + A^-;$

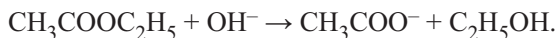


катализ основанием: $B + HX \rightleftharpoons BH^+ + X^-;$



Гомогенных каталитических реакций в растворах, ускоряемых ионами гидроксида и водорода, довольно много. К реакциям этого типа относятся реакции этерификации, инверсия сахаров, омыление сложных эфиров и др.

Омыление сложных эфиров катализируется как кислотой, так и щелочью. В последнем случае оно протекает по уравнению второго порядка и может быть описано уравнением



В основе объяснения механизма гетерогенного катализа лежит адсорбционная теория катализа. Согласно этой теории, молекулы реагирующих веществ адсорбируются поверхностью катализатора, ее так называемыми активными центрами. В результате на поверхности катализатора создается повышенная концентрация этих веществ; это отчасти также приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является снижение энергии активации вследствие образования поверхностных промежуточных соединений.

Ферменты как биологические катализаторы. Химические процессы в живых организмах осуществляются с помощью биологических катализаторов – ферментов. Все известные в настоящее время ферменты являются белками, многие из которых содержат ионы металлов.

По своей эффективности ферменты в миллионы и миллиарды раз превосходят эффективность химических катализаторов. Такие ускорения реакции связаны с тем, что ферменты резко снижают энергетические барьеры на реакционном пути. Например, энергия активации для реакции распада пероксида водорода под действием иона железа (II) и молекулы каталазы равны соответственно 42 и 7,1 кДж/моль, для гидролиза мочевины кислотой и уреазой – соответственно 103 и 28 кДж/моль.

Ферменты отличаются высокая специфичность и направленность действия. Так, амилаза, содержащаяся в слюне, легко и быстро расщепляет крахмал, молекула которого состоит из огромного числа одинаковых глюкозных звеньев. Но она не катализирует процесс распада сахарозы.

Каталитическое действие ферментов происходит в сравнительно «мягких» условиях (при температуре 37–40 °С, невысоком давлении и определенном значении pH), т.е. каждый фермент проводит определенную химическую реакцию без поисков «оптимальных технологических решений».

Вследствие изменений активности ферментов возникают болезни. Например, в результате снижения активности фермента тирозиназы, катализирующей реакцию превращения тирозина пигментных клеток в меланин, возникает болезнь альбинизм.

Одним из современных методов лечения болезней, вызванных недостаточностью тех или иных ферментов в организме, является метод введения в организм недостающих или снижающих свою активность ферментов. Однако введение в организм чистых, немодифицированных ферментов приводит к их быстрому разрушению, поэтому необходимы значительные количества данных дорогостоящих препаратов. Один из путей решения этого вопроса состоит в создании иммобилизованных форм ферментов, т.е. связанных различными типами химических связей с органическими или неорганическими носителями.

Основные вопросы темы

1. Основные понятия химической кинетики. Реакции простые и сложные, гомогенные и гетерогенные. Скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения.

2. Основной постулат химической кинетики. Порядок реакции и константа скорости реакции. Закон действующих масс для скорости реакции, область применения.

3. Кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядка. Период полупревращения. Молекулярность реакций.

4. Теория активных соударений. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент скорости реакции для ферментативных процессов.

5. Понятие о теории переходного состояния. Основное уравнение теории переходного состояния.

6. Катализ и катализаторы. Теории катализа. Механизм гомогенного и гетерогенного катализа. Ферменты как биологические катализаторы, особенности их действия.

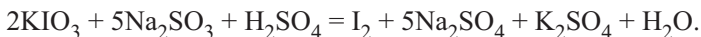
21.6. Экспериментальные работы

Работа 1. Влияние концентрации сульфита натрия на скорость реакции окисления сульфита иодатом калия в кислой среде.

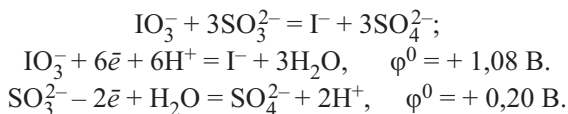
Цель работы: изучить влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Сущность работы заключается в определении скорости реакции во времени, необходимом для полного окисления сульфита натрия иодатом калия в кислой среде.

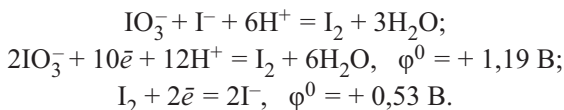
Суммарное уравнение реакции имеет вид



Эта сложная реакция протекает в несколько стадий. На первой стадии иодат-ион, являясь окислителем, в результате реакции восстанавливается до иодид-иона, окисляя сульфит-ион до сульфат-иона:



Наряду с этим иодат-ион окисляет образующийся в результате реакции иодид-ион с выделением свободного иода:



Однако из стандартных значений окислительно-восстановительных потенциалов видно, что взаимодействие иодат-иона с иодид-ионом с выделением свободного иода будет происходить только после полного окисления сульфита. Поэтому интервал времени от начала реакции до появления свободного иода, который легко обнаружить по посинению раствора в присутствии крахмала, укажет на время, необходимое для полного окисления сульфита натрия иодатом калия.

Изменяя концентрацию одного из реагентов, например сульфита натрия, можно определить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре.

Порядок выполнения работы. Чертят таблицу по образцу, указанному ниже:

Номер пробирки	Объемы растворов, мл				Конечная концентрация сульфита С, моль/л	Время реакции до посинения t, с	Средняя скорость реакции \bar{v}_i , моль/л · с
	Na_2SO_3 0,01 М	Вода	Крахмал	KIO_3 0,01 М			
1	1,00	—	0,25	1			
2	0,50	0,50	0,25	1			
3	0,25	0,75	0,25	1			

В три пробирки с помощью пипеток вместимостью 1–2 мл вносят 0,01 М раствор сульфита натрия, воду и 1 %-ный раствор крахмала в объемах, указанных в таблице. В другие три пробирки вносят по 1 мл 0,01 М раствора иодата калия в 0,25 М растворе серной кислоты.

Сливают попарно растворы сульфита натрия и иодата калия, измеряя промежуток времени от момента сливания растворов до появления синего окрашивания по секундомеру или по секундной стрелке часов. Заносят результаты в таблицу.

По экспериментальным данным проводят расчет начальной молярной концентрации сульфита с учетом его разведения при сливании растворов и средней скорости окисления сульфита натрия за измеренный интервал времени при различных его концентрациях:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{0,01 \cdot \nu_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{\nu_{\text{общ}}};$$

$$\bar{\nu} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{t}.$$

Сравнивают изменение скорости реакции с изменением концентрации сульфита натрия.

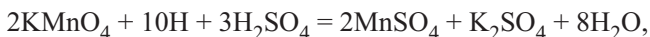
Делают вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Работа 2. Влияние катализаторов на скорость химических реакций.

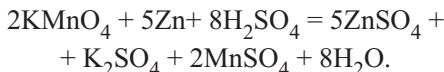
Цель работы: изучить каталитическое действие ионов на скорость химических реакций.

Опыт 1. Каталитическое действие иона NO_3^- на реакцию восстановления перманганата калия атомарным водородом.

Основная реакция в данном опыте сводится к восстановлению KMnO_4 атомарным водородом, получающимся в результате взаимодействия цинка с серной кислотой:

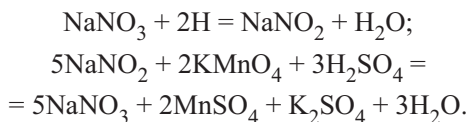


или



Эта реакция протекает очень медленно, но скорость ее значительно возрастает при добавлении NaNO_3 . Каталитическое

действие NaNO_3 объясняется его участием в двух быстро протекающих последовательных реакциях:



В первой реакции происходит восстановление нитрата натрия до нитрита натрия атомарным водородом, во второй – окисление образовавшегося нитрита натрия обратно в нитрат натрия перманганатом калия в кислой среде. Из этих уравнений реакций видно, что NaNO_3 участвует в образовании промежуточного продукта – нитрита и снова регенерируется во второй реакции.

Выполнение опыта. Наливают в три пробирки одинаковые объемы (3 мл) подкисленного серной кислотой раствора KMnO_4 . Добавляют в пробирки указанные ниже реактивы и сравнивают скорость обесцвечивания перманганата:

пробирка 1 – Zn (пыль или гранула);

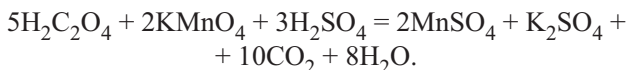
пробирка 2 – Zn и 3–5 капель раствора NaNO_3 ;

пробирка 3 – 3–5 капель раствора NaNO_2 .

Результат опыта в пробирке 3 подтверждает рассмотренный выше механизм каталитического действия NO_3^- -иона: обесцвечивание KMnO_4 нитритом натрия в кислой среде происходит практически мгновенно.

Опыт 2. Каталитическое действие иона Mn^{2+} на реакцию восстановления перманганата калия щавелевой кислотой в кислой среде (аутокатализ).

Взаимодействие KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (в среде H_2SO_4) при комнатной температуре протекает очень медленно. Катализатором этой реакции является ее продукт – катионы Mn^{2+} :



Выполнение опыта. Наливают в две пробирки по 2 мл растворов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KMnO_4 , подкисленного серной кислотой. В одну из пробирок добавляют несколько капель раствора соли Mn^{2+} . Сравнивают время, необходимое для обесцвечивания KMnO_4 в обоих случаях.

Работа 3. Кинетическое исследование реакции окисления иодид-иона пероксидом водорода в кислой среде.

Цель работы: рассчитать среднюю скорость реакции по иоду; рассчитать константы скорости реакции по I^- -иону и по H_2O_2 .

В водном растворе в кислой среде реакция окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода протекает по уравнению



Механизм реакции включает две стадии. На первой стадии происходит образование иодноватистой кислоты $HIО$: $H_2O_2 + I^- + H^+ \rightarrow HIО + H_2O$; вторая стадия реакции заканчивается выделением иода: $HIО + H^+ + I^- \rightarrow I_2 + H_2O$.

Первая стадия является медленной, вторая – быстрой. Именно первая стадия определяет скорость суммарного выделения иода, и поэтому порядки реакции по I^- -иону и по H_2O_2 равны единице, а суммарный порядок реакции равен двум. Вторая стадия объединяет несколько быстрых реакций. Это не единственный из предложенных механизмов. Иодоводородную кислоту получают действием серной кислоты на KI или NaI , реакция между которыми протекает практически мгновенно: $2KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HI$.

Изменение концентрации реагирующих веществ определяется методами аналитической химии (титрование), а также физико-химическими методами, изучающими изменение физических свойств смеси в процессе реакции (электропроводности, вязкости, светопоглощения и т.д.).

В данной работе концентрацию выделившегося иода определяют путем измерения светопоглощения на колориметре КФК-2, используя калибровочный график.

Ход работы

В сухую пробирку наливают 2 мл 0,005 М раствора KI и 1 мл 1 М раствора H_2SO_4 и добавляют 2 мл 0,005 М раствора H_2O_2 . В момент начала приливания H_2O_2 включают секундомер. Реакционную смесь перемешивают и переливают в кювету с рабочей толщиной 5 мм. Спустя 5 мин, а затем через каждую минуту фиксируют абсорбцию A выделяющегося иода при 440 нм. Концентрацию выделившегося иода в растворе определяют по калибровочному графику (рис. 21.7)

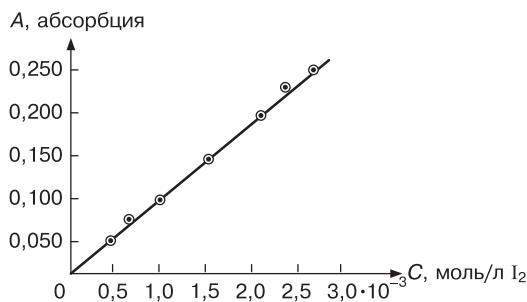


Рис. 21.7. Калибровочный график для определения концентрации иода (абсорбция ранее называлась оптической плотностью и обозначалась буквой D)

Результаты опытов и расчетные данные вносят в таблицу:

Номер опыта	Время от начала опыта, с	Абсорбция, A	Концентрация иода, моль/л	Скорость реакции по иоду, моль \times $\text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_{2\text{равн}}$, моль/л	Концентрация $\text{I}^-_{\text{ионов равн}}$, моль/л
1	300					
2	360					
3	420					
4	480					
5	540					
6	600					

Расчеты. Концентрации пероксида водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и иодид-ионов $[\text{I}^-]$ до смешивания растворов были $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В момент смешивания растворов их концентрации уменьшились в 2,5 раза и стали равными $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При взаимодействии пероксида водорода и иодоводородной кислоты с выделением иода концентрации компонентов изменяются и рассчитываются по следующим формулам:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{равн}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{исх}} - [\text{I}_2];$$

$$[\text{I}^-]_{\text{равн}} = [\text{I}^-]_{\text{исх}} - 2 [\text{I}_2].$$

По результатам опытов рассчитывают среднюю скорость реакции по иоду по формуле

$$v_{\text{I}_2} = \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где ΔC – изменение концентрации иода; Δt – промежуток времени. Константы скорости реакции по пероксиду водорода и по иодид-иону рассчитывают соответственно по формулам: для каждого промежутка времени t с точностью до четвертого десятичного знака:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{исх}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{равн}}}; \quad k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\text{I}^-]_{\text{исх}}}{[\text{I}^-]_{\text{равн}}}.$$

При тщательной работе разница в найденных для каждого промежутка времени значениях константы не должна превышать нескольких десятитысячных долей. Это указывает на то, что константа скорости исследуемой в опыте реакции не зависит от концентрации H_2O_2 (или от концентрации иодид-ионов) и, следовательно, порядок реакции по H_2O_2 (или по иодид-иону) равен единице. В обоих случаях вычисляют среднее арифметическое значение констант скорости.

В выводе указывают численные значения средней скорости реакции по иоду и константы скоростей реакции по пероксиду водорода и иодид-иону.

Тестовый самоконтроль

1. В каких единицах может выражаться скорость химической реакции?

- а) моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹; в) с \cdot моль⁻¹;
б) л \cdot моль⁻¹; г) моль \cdot л⁻¹ \cdot мин⁻¹.

2. Для одностадийной реакции $A(\kappa) + B(\text{ж}) = AB(\kappa)$ укажите кинетическое уравнение:

- а) $v = k[A]$; б) $v = k[A][B]$; в) $v = k[B]$; г) $v = k$.

3. Во сколько раз надо увеличить давление, чтобы скорость одностадийной реакции $2A(\text{г}) + B(\text{г}) \rightarrow A_2B(\kappa)$ увеличилась в 8 раз?

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

4. Во сколько раз уменьшится скорость одностадийной реакции $A(\kappa) + 2B(\text{г}) \rightarrow D(\kappa)$ при уменьшении давления в 4 раза?

- а) 8; б) 16; в) 4; г) 2.

5. Как изменится скорость реакции при охлаждении реакционной смеси на 20°C , если температурный коэффициент γ равен 3?

- а) уменьшится в 3 раза; в) увеличится в 3 раза;
б) уменьшится в 9 раз; г) увеличится в 9 раз.

6. С каким значением энергии активации химическая реакция при прочих равных условиях протекает медленнее?

- а) 30 кДж/моль; в) 90 кДж/моль;
б) 100 кДж/моль; г) 40 кДж/моль.

7. При каком температурном коэффициенте энергия активации наибольшая?

- а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

8. Чему равен температурный коэффициент, если при нагревании реакционной смеси на 20°C скорость реакции увеличилась в 9 раз?

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

9. Как влияет на величину энергии активации химического процесса положительный катализатор?

- а) увеличивает; б) уменьшает; в) не изменяет.

10. Энергии активации некоторых реакций соответственно равны:

- а) 20 кДж/моль; в) 40 кДж/моль;
б) 30 кДж/моль; г) 50 кДж/моль.

Скорость какой из этих реакций сильнее зависит от температуры?

ЗАДАЧИ

1. Простая реакция между веществами A и B выражается уравнением $A + 2B \rightarrow C$. Начальные концентрации реагентов составляют: $[A_2]_0 = 0,3$ моль/л; $[B]_0 = 0,5$ моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4. Найдите начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества A уменьшится на 0,1 моль/л.

Ответ: 0,03 и 0,0072 моль/л · с.

2. Найдите значение константы скорости простой реакции $A + B \rightarrow AB$, если при концентрациях веществ A и B , равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, скорость реакции составляет 0,005 моль/л · с.

Ответ: 0,1 л/моль · с.

Примеры решения задач

Задача 1. Константа скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ при 505°C равна $0,16 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$. Исходные концентрации реагирующих веществ были $[\text{H}_2]_0 = 0,04 \text{ моль/л}$ и $[\text{I}_2]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$. Рассчитайте начальную скорость реакции и ее скорость, когда концентрация водорода станет равна $0,03 \text{ моль/л}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$k = 0,16 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ $[\text{H}_2]_0 = 0,04 \text{ моль/л}$ $[\text{I}_2]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$ $[\text{H}_2]_t = 0,03 \text{ моль/л}$	<p>Скорость реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, согласно закону действующих масс, равна $v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$.</p> <p>Значение начальной скорости реакции получается при подстановке в это уравнение начальных концентраций реагентов: $v_0 = k[\text{H}_2]_0 \cdot [\text{I}_2]_0 = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 0,00032 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.</p>
$v_0 - ? \quad v_t - ?$	

Когда концентрация H_2 станет равной $0,03 \text{ моль/л}$, т.е. уменьшится на $0,01 \text{ моль/л}$, то, согласно уравнению реакции, концентрация I_2 тоже уменьшится на $0,01 \text{ моль/л}$ и станет равной $0,04 \text{ моль/л}$. В этот момент скорость реакции

$$v_t = k[\text{H}_2]_t \cdot [\text{I}_2]_t = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 0,000192 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Ответ: $0,00032$ и $0,000192 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$.

Задача 2. Кинетическое уравнение реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ имеет вид $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Как изменится скорость этой реакции, если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза; **б)** уменьшить объем системы в 3 раза; **в)** повысить концентрацию NO в 3 раза?

Решение

До изменения давления, объема системы и концентрации NO скорость реакции выражалась уравнением: $v = k[\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0$, где $[\text{NO}]_0$ и $[\text{O}_2]_0$ – начальные концентрации реагентов. Вследствие увеличения давления в системе в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет тоже в 3 раза. Следовательно, теперь $v_1 = k(3[\text{NO}]_0)^2 (3 \cdot [\text{O}_2]_0) = 27k[\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0$.

Сравнивая выражения для v_0 и v_1 , находим, что скорость реакции возрастет в 27 раз: $v_1 = 27 \cdot v_0$.

Уменьшение объема системы в 3 раза эквивалентно увеличению давления в системе в 3 раза, следовательно, скорость реакции в этом случае тоже возрастет в 27 раз. При повышении концентрации NO в 3 раза скорость реакции станет следующим:

$$v_2 = k(3[\text{NO}]_0)^2 [\text{O}_2]_0 = 9k[\text{NO}]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0.$$

Сравнивая выражения для v_0 и v_2 , находим, что скорость реакции возрастет в 9 раз: $v_2 = 9 v_0$.

Ответ: а) и б) возрастет в 27 раз; в) возрастет в 9 раз.

ГЛАВА 22. ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Свойства растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества в данном растворителе, но зависят от числа растворенных частиц, называются *коллигативными*.

К коллигативным свойствам относятся: *осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем.*

Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Коллигативные свойства растворов играют большую роль в поддержании организмом постоянства внутренних сред – обязательного условия его нормального функционирования.

Осмотические явления, протекающие в организме, во многом определяют особенности водно-солевого обмена, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных структур. Обилие воды необходимо для нормального течения многообразных физических и химических процессов: гидратации и диссоциации веществ, реакций гидролиза, окисления и т.д.

Знание закономерностей протекания диффузии и осмоса позволяет понять:

- физико-химические процессы, лежащие в основе распределения жидкости между клетками и межклеточными структурами, между сосудистым руслом и внесосудистым пространством;

- явления тургора клеток, их гемолиз (цитолиз) и плазмолиз;
- принципы подбора компонентов для создания физиологических растворов, выполняющих функцию кровезаменителей;
- фармакологическое действие некоторых лекарственных препаратов и особенности использования гипертонических растворов в медицинской практике.

Не менее важны и другие свойства растворов, которые зависят от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т.д.), объемные и другие свойства.

Растворы – это термодинамически устойчивые гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. К продуктам взаимодействия относят сольватированные (гидратированные) ионы и молекулы. Компонентами раствора являются индивидуальные химические вещества, которые можно выделить из системы и которые могут существовать в изолированном виде. Так, в водном растворе хлорида калия компонентами являются вода и хлорид калия. Условно компоненты раствора делятся на растворенные вещества и растворитель. Если раствор образуется при смешивании компонентов одинакового агрегатного состояния, растворителем считается компонент, которого в растворе больше. В остальных случаях растворителем является тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора.

22.1. Термодинамика растворения

Растворение является самопроизвольным процессом, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$. Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпия растворения кристаллического вещества ионного типа. Ее можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации):

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

где $\Delta H_{\text{растворения}}$ – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и рас-

творителя; $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли; $\Delta H_{\text{гидр}}$ – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический) зависит от соотношения $\Delta H_{\text{ф.п}}$ (эндотермический процесс $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$) и $\Delta H_{\text{гидр}}$ (экзотермический процесс $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$).

Таким образом:

а) если $|\Delta H_{\text{ф.п}}| > |\Delta H_{\text{гидр}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, процесс эндотермический;

б) если $|\Delta H_{\text{ф.п}}| < |\Delta H_{\text{гидр}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, процесс экзотермический.

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора:

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п}} + \Delta S_{\text{гидр}}.$$

При растворении твердых веществ $\Delta S_{\text{ф.п}} > 0$. Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае $\Delta S_{\text{гидр}} < 0$. Однако по абсолютной величине $\Delta S_{\text{гидр}}$ невелико, т.е. $|\Delta S_{\text{ф.п}}| > |\Delta S_{\text{гидр}}|$, поэтому растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, является экзотермическим ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае является эндотермическим.

Идеальные и неидеальные растворы. С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Для идеальных растворов $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$; $\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$; поэтому при $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, $\Delta G_{\text{растворения}}$ имеет следующий вид: $\Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}$. Так как $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$, то единственной движущей силой образования идеального раствора является увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к идеальным растворам приближаются реальные сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие ча-

стиц растворенного вещества становится настолько малым, что его можно не учитывать. Идеальные растворы – это такие растворы, образование которых не сопровождается энергетическими изменениями, а межмолекулярные взаимодействия между компонентами одинаковы.

22.2. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Осмоз и осмотическое давление. *Осмоз* – это преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Необходимое условие возникновения осмоса – наличие растворителя и раствора или двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной. Полупроницаемая мембрана – это мембрана, способная пропускать через поры лишь некоторые из видов частиц, присутствующих в растворе. Все мембраны клеток являются полупроницаемыми.

Осмоз – самопроизвольный процесс. С точки зрения термодинамики движущей силой осмоса является стремление системы к выравниванию концентраций. При этом энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$), поскольку система переходит в менее упорядоченное состояние, а энергия Гиббса системы соответственно уменьшается ($\Delta G < 0$).

Если приложить строго определенную силу на единицу площади поверхности полупроницаемой мембраны со стороны более концентрированного раствора, то осмос можно предотвратить. Поэтому то давление, которое надо приложить к мембране со стороны концентрированного раствора для предотвращения осмоса, называется *осмотическим давлением*.

В 1887 г. голландский химик Я. Вант-Гофф сформулировал закон:

«Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора».

Вант-Гофф также предложил эмпирическое уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$P_{\text{осм}} = CRT, \quad (22.1)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа; C – молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль · К, если осмотическое давление выражается в килопаскалях. Если же осмотическое давление выражается в атмосферах, то $R = 0,082$ л · атм/К · моль; T – абсолютная температура, К.

Растворы, которые имеют одинаковое осмотическое давление, называются *изотоническими* по отношению друг к другу. Изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных частиц. Осмотическое давление крови равно 760–800 кПа при 37 °С. Изотоничными крови являются растворы хлорида натрия с массовой долей NaCl 0,85–0,90 %, (0,15 моль/л), или растворы глюкозы с массовой долей глюкозы 4,5–5 %, (0,30 моль/л).

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением называется *гипертоническим* по отношению ко второму, а раствор с меньшим осмотическим давлением – *гипотоническим* по отношению к первому.

В клинической практике осмотическое давление биологических жидкостей (плазмы крови, мочи, слюны, молока) часто измеряют в единицах осмолярности либо осмоляльности.

Под *осмолярностью* и *осмоляльностью* понимают суммарную концентрацию частиц (молекул, ионов, коллоидных частиц органических и неорганических веществ), не проникающих через полупроницаемую мембрану. Единицы измерения осмолярности совпадают с единицами измерения молярной концентрации (моль на литр), а осмоляльности – с моляльностью (моль на килограмм). Для разбавленных растворов можно принять, что численные значения осмолярности и осмоляльности совпадают.

Биологическая роль осмоса. Причиной возникновения осмотических явлений в организме является то, что все биологические жидкости представляют собой водные растворы электролитов и неэлектролитов, а клеточные мембраны можно рассматривать как полупроницаемые.

Осмоз играет большую роль в распределении воды между внутри- и внеклеточным содержимым, между различными тканями и системами тканей, образующих органы. Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в

организме происходит и по другим, более сложным и специфическим для организма механизмам, и, тем не менее, осмос играет в этих процессах ведущую роль.

Распределение воды между клетками и внеклеточной жидкостью. В норме общая внутриклеточная осмоляльность зависит главным образом от концентрации ионов K^+ и ассоциированных с ними анионов и равна осмоляльности внеклеточной жидкости, определяемой ионами Na^+ и ассоциированными анионами. Поэтому общее перемещение воды в клетки или из них не происходит.

Если клетка попадает в среду раствора с повышенной концентрацией солей и других растворимых веществ (*гипертонический раствор*), то это приводит к осмосу, при котором вода диффундирует из клетки в раствор. Если в такой гипертонический раствор попадает растительная клетка, имеющая прочную целлюлозную оболочку, то происходит явление плазмолиза – сжимание протопласта и отделение его от клеточных стенок. В случае животных клеток, имеющих пластичную оболочку (например, эритроцитов), происходит общее сжимание, сморщивание клетки. Широко известно применение больших концентраций солей или сахара для консервирования пищевых продуктов. В этих условиях микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнеспособными.

Если клетка попадает в среду раствора с пониженной концентрацией веществ (*гипотонический раствор*), то это приводит к осмосу, при котором вода диффундирует из раствора в клетку, что вызывает ее набухание. Если разница в концентрациях внутри- и внеклеточной жидкостей достаточно велика и клетка не имеет прочных стенок, происходит разрушение клеточной мембраны с выделением в окружающий раствор ее содержимого – цитолиз. В случае разрушения эритроцитарной мембраны и выхода в окружающую среду содержимого эритроцита явление называется *осмотическим шоком (гемолизом)*. Не следует отождествлять понятия «гемолиз» и «осмотический шок». Гемолиз – разрушение эритроцитов с выделением в окружающую среду гемоглобина – в норме постоянно происходит в организме человека, завершая жизненный цикл эритроцитов. Возможен и патологический гемолиз, который происходит под влиянием некоторых ядов, холода, лекарственных веществ (у чувствительных к ним людей) и других факторов. Осмотический же шок – более узкое понятие, подразумевающее гемолиз эритроцитов, помещенных в гипотонический раствор.

Таким образом, перераспределение воды между внутриклеточной и внеклеточной жидкостями зависит от соотношения их осмотических давлений.

Распределение жидкости между сосудистым руслом и межклеточным пространством. Высокое осмотическое давление крови – 760–800 кПа при 37 °С – поддерживается благодаря присутствию в крови большого числа ионов, низко- и высокомолекулярных соединений (глюкозы, белков и др.) (табл. 22.1).

Таблица 22.1. Величины вкладов компонентов плазмы крови в поддержание ее осмоляльности

Компоненты	Проценты	ммоль/кг
Na ⁺ + анионы	92	270
K ⁺ + анионы	2	7
Ca ²⁺ + анионы	1	3
Mg ²⁺ + анионы	0,3	1
Мочевина	1,7	5
Глюкоза	1,7	5
Белок	0,3	1
Всего	100	292

В отличие от клеточных мембран стенки капилляров проницаемы для ионов Na⁺ и ассоциированных с ними ионов и для небольших молекул. Поэтому они не оказывают осмотического эффекта в кровеносных капиллярах. В плазме крови содержится очень много белков, стенки капилляров не проницаемы для них. Вне кровеносных сосудов (во внеклеточной жидкости) концентрация белков, наоборот, мала. Поэтому жидкость будет устремляться из внеклеточного пространства внутрь сосудов. Этот поток воды противодействует обратному потоку, обусловленному гидростатическим давлением. Данный эффект осмотического давления в системах со стенками кровеносных сосудов представляет собой *онкотическое давление* – часть осмотического давления плазмы крови, обусловленного содержанием белков (альбуминов, глобулинов, фибриногена) и проявляющегося на стенках капилляров.

Хотя абсолютное количество белков плазмы крови равняется 7–8 % и почти в 10 раз превосходит количество растворенных солей, создаваемое ими онкотическое давление составляет лишь небольшую часть от общего осмотического давления крови. Это объясняется тем, что молекулы белков имеют очень крупные размеры, а число их в плазме во много раз меньше чис-

ла ионов и молекул электролитов и неэлектролитов. Несмотря на малую величину, онкотическое давление играет исключительно важную роль в обмене воды между кровью и тканями.

Через сосудистые капилляры происходит постоянный обмен между тканевой жидкостью и жидкой частью крови. В физиологических условиях существует равновесие выводящего (транссудация) и обратного тока жидкости (всасывание). Если в окружающую ткань из сосудов выделяется большое количество жидкости, обратное всасывание затруднено или совсем прекращается, образуется отек – избыточное накопление жидкости в тканях и полостях организма. При этом отеки легче всего образуются в тех местах, где сравнительно низкое сопротивление тканей обеспечивает быстрый выход жидкости (область глаза, например).

Чрезмерный выход жидкости из сосудистого русла связан в первую очередь с понижением общего осмотического давления крови и, что более важно, с понижением онкотического давления. Понижение же онкотического давления связано или с недостаточным содержанием белков в крови (гипопротеинемия), или с локальным повышением проницаемости стенки капилляра по отношению к белку (воспалительные отеки). При этом происходит обогащение соединительной ткани онкотически активными белками, что ускоряет образование отека.

Таким образом, распределение жидкости между сосудистым руслом и межклеточным пространством зависит от соотношения гидростатического и онкотического давления плазмы крови, которое определяется концентрацией белков.

Давление пара растворителя над раствором. Испарение – переход части молекул жидкости (воды) из жидкого агрегатного состояния в пар. При испарении необходимо преодолеть силы межмолекулярного сцепления жидкости и силы внешнего давления воздуха на поверхность жидкости. Эта работа совершается за счет кинетической энергии теплового движения молекул, и поэтому испарение является эндотермическим процессом. С повышением температуры скорость испарения увеличивается. Процесс испарения является обратимым. Конденсация, т.е. переход молекул из газовой фазы в жидкую, обратный испарению, процесс экзотермический.

В закрытом сосуде с жидкостью с течением времени при определенной температуре устанавливается равновесие (скорость испарения равна скорости конденсации). Пар над жид-

костью в состоянии равновесия считают насыщенным при данной температуре. Он производит определенное давление на поверхность жидкой фазы – давление насыщенного пара растворителя.

Допустим, в систему «жидкость – пар», достигшую равновесия, внесено нелетучее вещество. Его переход в паровую фазу исключен. При образовании раствора концентрация растворителя уменьшается, т.е. его молярная доля становится меньше единицы ($\chi_{\text{р-ля}} < 1$). По принципу Ле-Шателье процесс конденсации усиливается. Это приводит к снижению давления насыщенного пара. Таким образом, давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем.

I закон Рауля. Первая формулировка. *«Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворенного вещества»:*

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi_{\text{в}}, \quad \text{или} \quad P_0 - P = P_0 \cdot \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}}}, \quad (22.2)$$

где P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; $\chi_{\text{в}}$ – молярная доля растворенного вещества; P – давление насыщенного пара растворителя над раствором; $n_{\text{в}}$ – количество растворенного вещества; $n_{\text{р-ля}}$ – количество растворителя.

Вторая формулировка. *«Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества»:*

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi_{\text{в}}. \quad (22.3)$$

Третья формулировка. *«Давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя»:*

$$P = P_0 \cdot \chi_{\text{р-ля}}, \quad \text{где} \quad \chi_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{р-ля}}}{n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}}}. \quad (22.4)$$

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов. С давлением насыщенного пара тесно связаны такие свойства растворов, как температура кипения и температура замерзания.

Жидкость закипает тогда, когда давление насыщенного пара над ней равно внешнему (атмосферному) давлению.

Жидкость замерзает тогда, когда давление ее насыщенного пара над жидкостью будет равно давлению насыщенного пара над твердой фазой (льдом).

Так как давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем (водой), то для закипания раствора требуется более высокая, а для замерзания – более низкая температура, чем для растворителя (воды) (рис. 22.1).

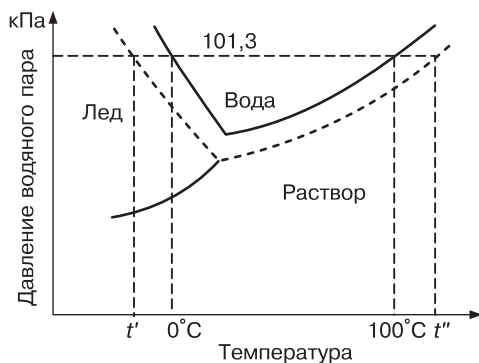


Рис. 22.1. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и раствором от температуры:
 0 °C и 100 °C – температуры замерзания и кипения воды; t' и t'' – температуры замерзания и кипения раствора

II закон Рауля, или Следствия из I закона Рауля. «Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ или понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta t_{\text{зам}}$ растворов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорциональны молярности раствора»:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \quad (22.5)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m; \quad (22.6)$$

$$C_m = \frac{n_{\text{в}}}{m_{\text{р-ля}}}, \quad n_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}}}, \quad (22.7)$$

где E – эбулиоскопическая (эбулиометрическая) константа, $\text{кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$; C_m – молярность, моль/кг ; K – криоскопическая (криометрическая) константа, $\text{кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$.

E и K зависят только от природы растворителя, но не от природы растворенного вещества. Значения этих констант для некоторых растворителей приведены в табл. 22.2.

Таблица 22.2. Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	E , кг · град/моль	K , кг · град/моль
Вода	0,53	1,86
Бензол	2,57	5,12
Уксусная кислота	3,1	3,9
Нитробензол	5,27	6,9

Физический смысл констант E и K : $\Delta t_{\text{кип}} = E$, а $\Delta t_{\text{зам}} = K$, если $C_m = 1$ моль/кг, т.е. любой водный раствор неэлектролита с моляльностью 1 моль/кг закипит при 100,53 °С, а замерзнет при –1,86 °С.

Эбулиоскопия и криоскопия. Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиоскопического и криоскопического методов определения молярных (молекулярных) масс веществ.

Подставив в уравнения (22.5) и (22.6) данные выражения (22.7), можно рассчитать молярную массу (грамм на моль) растворенных веществ – неэлектролитов по формулам:

$$M_{\text{в}} = \frac{K \cdot m_{\text{в}}}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}}, \text{ или } M_{\text{в}} = \frac{E \cdot m_{\text{в}}}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (22.8)$$

где K и E – криоскопическая и эбулиоскопическая константы, кг · К · моль^{–1}; $m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества, г; $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзани; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг; $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения, определенные экспериментально.

22.3. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

Для того чтобы использовать полученные закономерности для количественного описания коллигативных свойств разбавленных растворов электролитов, Вант-Гофф ввел в соответ-

ствующие уравнения поправочный коэффициент i , называемый *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа*. Изотонический коэффициент, согласно Вант-Гоффу, равен

$$i = \frac{P_{\text{осм}}(\varepsilon)}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta P(\varepsilon)}{\Delta P} = \frac{\Delta t_{\text{зам}}(\varepsilon)}{\Delta t_{\text{зам}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}(\varepsilon)}{\Delta t_{\text{кип}}}, \quad (22.9)$$

где $P_{\text{осм}}(\varepsilon)$, $\Delta P(\varepsilon)$, $\Delta t_{\text{зам}}(\varepsilon)$, $\Delta t_{\text{кип}}(\varepsilon)$ – экспериментально определенные осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов электролитов соответственно; а $P_{\text{осм}}$, ΔP , $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$ – те же теоретически рассчитанные величины для растворов той же концентрации неэлектролитов. Поэтому формулы для расчета коллигативных свойств разбавленных растворов электролитов принимают следующий вид:

$$P_{\text{осм}}(\varepsilon) = iCRT \quad (i \cdot C - \text{осмолярность}); \quad (22.10)$$

$$\Delta P(\varepsilon) = iP_o\chi_B; \quad (22.11)$$

$$\Delta t_{\text{зам}}(\varepsilon) = iKC_m \quad (i \cdot C_m - \text{осмоляльность}); \quad (22.12)$$

$$\Delta t_{\text{кип}}(\varepsilon) = iEC_m. \quad (22.13)$$

Для растворов электролитов значения изотонического коэффициента $i > 1$, для неэлектролитов – $i = 1$.

Электролиты в водном растворе диссоциируют на ионы. Количественно процесс электролитической диссоциации можно охарактеризовать рядом величин: степенью диссоциации α , изотоническим коэффициентом i , константой диссоциации K_d и др.

$$\alpha = \frac{\text{Число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее число растворенных молекул}}; \quad (22.14)$$

$$i = \frac{\text{Число ионов} + \text{число недиссоц. молекул электролита}}{\text{Общее число растворенных молекул}}. \quad (22.15)$$

Между α и i существует зависимость:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad (22.16)$$

где n – число ионов, на которые распадается молекула электролита.

Подобные расчеты величин α в свое время широко проводились, но при этом неожиданно оказалось, что величины α , определяемые различными методами, не всегда удовлетворительно согласуются друг с другом. Причина несоответствий сейчас ясна. Дело в том, что электролитическая диссоциация не является единственной причиной введения в расчетные формулы коллигативных свойств изотонического коэффициента Вант-Гоффа, характеризующего отклонения свойств растворов электролитов от законов идеальных растворов.

Следует отметить, что изменение свойств реальных растворов по сравнению со свойствами идеальных растворов, обусловленное наличием межмолекулярных взаимодействий самого различного типа, в действительности представляет собой сложный эффект, вызываемый многими причинами: диссоциацией или ассоциацией обоих компонентов, образованием сравнительно простых соединений или образованием ассоциатов молекул переменного состава, изменением структуры (способа расположения молекул в пространстве) жидкости и т.д.

Основные вопросы темы

1. Термодинамика образования растворов.
2. Осмос и осмотическое давление растворов. Закон Вант-Гоффа.
3. Осмотическое давление, осмолярность и осмоляльность некоторых биологических жидкостей. Понятие об изотонических, гипертонических, гипотонических растворах.
4. Роль осмотических явлений в биологических процессах.
5. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. I закон Рауля.
6. Температура кипения и температура замерзания растворов. II закон Рауля. Криоскопия. Эбулиоскопия.
7. Коллигативные свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент.

22.4. Экспериментальные работы

Работа 1. Криоскопическое определение молекулярной массы сахарозы.

Цель работы: определить молекулярную массу сахарозы и сравнить ее с истинной молекулярной массой.

Реактивы и приборы: 1) исследуемый раствор сахарозы (с известной массовой долей сахарозы в растворе), дистиллированная вода; 2) охлаждающая смесь (кристаллический хлорид натрия, вода и лед), толстостенный стакан (кристаллизатор), стеклянная палочка, лабораторный термометр для измерения температуры смеси; 3) прибор для измерения температуры кристаллизации (схему прибора следует зарисовать в лабораторную тетрадь).

Ход работы

1. Приготовление охлаждающей смеси. В толстостенный стакан (кристаллизатор) вносят мелкоизмельченный лед, добавляют к нему небольшой объем воды и поваренную соль, заполняя стакан примерно на $\frac{2}{3}$. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и по термометру следят, чтобы температура охлаждающей смеси при проведении эксперимента оставалась около -5°C .

2. Определение температуры замедзания растворителя. В пробирку 4 (рис. 22.2) заливают до метки 1 (10–15 мл) дистиллированной воды и закрывают пробирку пробкой, погружают в воду термометр 2, так, чтобы уровень воды был выше шарика термометра примерно на 1 см. Нижний конец термометра должен быть выше дна пробирки также примерно на 1 см. Пробирку с водой и закрепленным в ней термометром погружают в охлаждающую смесь. Периодически помешивая воду в пробирке мешалкой 3, следят за изменением температуры воды. После того как температура воды опустится примерно на $1\text{--}1,5^{\circ}\text{C}$ ниже нуля (перехожденная вода), интенсивно пере-

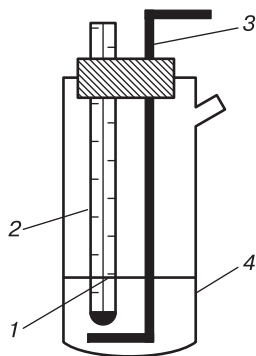


Рис. 22.2. Прибор для измерения температуры кристаллизации:

1 – метка, показывающая уровень исследуемой жидкости; 2 – термометр (шкала от -5 до $+30^{\circ}\text{C}$, цена деления $0,1$); 3 – мешалка; 4 – пробирка с боковым отростком, плотно закрытая пробкой

мешивают воду мешалкой 3. Начинается процесс замерзания воды с выделением тепла, и столбик ртути в термометре резко поднимается вверх. Отмечают максимальную температуру (с точностью до 0,05–0,1 °C), которая и является температурой замерзания воды. Затем пробирку помещают в стакан с водопроводной водой (комнатная температура) и, помешивая, растворяют образовавшиеся кристаллы льда. Повторяют определение температуры замерзания воды. Результаты двукратного проведения опыта записывают.

3. Определение температуры замерзания раствора сахарозы. В сухую пробирку до той же метки заливают раствор сахарозы с известной массовой долей сахарозы в растворе. Пробирку помещают в охлаждающую смесь и, периодически перемешивая исследуемый раствор, переохлаждают его примерно до 3–3,5 °C ниже нуля. Дважды определяют температуру замерзания раствора по описанной выше схеме. Результаты опытов вносят в таблицу.

Вещество	Температура замерзания		
	Опыт 1, t_1	Опыт 2, t_2	Среднее значение
Растворитель (вода), t_0 Раствор сахарозы, $t_{\text{р-ра}}$			

4. Расчеты. Согласно II закону Рауля, $\Delta t_{\text{зам}} = K C_m$,

где $C_m = \frac{n_{\text{в}}}{m_{\text{р-ля}}}$ моль/кг; $n_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}}}$; $C_m = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$;

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K \cdot m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \cdot m_{\text{р-ля}}}.$$

Отсюда молярная масса (грамм на моль) сахарозы, найденная опытным путем

$$M_{\text{опыт}} = \frac{K \cdot m_{\text{в}}}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

где $K_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$; $m_{\text{в}}$, г; $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_{\text{р-ра}}$ град;
 $m_{\text{р-ля}}$, кг.

Массу вещества $m_{\text{в}}$ и массу растворителя $m_{\text{р-ля}}$ рассчитывают, зная массовую долю сахарозы в исследуемом растворе:

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{р-ля}}} \cdot 100 \, \%$$

Истинная молярная масса сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ – 342 г/моль.

$$\text{Относительная погрешность } \Delta X_{\text{отн}} = \left| \frac{M_{\text{ист}} - M_{\text{опыт}}}{M_{\text{ист}}} \right| \cdot 100 \, \%$$

Сделайте вывод по результатам работы.

Работа 2. Установление изотоничности раствора хлорида натрия и сыворотки крови по реакции эритроцитов.

Цель работы: определить, какой из предложенных растворов изотоничен сыворотке крови.

Реактивы и оборудование: 1) растворы хлорида натрия с массовой долей NaCl 0,85 %; 0,7, 0,5, 0,3 %; эритроцитарная масса, дистиллированная вода; 2) градуированные центрифужные пробирки, стеклянная палочка, аптечная пипетка, марлевые салфетки; 3) фотоэлектроколориметр, центрифуга.

Ход работы

Готовят четыре пронумерованные пробирки. В первую наливают 10 мл раствора с массовой долей NaCl 0,85 %, во вторую – 10 мл раствора NaCl с массовой долей 0,7 %, в третью – 10 мл раствора NaCl с массовой долей 0,5 % и в четвертую – 10 мл раствора NaCl с массовой долей 0,3 %.

В каждую из четырех пробирок аптечной пипеткой вносят по две капли эритроцитарной массы. Растворы перемешивают стеклянной палочкой (при переходе от раствора к раствору палочку протирают марлевой салфеткой). Через 10 мин содержимое пробирок центрифугируют в течение 10 мин при режиме 1,5–2 тыс. об/мин. (Обратите внимание на правильность расположения пробирок в центрифуге.) Полученные центрифугаты колориметрируют (см. инструкцию по работе с фотоэлектроколориметром). Значения абсорбции растворов вносят в таблицу:

№ пробирки	Содержимое пробирки	Абсорбция, А
1	2	3
1	10 мл раствора NaCl с массовой долей 0,85 % + 2 капли эритроцитарной массы	

1	2	3
2	10 мл раствора NaCl с массовой долей 0,7 % + 2 капли эритроцитарной массы	
3	10 мл р-ра NaCl с массовой долей 0,5 % + + 2 капли эритроцитарной массы	
4	10 мл раствора NaCl с массовой долей 0,3 % + 2 капли эритроцитарной массы	

Строят график зависимости между величиной абсорбции A и массовой долей раствора хлорида натрия. По оси ординат откладывают значения абсорбции; по оси абсцисс – массовые доли раствора хлорида натрия в процентах. Делают вывод по результатам работы.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите правильные утверждения:

- а) давление насыщенного пара над раствором уменьшится при увеличении мольной доли растворителя;
- б) температура кипения жидкостей и их растворов зависит от внешнего давления;
- в) при увеличении числа частиц растворенного нелетучего вещества в единице массы растворителя температура замерзания раствора понизится;
- г) при одинаковых условиях водные растворы нелетучих электролитов и неэлектролитов, имеющие равные молярности, имеют разные температуры кипения;
- д) при одинаковой температуре водные растворы нелетучих электролитов и неэлектролитов с одинаковой молярной концентрацией имеют одинаковое осмотическое давление.

2. Укажите осмолярность (моль на литр) 0,15 М раствора хлорида натрия (здесь и в последующих тестах считать кажущуюся степень диссоциации солей равной 1):

- а) 0,1; б) 0,15; в) 0,3; г) 0,45; д) 0,75.

3. Даны пять водных растворов с моляльностью 0,05 моль/кг. При одинаковых условиях раствор какого из нижеуказанных веществ имеет наиболее высокую температуру замерзания?

- а) MgSO_4 ; в) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; д) NaCl .
б) CaCl_2 ; г) AlCl_3 ;

4. При одинаковых условиях какой из приведенных ниже водных растворов имеет наиболее высокую температуру кипения?

- а) раствор $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ с $C_m = 0,5$ моль/кг;
б) раствор MgSO_4 с $C_m = 0,5$ моль/кг;
в) раствор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ с $C_m = 1,0$ моль/кг;
г) раствор NaCl с $C_m = 0,5$ моль/кг;
д) раствор CaCl_2 с $C_m = 0,5$ моль/кг.

5. При одинаковой температуре даны пять водных растворов с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Какие из этих растворов являются изотоническими по отношению друг к другу?

- а) CaCl_2 ; в) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; д) AlCl_3 .
б) NaCl ; г) MgSO_4 ;

6. Какие из следующих водных растворов являются изотоническими по отношению к плазме крови (растворы сравниваются при температуре 37 °С)?

- а) 0,15 М раствор KCl ;
б) 5 %-ный раствор $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
в) 0,85 %-ный раствор NaCl ;
г) 5 %-ный раствор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$;
д) 0,15 М раствор CaCl_2 .

7. Какие из следующих водных растворов при температуре 37 °С являются гипотоническими по отношению к физиологическому раствору:

- а) 0,15 М раствор CaCl_2 ;
б) 0,1 М раствор MgSO_4 ;
в) 0,15 М раствор $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
г) 0,3 М раствор KCl ;
д) 0,3 М раствор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Предложите правильные ответы на вопросы:

<p>8. Какие компоненты плазмы крови в значительной степени определяют распределение воды между сосудистым руслом и внесосудистым пространством?</p> <p>9. Какие компоненты вносят основной вклад в осмотическое давление внутриклеточной жидкости?</p> <p>10. Какие компоненты вносят основной вклад в поддержание осмоляльности плазмы крови?</p>	<p>а) катионы калия и сопряженные анионы;</p> <p>б) мочевины;</p> <p>в) белки;</p> <p>г) катионы натрия и сопряженные анионы;</p> <p>д) глюкоза.</p>
--	--

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте при температуре 65 °С давление пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 25,0 кПа.

Ответ: 24,8 кПа.

2. При температуре 25 °С осмотическое давление раствора, содержащего 2,8 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,70 кПа. Найдите относительную молекулярную массу растворенного вещества.

Ответ: 49 551.

3. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ и 350 г воды при температуре 293 К. (Плотность раствора считать равной 1 г/см³.)

Ответ: 311 кПа.

4. На сколько градусов повысится температура кипения раствора по сравнению с температурой кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

Ответ: на 0,26 °С.

5. Приблизительно при какой температуре будет замерзать водный раствор этилового спирта C_2H_5OH с массовой долей 20 %, если температура замерзания воды равна 0 °С?

Ответ: –10 °С.

6. Сколько граммов сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы:

а) понизить температуру замерзания раствора на 1 градус;

б) повысить температуру кипения раствора на 1 градус?

Ответ: 18,4 г; 65,8 г.

7. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в 0,1 М растворе равна 0,80. Чему равно осмотическое давление этого раствора при температуре 17 °С?

Ответ: $P_{\text{осм}} = 434$ кПа.

8. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, замерзает при температуре (–0,13 °С). Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли (в процентах), если температура замерзания воды равна 0 °С.

Ответ: 90 %.

9. В равных количествах воды растворено: в одном случае 0,5 моль сахарозы, в другом – 0,2 моль $CaCl_2$. Температуры замерзания обоих растворов одинаковы. Определите кажущуюся степень диссоциации $CaCl_2$ (в процентах).

Ответ: 75 %.

10. Смесь, содержащая 0,1 г ПАСК (противотуберкулезное средство – парааминосалициловая кислота) и 2 г камфоры плавится при температуре 165 °С. Найдите относительную молекулярную массу ПАСК, если температура плавления камфоры 178 °С, а ее криоскопическая постоянная равна $40 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.

Ответ: 154.

11. Температура замерзания кровяной сыворотки равна –0,56 °С. Рассчитайте моляльность солей в крови, условно считая все соли бинарными и полностью распадающимися на ионы по схеме: $KA \rightarrow K^+ + A^-$. Наличие в сыворотке неэлектролитов во внимание не принимать.

Ответ: 0,15 моль/кг.

Примеры решения задач

Задача 1. При температуре 0 °С осмотическое давление 0,05 М раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации соли.

Дано:
$t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$
$P_{\text{осм}} = 272,6\text{ кПа}$
$C = 0,05\text{ моль/л}$
$\alpha_{\text{каж}} - ?$

Решение

Для растворов электролитов $P_{\text{осм}} = iCRT$.

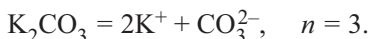
1. Рассчитывают изотонический коэффициент:

$$i = \frac{P_{\text{осм}}}{CRT} = \frac{272,6}{0,05 \cdot 8,31 \cdot 273} = 2,4.$$

2. Кажущуюся степень диссоциации рассчитывают по формуле

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

где n – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита:



Тогда
$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{2,4 - 1}{3 - 1} = 0,7.$$

Ответ: 0,7 или 70 %.

Задача 2. Сколько граммов глюкозы нужно растворить в 270 г воды для: **а)** снижения температуры замерзания на 1 градус; **б)** повышения температуры кипения на 1 градус?

Дано:
$m(\text{H}_2\text{O}) = 270\text{ г} = 0,27\text{ кг}$
$\Delta t_{\text{зам}} = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
$\Delta t_{\text{кип}} = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
$K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86\text{ кг} \times$ $\times \text{град/моль}$
$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52\text{ кг} \times$ $\times \text{град/моль}$
$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{ г/моль}$
а) $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - ?$
б) $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - ?$

Решение

а) $\Delta t_{\text{зам}} = C_m \cdot K(\text{H}_2\text{O})$, где C_m – моляльность, моль/кг; $K(\text{H}_2\text{O})$ – криоскопическая константа воды.

$$C_m = n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) / m(\text{H}_2\text{O});$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6).$$

Отсюда:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)},$$

тогда

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{K(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{1 \cdot 0,27 \cdot 180}{1,86} = 26,15 \text{ г};$$

б) $\Delta t_{\text{кип}} = E(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_m$, где $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем; $E(\text{H}_2\text{O})$ – эбулиоскопическая константа воды.

Отсюда

$$m'(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{E(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{1 \cdot 0,27 \cdot 180}{0,52} = 93,54 \text{ г}.$$

Ответ: 26,15 г; 93,54 г.

Задача 3. Раствор, содержащий 1,2 г аспирина $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{OSCH}_3$ в 20 г диоксана, замерзает при температуре 10,43 °С. Определите криоскопическую константу диоксана. Температура замерзания диоксана равна 12,0 °С.

Дано:

$m(\text{аспирина}) = 1,2 \text{ г}$
 $m(\text{диоксана}) = 20,0 \text{ г} =$
 $= 0,02 \text{ кг}$
 $t_{\text{зам}}(\text{раствора}) = 10,43 \text{ °С}$
 $t_{\text{зам}}(\text{диоксана}) = 12,0 \text{ °С}$
 $M(\text{аспирина}) = 180 \text{ г/моль}$

$K(\text{диоксана}) = ?$

Решение

Диоксан – растворитель, аспирин – растворенное вещество.

1. $\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}(\text{диоксана}) -$
 $- t_{\text{зам}}(\text{раствора}) = 12,00 -$
 $- 10,43 = 1,57 \text{ °С}.$

2. $\Delta t_{\text{зам}} = K(\text{диоксана}) \times$
 $\times m(\text{аспирина}) / m(\text{диоксана}) \times \times$
 $M(\text{аспирина}), \text{ где } K(\text{диоксана}) -$
 $\text{криоскопическая константа ди-}$
 $\text{оксана, кг} \cdot \text{град./моль}.$

Отсюда:

$$K(\text{диоксана}) = \Delta t_{\text{зам}} \cdot m(\text{диоксана}) \times$$

$$\times M(\text{аспирина}) / m(\text{аспирина}) = 1,57 \cdot 0,02 \cdot 180 / 1,2 =$$

$$= 4,7 \text{ кг} \cdot \text{град./моль}.$$

Ответ: $K(\text{диоксана}) = 4,7 \text{ кг} \cdot \text{град./моль}.$

Задача 4. В 1 мл раствора содержится 10^{18} молекул растворенного неэлектролита. Вычислите осмотическое давление раствора при температуре 298 К.

<p>Дано:</p> <p>$N = 10^{18}$ молекул</p> <p>$V(\text{раствора}) = 1 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ л}$</p> <p>$T = 298 \text{ К}$</p> <hr/> <p>$P_{\text{осм}} - ?$</p>	<p>Решение</p> <p>Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов рассчитывают по уравнению (22.1), для чего сначала находят количество вещества и его молярную концентрацию.</p>
--	--

$$1. n(\text{вещества}) = \frac{N}{N_A} = \frac{10^{18}}{6 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

$$2. C_M = \frac{n(\text{вещества})}{V(\text{раствора})} = \frac{1,66 \cdot 10^{-6}}{10^{-3}} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$3. P_{\text{осм}} = CRT = 1,66 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 298 = 4,12 \text{ кПа.}$$

Ответ: 4,12 кПа.

Задача 5. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно находиться в 0,5 л раствора глюкозы, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было равно осмотическому давлению раствора глицерина, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?

<p>Дано:</p> <p>$m(\text{глицерина}) = 9,2 \text{ г}$</p> <p>$V(\text{раствора глицерина}) = 1 \text{ л}$</p> <p>$V(\text{раствора глюкозы}) = 0,5 \text{ л}$</p> <p>$M(\text{глицерина}) = 92 \text{ г/моль}$</p> <p>$T_1 = T_2$</p> <p>$P_{\text{осм}_1} = P_{\text{осм}_2}$</p> <hr/> <p>$m(\text{глюкозы}) - ?$</p>	<p>Решение</p> <p>При вычислениях используют уравнение (22.1).</p>
---	---

Если при одной и той же температуре $P_{\text{осм}_1} = P_{\text{осм}_2}$, то $C_1 = C_2$, где $P_{\text{осм}_1}$ – осмотическое давление раствора глицерина; $P_{\text{осм}_2}$ – осмотическое давление раствора глюкозы; C_1 – молярная концентрация глицерина; C_2 – молярная концентрация глюкозы.

1. $C_1 = n(\text{глицерина}) / V(\text{р-ра глицерина}) = m(\text{глицерина}) / M(\text{глицерина}) \cdot V(\text{р-ра глицерина}) = 9,2/92 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л.}$

2. $C_2 = m(\text{глюкозы}) / M(\text{глюкозы}) \cdot V(\text{объем раствора глюкозы}) = C_1 = 0,1 \text{ моль/л.}$

3. $m(\text{глюкозы}) = C_2 \cdot M(\text{глюкозы}) \cdot V(\text{объем раствора глюкозы}) = 0,1 \cdot 180 \cdot 0,5 = 9 \text{ г.}$

Ответ: 9 г.

Задача 6. При температуре 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Дано:

$$T = 315 \text{ К}$$

$$P = 8,2 \text{ кПа}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 540 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 36 \text{ г}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$\Delta P - ?$$

Решение

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором рассчитывается по формуле

$$\Delta P = P_0 - P,$$

где P_0 – давление насыщенного пара над растворителем; P – давление насыщенного пара над раствором.

Вариант решения 1

Для растворов нелетучих неэлектролитов давление насыщенного пара над раствором равно давлению насыщенного пара над растворителем, умноженному на молярную долю растворителя:

$$P = P_0 \cdot \chi_{\text{р-ля}} = \frac{P_0 \cdot n_{\text{р-ля}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})}.$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{540}{18} = 30 \text{ моль};$$

$$n_{\text{в}} = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{36}{18} = 0,2 \text{ моль};$$

$$\chi_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{р-ля}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})} = \frac{30}{(30 + 0,2)} = 0,9934;$$

$$P = P_0 \cdot \chi_{\text{р-ля}} = 8,2 \cdot 0,9934 = 8,146 \text{ кПа};$$

$$\Delta P = P_0 - P = 8,2 - 8,146 = 0,054 \text{ кПа.}$$

Вариант решения 2

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над растворителем, умноженному на молярную долю растворенного вещества:

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi_{\text{в}} = \frac{P_0 \cdot n_{\text{в}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})}.$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{540}{18} = 30 \text{ моль};$$

$$n_{\text{в}} = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{36}{180} = 0,2 \text{ моль};$$

$$\chi_{\text{в}} = \frac{n_{\text{в}}}{(n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}})} = \frac{0,2}{30,2} = 0,006623;$$

$$\Delta P = P_0 \cdot \chi_{\text{в}} = 0,0066232 \cdot 8,2 = 0,054 \text{ кПа.}$$

Ответ: 0,054 кПа, или 54 Па.

ГЛАВА 23. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Постоянство концентрации ионов водорода является одной из существенных констант внутренней среды организма. Так, физиологические колебания рН крови и внеклеточной жидкости составляют 7,36–7,44. Сохранение постоянства рН внутренней среды организма имеет первостепенное значение для жизнедеятельности организма, так как ионы H^+ оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения, только в строго определенном интервале рН проявляется активность биологических ферментов и гормонов.

23.1. Теория растворов слабых электролитов

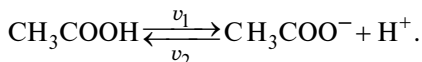
В 1887 г. С. Аррениус создал теорию электролитической диссоциации (ТЭД).

Основные положения. 1. Электролиты при растворении или расплавлении распадаются на ионы.

2. В растворе электролитов сольватированные (гидратированные) ионы движутся хаотически. При пропускании через раствор электрического тока катионы двигаются к катоду (–), а анионы – к аноду (+).

3. Диссоциация (ионизация) – процесс обратимый.

Слабые электролиты в растворах диссоциируют не полностью. Например,



Согласно закону действующих масс, скорость прямой реакции $v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}]$, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]$. В растворе устанавливается равновесие процессов диссоциации и ассоциации: $v_1 = v_2$, поэтому константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации (K_d):

$$K_{\text{х.р}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d.$$

Здесь в числителе дроби стоят равновесные концентрации ионов – продуктов диссоциации, а в знаменателе – равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Согласно ТЭД, основными характеристиками слабого электролита являются степень его диссоциации α и константа диссоциации (ионизации) K_d .

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, температуры, присутствия в растворе других ионов и от концентрации.

Константа диссоциации зависит только от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации. Поэтому для характеристики слабого электролита удобнее пользоваться константой диссоциации. *Чем больше K_d , тем лучше данный электролит распадается на ионы, тем сильнее электролит.*

Между K_d и α существует взаимосвязь. Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C , а степень его диссоциации в данном растворе через α , то концентрация каждого из ионов будет $C \cdot \alpha$, а концентрация

недиссоциированных молекул $C(1-\alpha)$. Тогда уравнение константы диссоциации принимает следующий вид:

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (23.1)$$

Это уравнение является математическим выражением *закона разведения Оствальда*.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала ($\alpha \ll 1$), уравнение закона Оствальда упрощается:

$$K_d \approx C\alpha^2, \quad (23.2)$$

или

$$\alpha \approx \sqrt{K_d / C}; \quad (23.3)$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_d \cdot V}, \quad (23.4)$$

где C – концентрация бинарного электролита, моль/л; $v = \frac{1}{C}$ – это разведение, л/моль.

Закон разведения Оствальда. Он формулируется следующим образом: «*При разведении (разбавлении) раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается*».

На практике для характеристики слабого электролита часто используют показатель константы диссоциации pK .

$$pK = -\lg K_d.$$

Чем больше pK , тем слабее электролит.

23.2. Теория растворов сильных электролитов

Это теория разработана в 1923 г. П. Дебаем и С. Хюккелем.

Основные положения. 1. Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциируют, т.е. степень диссоциации $\alpha = 1$ или 100 %. В растворах электролитов ионы взаимодействуют с полярными молекулами растворителя и образуются сольватные оболочки (гидратные оболочки, если растворитель – вода). Гидратные оболочки увеличивают размер ионов и поэтому уменьшается способность иона переносить электрический ток, участвовать в химических реакциях.

2. Ионы взаимодействуют друг с другом и вокруг каждого гидратированного иона возникает «ионная атмосфера» из гидратированных ионов противоположного знака, что тормозит действие каждого из них.

Возникновение гидратных оболочек и ионных атмосфер (рис. 23.1) позволяет говорить лишь о кажущейся степени диссоциации, так как она не соответствует действительной степени распада электролита на ионы. В связи с этим для растворов сильных электролитов вводится величина, называемая *активностью* (*активной концентрацией*). Под активностью электролита понимают условную эффективную концентрацию, в соответствии с которой электролит проявляет себя в химических реакциях, коллигативных свойствах растворов, при переносе электрических зарядов. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a = f_a \cdot C, \quad (23.5)$$

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

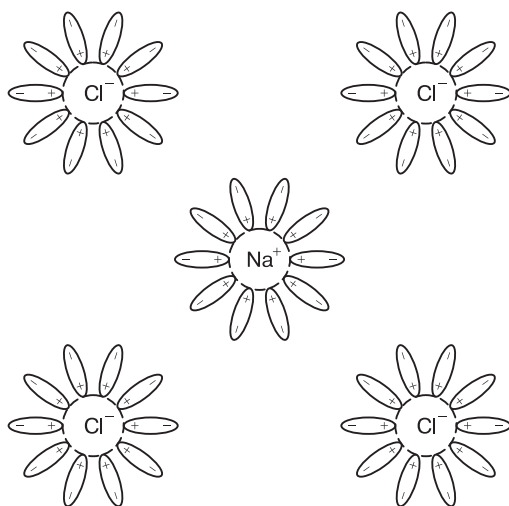


Рис. 23.1. Схема образования гидратных оболочек и ионных атмосфер в водном растворе NaCl

Коэффициент активности f_a характеризует отклонение некоторых свойств реального раствора сильного электролита с концентрацией C от свойств раствора при бесконечном разведении или идеального раствора, т.е. при отсутствии межионных взаимодействий. Например, если $f_a = 1$, то движение ионов в растворе свободное, взаимодействие ионов отсутствует и в этом случае $a = C$; если $f_a < 1$, то возникают электростатические взаимодействия между ионами.

Коэффициент активности f_a зависит от следующих факторов:

- заряда иона: чем больше заряд иона, тем меньше f_a ;
- радиуса гидратированного иона: чем меньше радиус иона, тем меньше f_a ;
- природы растворителя;
- температуры: с увеличением температуры f_a возрастает;
- концентрации растворов: чем больше концентрация, тем меньше f_a . При разбавлении $C \rightarrow 0$, $a \rightarrow C$, $f_a \rightarrow 1$.

Другой количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий является ионная сила раствора I :

$$I = 1/2 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots C_i z_i^2) \quad (23.6)$$

где C – концентрация данного иона в моль/кг; z – заряд каждого иона.

Между ионной силой раствора I и коэффициентом активности f_a существует взаимосвязь:

$$\lg f_a = -0,5 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (23.7)$$

где $z_+ \cdot z_-$ – заряды ионов в составе электролита. Чем больше ионная сила раствора и величина заряда ионов, тем меньше коэффициент активности.

Ионная сила плазмы крови человека близка к 0,15 моль/кг.

23.3. Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований

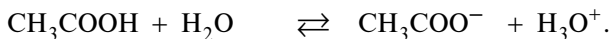
Протолитическая теория кислот и оснований была разработана в 1923 г. И. Бренстедом и Т. Лоури.

Основные положения. 1. *Кислоты* – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры прото-

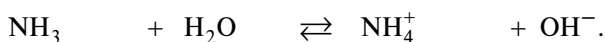
нов). *Основания* – это нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов).

2. Одно и тоже вещество может в одних условиях проявлять себя как кислота, а в других – как основание.

Кислота превращается в основание, которое называют *сопряженным* этой кислоте, основание превращается в *сопряженную* ему кислоту.

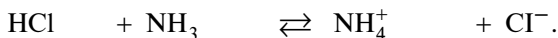


Кислота	Основание	Сопряженное основание	Сопряженная кислота
---------	-----------	--------------------------	------------------------



Основание	Кислота	Сопряженная кислота	Сопряженное основание
-----------	---------	------------------------	--------------------------

3. Протолитическая реакция – это перенос протона от кислоты к основанию. В любой протолитической реакции имеем две пары: кислоту и сопряженное ей основание; основание и сопряженную ему кислоту.



Кислота 1	Основание 2	Сопряженная кислота 2	Сопряженное основание 1
-----------	-------------	--------------------------	----------------------------

4. Протон в водных растворах существует в виде иона гидроксония H_3O^+ .

Классификация кислот. 1. Нейтральные кислоты: H_2O , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 и др.

2. Катионные кислоты: H_3O^+ , NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$.

3. Анионные кислоты: HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .

Классификация оснований. 1. Нейтральные основания: H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.

2. Анионные основания: Cl^- , CH_3COO^- , OH^- .

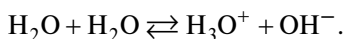
3. Катионные основания: продукты неполного протонирования оснований, например ион гидразиния $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_3^+$.

Классификация растворителей. Все неводные растворители классифицируют на основании их способности к взаимодействию с протонами. По этому признаку растворители делятся на апротонные и протолитические.

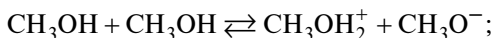
Молекулы *апротонных* растворителей не ионизированы и не способны отщеплять или присоединять протоны. Растворенные в апротонных растворителях кислоты или основания также не могут диссоциировать. Примером апротонных растворителей являются углеводороды и их галогенопроизводные: бензол, гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод.

Молекулы *протолитических* растворителей делятся на три группы:

- *амфипротные (амфотерные)* растворители. Их молекулы способны принимать и отдавать протоны. К ним относятся вода, метанол, этанол, фенолы. Диссоциация воды протекает по уравнению



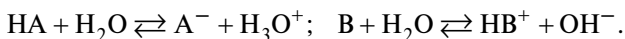
В данном процессе проявляются амфотерные свойства воды. Также диссоциирует метанол:



- *протогенные (кислые)* растворители. Молекулы этих растворителей легко отдают протоны, но мало склонны к их присоединению. Примером растворителей этого типа являются H_2SO_4 , HNO_3 , безводные карбоновые кислоты – уксусная, муравьиная, масляная;

- *протофильные (основные)* растворители легко присоединяют протоны. В таких растворителях диссоциация кислот усиливается. Примерами таких растворителей являются пиридин, гидразин.

Количественная оценка силы кислот и оснований. Для водных растворов кислот и оснований силу кислот (НА) и оснований (В) устанавливают относительно воды:



О силе кислот и оснований судят по значениям констант диссоциации $K_{\text{д(кислоты)}}$ и $K_{\text{д(основания)}}$:

$$K_{\text{д(кислоты)}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}; \quad K_{\text{д(основания)}} = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}.$$

Для водных растворов сильных кислот и оснований в выражения констант диссоциации входят не молярные концентрации, а соответствующие активности.

Чем больше значение $K_{\text{д(кислоты)}}$, тем сильнее кислота. Чем больше $K_{\text{д(основания)}}$, тем сильнее основание.

Обычно на практике приводят не величины $K_{\text{д(кислоты)}}$, $K_{\text{д(основания)}}$, а их логарифмы, взятые с обратным знаком, которые обозначаются $pK_{\text{(кислоты)}}$, $pK_{\text{(основания)}}$ соответственно: $pK_{\text{(кислоты)}} = -\lg K_{\text{д(кислоты)}}$, $pK_{\text{(основания)}} = -\lg K_{\text{д(основания)}}$.

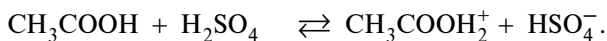
Чем больше $pK_{\text{(кислоты)}}$, тем слабее кислота; чем меньше $pK_{\text{(кислоты)}}$, тем сильнее кислота. Чем больше $pK_{\text{(основания)}}$, тем слабее основание; чем меньше $pK_{\text{(основания)}}$, тем сильнее основание.

Одно и то же вещество в зависимости от растворителя, в котором оно растворено, может быть отнесено к классу сильных или слабых электролитов. Так, некоторые вещества ведут себя как кислоты в среде одного растворителя, в другом – проявляют себя как основания.

Сила кислоты или основания зависит от сродства молекул растворенного вещества и растворителя к протону и от прочности связи водорода в их молекулах.

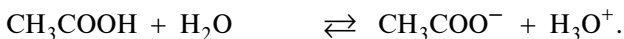
Для примера рассмотрим ионизацию *уксусной кислоты* в разных протолитических растворителях.

1. В протогенном растворителе (в безводной серной кислоте) CH_3COOH присоединяет протон растворителя, т.е. реагирует как основание:



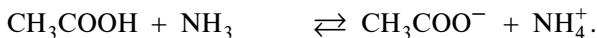
Основание 1 Кислота 2 Кислота 1 Основание 2

2. В амфипротном растворителе (в воде) CH_3COOH частично ионизирует, т.е. реагирует как слабая кислота:



Кислота 1 Основание 2 Основание 1 Кислота 2

3. Растворение CH_3COOH в протофильном растворителе (в жидком аммиаке) приводит к полной ионизации уксусной кислоты, т.е. CH_3COOH будет проявлять свойства сильной кислоты:



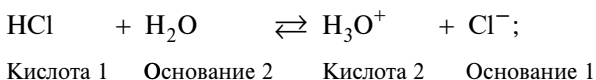
Кислота 1 Основание 2 Основание 1 Кислота 2

Таким образом, ионизация кислоты или основания представляет собой протолитическую реакцию с растворителем. Поэтому кислотность растворенного вещества значительно

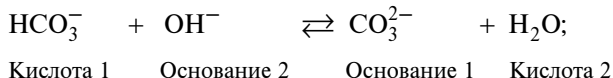
увеличивается в протофильном (сильноосновном) растворителе. Чем сильнее основные свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые кислоты. Все кислоты становятся одинаково сильными в основных (протофильных) растворителях. Например, в среде жидкого аммиака слабая уксусная кислота становится столь же сильной, как азотная кислота в водном растворе. Равным образом в протогенных (кислых) растворителях наблюдается сильное влияние растворителя на основания. Чем сильнее кислотные свойства растворителя, тем сильнее его влияние на слабые основания. Все основания становятся одинаково сильными в кислых (протогенных) растворителях. Даже уксусная кислота, характеризующаяся кислыми свойствами в водном растворе, проявляет основные свойства в среде безводной серной кислоты.

Типы протолитических реакций. Протолитические реакции сопровождаются переносом протона:

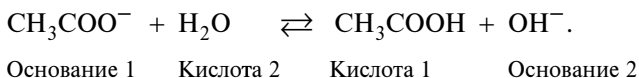
- реакция ионизации:



- реакция нейтрализации:

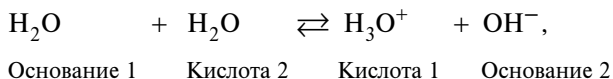


- реакция гидролиза:



23.4. Ионное произведение воды и водородный показатель

Вода – очень слабый электролит и диссоциирует незначительно. Диссоциация H_2O – это протолитическая реакция:



или упрощенно: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Константа диссоциации воды при 298 К, определенная методом электрической проводимости, равна

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Вода присутствует в большом избытке, ее концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ может считаться постоянной и составляет 55,6 моль/л ($1000 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 55,6 \text{ моль}$). Объединяем две постоянные величины $K_d(\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ в одну, получаем:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}.$$

Величину $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называют *ионным произведением воды*. Эта величина постоянная при данной температуре. С ростом температуры ионное произведение воды увеличивается.

Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$, то это нейтральная среда. Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, т.е. $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, то раствор имеет кислую среду. Если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, т.е. $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, то раствор имеет щелочную среду.

Водородный показатель. На практике использование концентрации водородных ионов $[\text{H}^+]$ для характеристики среды не очень удобно. Поэтому для этой цели используют отрицательный десятичный логарифм активности (концентрации) ионов водорода, называемый *водородным показателем pH среды*:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \text{ или } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Аналогично гидроксильный показатель $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$, или

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

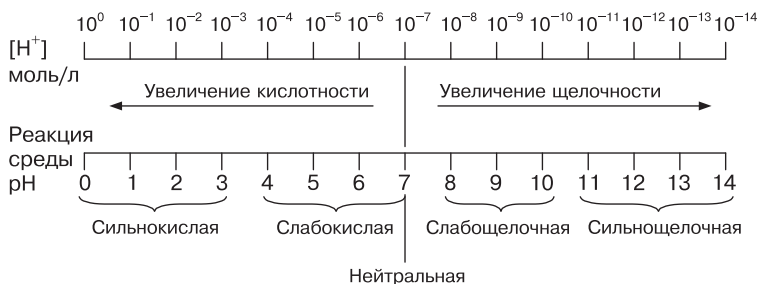
Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ моль/л}$ (кислая среда), то $\text{pH} = 2$, а когда $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ моль/л}$ (щелочная среда), то $\text{pH} = 9$. В нейтральной среде $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}$ и $\text{pH} = 7$. Из этих примеров следует, что:

- если $\text{pH} = 7$, то это нейтральная среда;
- $\text{pH} < 7$ – кислая среда;
- $\text{pH} > 7$ – щелочная среда.

Логарифмируя выражение $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ и проведя математические преобразования, получаем:

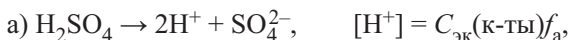
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (23.8)$$

Зависимость между концентрацией $[H^+]$, величиной pH и средой раствора можно представить в виде схемы:



Расчет pH растворов сильных и слабых электролитов.

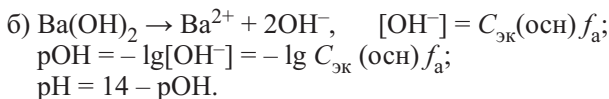
1. Для растворов сильных кислот и оснований:



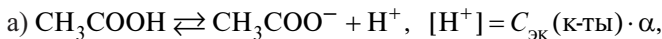
где $C_{\text{ЭК}}$ – молярная концентрация эквивалента; f_a – коэффициент активности;

для разбавленных растворов $f_a \approx 1$.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{\text{ЭК}}(\text{к-ты})f_a; \quad (23.9)$$



2. Для растворов слабых кислот и оснований:



где $C_{\text{ЭК}}(\text{к-ты}) \cdot \alpha$ – количество продиссоциированных молекул слабой кислоты

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{\text{ЭК}}(\text{к-ты}) \cdot \alpha; \quad (23.10)$$



где $C_{\text{ЭК}}(\text{осн}) \cdot \alpha$ – количество продиссоциированных молекул слабого основания.

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{\text{ЭК}}(\text{осн}) \cdot \alpha; \quad (23.11)$$

$$pH = 14 - pOH.$$

Роль ионов водорода в биологических процессах. Биологические жидкости содержат сильные и слабые кислоты: HCl , H_2CO_3 , пировиноградную, молочную кислоты и др.

Различают три вида кислотности в биологических жидкостях:

- *общую кислотность* – это общая концентрация сильных и слабых кислот. Общую кислотность обычно определяют методом кислотно-основного титрования;

- *активную кислотность*, равную активности (концентрации) свободных ионов водорода в растворе. Мерой активной кислотности служит значение pH раствора;

- *потенциальную кислотность*, равную концентрации непродиссоциированных молекул слабых кислот, рассчитываемую по разности значений общей и активной кислотностей.

Любая биологическая жидкость в норме имеет определенное значение активной кислотности, т.е. pH (табл. 23.1).

Таблица 23.1. Интервал значений pH важнейших биологических жидкостей

Желудочный сок	0,9–2,0
Моча	5,0–8,0
Слюна	5,6–7,9
Плазма крови	7,36–7,44
Слезная жидкость	7,6–7,8
Сок поджелудочной железы	8,6–9,0

Целый ряд патологических процессов, протекающих в организме, может приводить к изменению pH некоторых биологических жидкостей. Поэтому определение pH биологических жидкостей (желудочного сока, мочи и др.) используется при диагностике и контроле за эффективностью терапии.

Определение реакции среды и знание концентрации ионов H^+ в биожидкостях часто является необходимым в биохимических исследованиях (исследование активности ферментов).

Определение водородного показателя. Колориметрическое определение pH основано на изменении цвета кислотно-основных индикаторов, окраска которых зависит от pH среды. Индикаторы могут быть одноцветными, имеющими окраску только в щелочной среде, а в кислой среде – бесцветными (фенолфталеин, нитрофенолы), и двухцветными, имеющими различную окраску в кислой и щелочной средах (метилоранж, феноловый красный и др.) (табл. 23.2).

Таблица 23.2. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pT _{инд}	Интервал перехода окраски		
		Окраска I	ΔpH	Окраска II
Метиловый оранжевый	3,7	Красная	3,1–4,4	Желтая
Метиловый красный	5,7	Красная	4,2–6,3	Желтая
Лакмус	7,0	Красная	5,0–8,0	Синяя
Фенолфталеин	9,2	Бесцветная	8,2–10,0	Малиновая

Каждый индикатор характеризуется показателем титрования и интервалом (зоной) перехода окраски.

Показатель титрования pT – это значение pH в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора.

Интервалом перехода окраски индикатора называется интервал значений pH (ΔpH), в пределах которого происходит различимое глазом изменение окраски индикатора. Граница интервала перехода приблизительно равна $pT_{инд} \pm 1$. При определении pH раствора можно использовать только тот индикатор, в интервал перехода окраски которого входит pH исследуемого раствора.

Обычно вначале определяют приблизительное значение pH с помощью универсального индикатора. *Универсальный индикатор* – это смесь нескольких индикаторов с различными, но примыкающими друг к другу интервалами перехода окраски, охватывающими шкалу pH от 1 до 14, причем эта смесь индикаторов имеет определенную окраску при тех или иных значениях pH. *Универсальная индикаторная бумага* – это фильтровальная бумага, пропитанная универсальным индикатором. К ней прилагается цветная шкала со значениями pH для каждой окраски. Точность определения не превышает 0,5 ед. pH. По приблизительному значению pH подбирают индикатор для более точного определения.

Потенциометрическое (ионометрическое) определение pH основано на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванической цепи, составленной из индикаторного полуэлемента (электрода определения), потенциал которого зависит от pH среды (стеклянный, водородный, хингидронный) и электрода сравнения (хлорсеребряного, каломельного), имеющего постоянный потенциал. Измерительная шкала иономера (pH-метра) градуирована как в милливольтгах, так и в единицах pH. Точность определения до 0,01 ед. pH. Можно использовать для определения pH мутных и окрашенных жидкостей.

Основные вопросы темы

1. Теория растворов слабых электролитов. Основные характеристики слабого электролита: α , K_d , pK .
2. Теория растворов сильных электролитов. Основные характеристики сильного электролита: α , f_a , I .
3. Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований.
4. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH.
5. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот и оснований.
6. Определение водородного показателя.
7. Роль ионов водорода в биологических процессах.

23.5. Экспериментальная работа

Работа 1. Определение активной кислотности биологических жидкостей.

Цель работы: научиться определять активную кислотность жидкостей колориметрическим и потенциометрическим методами.

Реактивы и приборы: исследуемые растворы 1 и 2; два стаканчика вместимостью 50 мл; стеклянная палочка; универсальная индикаторная бумага; иономер универсальный ЭВ-74 или иономер лабораторный И-176; дистиллированная вода; фильтровальная бумага.

Ход работы

Задание 1. Определение pH растворов 1 и 2 с помощью универсального индикатора.

Чистую стеклянную палочку опускают в исследуемый раствор и касаются ею полоски индикатора. Сравнивают окраску влажного участка индикаторной бумаги с колориметрической шкалой pH. Определяют pH исследуемого раствора и записывают его значение в таблицу результатов опыта. После определения pH раствора 1 стеклянную палочку моют, протирают куском фильтровальной бумаги и определяют pH раствора 2. Полученные результаты определения записывают в таблицу.

Задание 2. Определение pH растворов 1 и 2 с помощью иономера.

Перед началом работы знакомятся с инструкцией к прибору. Исследуемый раствор наливают в чистый стаканчик, опускают электроды в раствор на 1,5 см. Дальнейший порядок вы-

полнения работы описан в «Инструкции по эксплуатации иономера». Перед определением pH второго раствора электроды осторожно промывают дистиллированной водой и капли воды с электродов убирают фильтровальной бумагой. Полученные результаты записывают в таблицу и рассчитывают активную кислотность растворов по формуле $[H^+] = 10^{-pH}$.

Раствор	pH по универсальному индикатору	pH по иономеру	$[H^+]$, моль/л
1			
2			

Делают вывод о характере среды в исследуемых растворах.
Сравнивают $[H^+]$ в обоих растворах.
Сравнивают точность обоих методов.

Тестовый самоконтроль

1. Как изменится константа диссоциации уксусной кислоты при разбавлении раствора в 4 раза?

- а) увеличится в 2 раза; в) не изменится;
б) уменьшится в 2 раза; г) уменьшится в 4 раза.

2. По значениям pK кислот при 25 °С определите, в 0,1 М растворе какой из них концентрация H^+ -ионов наименьшая?

- а) муравьиная, pK = 3,75;
б) уксусная, pK = 4,75;
в) щавелевоуксусная, pK = 2,6;
г) молочная, pK = 3,9.

3. Выберите правильные утверждения. Степень диссоциации слабого основания в растворе:

- а) зависит от природы слабого основания и растворителя;
б) уменьшится при увеличении температуры;
в) уменьшится при увеличении концентрации основания;
г) увеличится при добавлении в раствор гидроксида натрия.

4. Как изменится степень диссоциации пропионовой кислоты при разбавлении раствора в 4 раза?

- а) увеличится в 2 раза; в) уменьшится в 2 раза;
б) не изменится; г) увеличится в 4 раза.

5. Какие из утверждений, характеризующих ионную силу раствора, верны?

а) ионная сила – мера межйонных электростатических взаимодействий в растворах электролитов;

б) при увеличении ионной силы раствора величина коэффициента активности ионов в растворе увеличится;

в) в 0,1 М растворе NaCl ионная сила меньше, чем в 0,1 М растворе MgSO₄;

г) ионная сила физиологического раствора равна 0,15 моль/кг.

6. Выберите правильные утверждения. Коэффициент активности ионов в растворе:

а) показывает меру отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора;

б) зависит от ионной силы раствора;

в) тем меньше, чем больше заряд иона;

г) тем больше, чем больше концентрация электролита в растворе.

7. Коэффициент активности ионов в растворе HCl уменьшится при:

а) добавлении NaCl;

б) разбавлении раствора;

в) понижении температуры;

г) повышении температуры.

8. С точки зрения протолитической теории кислот и оснований определите, в какой реакции вода выступает в роли основания?

а) $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;

б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;

в) $\text{RNH}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons [\text{RNH}_3]^+ + \text{OH}^-$;

г) $\text{PO}_4^{3-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$.

9. В 10 л раствора содержится 3,7 г Ca(OH)₂. Чему равен pH этого раствора (здесь и в последующих расчетных тестах считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру – равной 298 К):

а) 1; б) 2; в) 12; г) 13.

10. 100 мл 0,01 М раствора NaOH разбавили водой до 10 л. Чему равен pH полученного раствора?

а) 10; б) 13; в) 1; г) 4.

11. На титрование 5 мл раствора H_2SO_4 израсходовали 4,10 мл 0,1020 М раствора NaOH. Чему равен pH раствора кислоты?

- а) 1,38; б) 2,0; в) 2,08; г) 1,08.

12. Активная кислотность желудочного сока равна 0,04 моль/л. Чему равен pH этой жидкости?

- а) 1,4; б) 1,8; в) 2,6; г) 4,0.

13. pOH сока поджелудочной железы равен 5,4. Чему равна активная кислотность (моль/л) этой жидкости?

- а) $2,51 \cdot 10^{-9}$; б) $10^{8,6}$; в) $4,0 \cdot 10^{-6}$; г) 5,4.

14. В каких пределах изменяется pH сока поджелудочной железы в организме здорового человека?

- а) 5,0–8,0; б) 0,9–2,0; в) 8,6–9,0; г) 7,36–7,44.

15. По значению pH биологической жидкости можно определить:

- а) активную кислотность;
б) потенциальную кислотность;
в) общую кислотность;
г) концентрацию H^+ -ионов.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте pH и pOH раствора серной кислоты, если в 1 л раствора содержится 0,049 г H_2SO_4 .

Ответ: pH = 3, pOH = 11.

2. Рассчитайте pH 0,001 М раствора уксусной кислоты, если степень диссоциации ее равна 0,0134.

Ответ: pH = 4,89.

3. Как изменится pH среды при добавлении 30 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия к 300 мл воды?

Ответ: увеличится на 5,26 ед. pH.

4. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови больше, чем в спинномозговой жидкости? (pH крови = 7,36, pH спинномозговой жидкости = 7,53).

Ответ: приблизительно в 1,5 раза.

Примечание: при решении задач считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру – равной 298 К.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте $[H^+]$ и pH раствора 0,003 М HCl при температуре 298 К.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$C(HCl) = 0,003 \text{ моль/л}$ <hr/> <p>pH – ? $[H^+] - ?$</p>	<p>Соляная кислота – сильный электролит, который в водном растворе практически полностью диссоциирует на ионы. Так как концентрация HCl мала, то коэффициент активности f_a равен приблизительно 1, а активность a равна концентрации. Тогда, активность ионов водорода</p> <p>$a(H^+ \text{ или } [H^+]) \text{ равна } [H^+] = C_H(HCl).$</p>

1. Определяем $[H^+]$: $[H^+] = C_H(HCl) = 0,003$;

($C_M(HCl) = C_H(HCl)$).

2. Определяем pH: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,003 = 2,52$.

Ответ: $[H^+] = 0,003 \text{ моль/л}$; $pH = 2,52$.

Задача 2. Рассчитайте pH 0,01 М раствора NH_4OH при температуре 298 К, если степень диссоциации гидроксида аммония равна 0,042.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$C(NH_4OH) = 0,01 \text{ моль/л}$ $\alpha = 0,042$ <hr/> <p>pH – ?</p>	<p>$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.</p>

1. В разбавленном растворе слабого электролита активность гидроксид-ионов равна

$$[OH^-] = C_H \cdot \alpha = 0,01 \cdot 0,042 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C_H(NH_4OH) = C_M(NH_4OH).$$

2. $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,38$.

3. $pH = 14 - pOH = 14 - 3,38 = 10,62$.

Ответ: $pH = 10,62$.

Задача 3. Рассчитайте степень диссоциации молочной кислоты, $[H^+]$ и pH 0,1 М раствора молочной кислоты при температуре 298 К, если константа диссоциации молочной кислоты (K_d) равна $1,38 \cdot 10^{-4}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$C_M(\text{кислоты}) = 0,1 \text{ моль/л}$ $K_d(\text{кислоты}) = 1,38 \cdot 10^{-4}$ <hr/> $\alpha - ? [H^+] - ? \text{ pH} - ?$	Молочная кислота является слабой одноосновной кислотой и диссоциирует по схеме $CH_3CH(OH)COOH \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons CH_3CH(OH)COO^- + H^+.$

1. Определяем степень диссоциации.

Для разбавленных растворов слабых бинарных электролитов применима следующая формула:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

(Упрощенное выражение закона разбавления Оствальда.)

$$\text{Тогда, } \alpha = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{1,38 \cdot 10^{-4}} = 3,7 \cdot 10^{-2} = 0,037.$$

2. Определяем $[H^+]$: $[H^+] = C_M \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,031 = 0,0037 \text{ моль/л}$;
 $C(CH_3CH(OH)COOH) = C_M(CH_3CH(OH)COOH).$

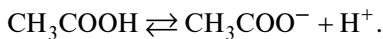
3. Определяем pH: $\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 0,0037 = 2,43.$

Ответ: $\alpha = 0,037$; $[H^+] = 0,0037 \text{ моль/л}$; $\text{pH} = 2,43.$

Задача 4. Рассчитайте степень диссоциации и концентрацию уксусной кислоты, а также концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты, pH которого равен 2,87. Константа диссоциации уксусной кислоты при температуре 298 К равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$\text{pH} = 2,87$ $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$ <hr/> $[H^+] - ? C - ? \alpha - ?$	1. Определяем $[H^+]$: $[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,87} = 1,35 \cdot 10^{-3}.$

2. Определяем C_M . Уксусная кислота диссоциирует по схеме



Константа диссоциации выражается отношением

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, а $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ в разбавленном растворе слабого бинарного электролита можно принять равной C . Тогда $K_{\text{д}} = [\text{H}^+]^2 / C_{\text{м}}$.

$$\text{Отсюда } C_{\text{м}} = \frac{[\text{H}^+]^2 (1,35 \cdot 10^{-3})^2}{K_{\text{д}} 1,75 \cdot 10^{-5}} = 0,104.$$

3. Определяем α . Для разбавленных растворов слабых бинарных электролитов применима формула

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{м}}}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,104}} = 0,013.$$

$$\text{Ответ: } [\text{H}^+] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;} \\ C_{\text{м}} = 0,104 \text{ моль/л; } \alpha = 0,013.$$

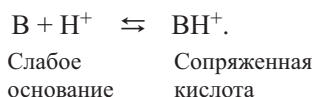
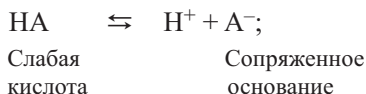
ГЛАВА 24. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И СИСТЕМЫ

В процессе жизнедеятельности в организм поступают извне, а также образуются в результате метаболизма продукты, имеющие как кислый, так и основной характер, однако в норме они не изменяют рН внутренней среды благодаря защитным механизмам, регулирующим кислотно-основное равновесие. Различают физиологические и физико-химические механизмы регуляции кислотно-основного равновесия в организме.

В основе физиологических механизмов регуляции кислотно-основного равновесия лежат процессы метаболизма, дыхания и мочевыделения, которые изучаются в курсах биохимии, нормальной физиологии, патологической физиологии. В основе физико-химических механизмов лежит поддержание постоянства рН внутренней среды буферными системами организма, которые представлены буферными системами крови, клеток и внеклеточных пространств тканей.

Буферные растворы – это растворы, величина pH которых мало изменяется при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении.

С точки зрения протолитической теории, простейший буферный раствор состоит из слабой кислоты и сопряженного ей основания или слабого основания и его сопряженной кислоты. В этом случае буферное действие растворов характеризуется наличием кислотно-основного равновесия:



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

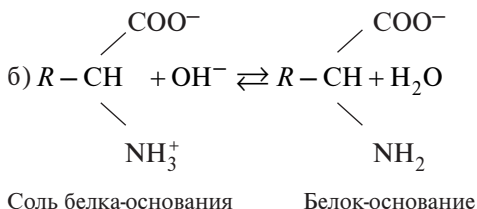
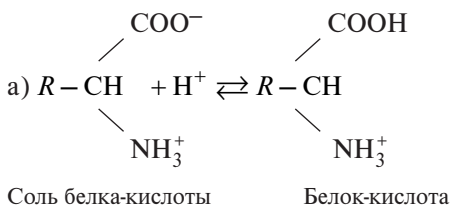
24.1. Классификация буферных систем

Кислотные буферные системы. Состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты. Например, ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, гидрокарбонатная буферная система $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

Основные. Состоят из слабого основания и его соли. Например, аммиачная буферная система $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Солевые. Состоят из кислой и средней соли или двух кислых солей. Например, карбонатная буферная система $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, фосфатная буферная система $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$.

Аминокислотные и белковые. При добавлении кислоты или щелочи часть белка (аминокислоты) переходит из изоэлектрического состояния (состояние, при котором суммарный заряд белка или аминокислоты равен нулю) в форму «белок – кислота» или соответственно в форму «белок – основание». Образуется смесь двух форм белка: а) слабая «белок – кислота» + соль этой слабой кислоты; б) слабое «белок – основание» + соль этого слабого основания:

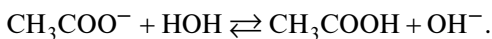


где R – макромолекулярный остаток белка.

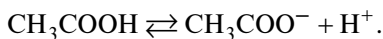
24.2. Расчет pH буферных систем

Для расчета pH в буферном растворе на примере ацетатного буфера рассмотрим процессы, в нем протекающие, и их влияние друг на друга.

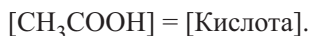
Ацетат натрия практически полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:



Уксусная кислота, также входящая в буфер, диссоциирует лишь в незначительной степени:



Слабая диссоциация CH_3COOH еще более подавляется в присутствии CH_3COONa , поэтому концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты принимаем практически равной ее начальной концентрации:



С другой стороны, гидролиз соли также подавлен наличием в растворе кислоты. Поэтому можно считать, что концентра-

ция ацетат-ионов в буферной смеси практически равна исходной концентрации соли без учета концентрации ацетат-ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Соль}].$$

Согласно закону действующих масс, равновесие между продуктами диссоциации уксусной кислоты и недиссоциированными молекулами подчиняется уравнению

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Подставив общую концентрацию кислоты и соли в уравнение константы диссоциации, получим: $[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \frac{[\text{Кислота}]}{[\text{Соль}]}$,

отсюда для кислотных буферных систем

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кислоты}} + \lg \frac{[\text{Соль}]}{[\text{Кислота}]}. \quad (24.1)$$

Это уравнение называют **уравнением Гендерсона – Гассельбаха**.

После аналогичного вывода для основных буферных систем:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{основания}} + \lg \frac{[\text{Соль}]}{[\text{Кислота}]}; \quad (24.2)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{основания}} - \lg \frac{[\text{Соль}]}{[\text{Кислота}]}, \quad (24.3)$$

где $\text{p}K_{\text{кислоты}}$, $\text{p}K_{\text{основания}}$ – отрицательный десятичный логарифм константы электролитической диссоциации слабой кислоты, слабого основания соответственно; $[\text{Соль}]$ – концентрация соли, $[\text{Кислота}]$ – концентрация кислоты; $[\text{Основание}]$ – концентрация основания.

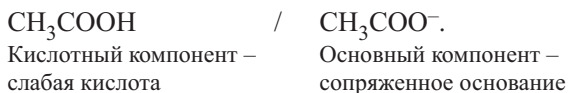
Из этих уравнений видно, что *pH кислотной (основной) буферной системы зависит от природы слабого электролита ($\text{p}K_{\text{кислоты}}$, $\text{p}K_{\text{основания}}$) и от соотношения концентраций соли и кислоты (основания).*

Следует отметить, что буферные системы эффективно поддерживают pH в диапазоне: $\text{p}K_{\text{кислоты}} \pm 1$ для кислотных систем; $14 - (\text{p}K_{\text{основания}} \pm 1)$ для основных систем.

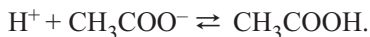
24.3. Механизм действия буферных систем

Разбавление. При разбавлении водой происходит уменьшение концентрации обоих компонентов в буферной системе в одинаковой степени, поэтому величина их соотношения не изменится; $pK_{\text{кислоты}}$ и $pK_{\text{основания}}$ являются постоянными при данной температуре и не зависят от разбавления. Действительно, одновременное понижение концентраций кислоты и соли в ацетатной буферной системе от 0,1 М до 0,001 М при разбавлении водой изменяет рН буферного раствора с 4,63 до 4,73 (это ничтожное изменение рН при разбавлении буферного раствора в 100 раз обусловлено некоторым изменением коэффициента активности соли). Следовательно, *разбавление в конечном итоге мало изменяет рН буферных систем.*

Добавление кислот и оснований. При добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований рН буферных систем изменяется незначительно. Например, рассмотрим ацетатный буфер:



При добавлении к ацетатному буферу небольшого количества HCl, происходит взаимодействие ионов H^+ с основным компонентом буферного раствора:

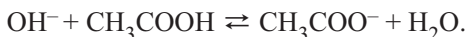


Степень диссоциации CH_3COOH мала и концентрация $[\text{H}^+]$ практически не меняется; рН буферного раствора уменьшится, но незначительно.

Таким образом, если к ацетатному буферу добавить X моль/л HCl, то уравнение для расчета рН буферной системы принимает вид

$$\text{pH} = pK_{\text{кислоты}} + \lg \frac{[\text{Соль}] - X}{[\text{Кислота}] + X}.$$

При добавлении небольшого количества NaOH, OH^- -ионы нейтрализуются кислотным компонентом буферного раствора:



В результате этого добавленное сильное основание заменяется эквивалентным количеством слабого сопряженного основания CH_3COO^- , которое в меньшей степени влияет на реакцию среды; рН буферного раствора увеличивается, но незначительно.

Таким образом, если к ацетатному буферу добавить Y моль/л NaOH , то уравнение для расчета рН буферной системы принимает вид

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кислоты}} + \lg \frac{[\text{Соль}] + Y}{[\text{Кислота}] - Y}.$$

24.4. Буферная емкость

Способность буферного раствора сохранять значение рН при добавлении сильной кислоты или щелочи приблизительно на постоянном уровне характеризует буферная емкость.

Буферная емкость (В) – это число моль эквивалента сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить его рН на единицу.

Буферная емкость системы определяется по отношению к добавляемому кислоте ($V_{\text{кисл}}$) или основанию (щелочи) ($V_{\text{осн}}$) и рассчитывается по формулам:

$$V_{\text{кисл}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р})}; \quad (24.4)$$

$$V_{\text{осн}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р})}, \quad (24.5)$$

где $C_{\text{H}}(\text{HA})$, $C_{\text{H}}(\text{B})$ – молярные концентрации эквивалента соответственно кислоты и щелочи; $V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ – объемы добавленных растворов кислоты или щелочи, л.; pH_0 , pH – значения рН буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи; $|\text{pH} - \text{pH}_0|$ – разность рН по модулю; $V(\text{б.р.})$ – объем исходного буферного раствора, л.

Буферная емкость по отношению к кислоте $V_{\text{кисл}}$ определяется концентрацией (количеством эквивалентов) компонента с основными свойствами; буферная емкость по отношению к основанию $V_{\text{осн}}$ определяется концентрацией (количеством эквивалентов) компонента с кислотными свойствами в буферном растворе.

Максимальная буферная емкость при добавлении сильных кислот и оснований достигается при соотношении компонентов буферного раствора, равном единице, когда $\text{pH} = \text{pK}$, при этом $V_{\text{осн}} = V_{\text{кисл}}$ (рис. 24.1).

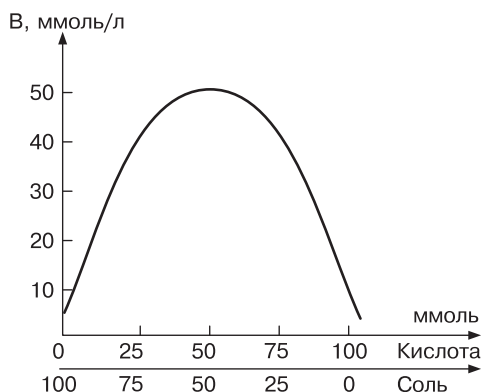


Рис. 24.1. Изменение буферной емкости в зависимости от величины отношения соль/кислота

Поэтому, применение любой буферной смеси ограничено определенной областью pH (областью буферирования), а именно:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} \pm 1 \text{ для кислотных систем,}$$

или

$$\text{pH} = 14 - (\text{pK}_{\text{основания}} \pm 1) \text{ для основных систем.}$$

Буферная емкость зависит не только от отношения концентраций компонентов буферного раствора, но и от общей концентрации буферной смеси.

Пусть, например, даны два буферных раствора, один из которых содержит по 100, а другой – по 10 ммоль уксусной кислоты и ацетата натрия. Сравним, как изменяются их pH при добавлении к 1 л каждого раствора 5 ммоль соляной кислоты.

Добавляемая кислота вступит в реакцию с ацетатом натрия, и это отношение в первом растворе станет равным 0,9, а во втором 0,33. В итоге у первого раствора отношение соль/кислота и, следовательно, величина pH изменились меньше. Отсюда видно, что первый буферный раствор обладает большей буферной емкостью.

Таким образом, *буферная емкость в основном зависит от соотношения концентраций компонентов и их абсолютных концентраций, а следовательно, от разбавления.*

24.5. Буферные системы организма

Главным источником ионов водорода в организме является углекислый газ, образующийся в результате метаболизма (обмена веществ) – приблизительно 15 000 ммоль/сут.

Гидратация углекислого газа приводит к образованию угольной кислоты:



В меньшей степени количество ионов H^+ (30–80 ммоль/сут) обусловлено поступлением в организм, а также образованием в нем таких кислот, как серная (в результате обмена серосодержащих аминокислот), фосфорная (при метаболизме фосфорсодержащих соединений), органические кислоты, образующиеся при неполном окислении липидов и углеводов.

Организм освобождается от кислот благодаря процессам дыхания и мочевыделения, т.е. в организме существует взаимосвязь между метаболическими процессами и газообменом. В оценке кислотно-основного состояния организма важно не только определение значения рН, но и характеристика механизмов, обеспечивающих регуляцию этого параметра.

Если бы в организме не было немедленных буферных механизмов и респираторной (дыхательной) компенсации, то тогда даже обычные, ежедневные нагрузки кислотами сопровождалась бы значительными колебаниями величины рН.

Постоянство рН жидких сред организма поддерживается в живых организмах буферными системами. Главными из них являются гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Действие всех буферных систем в организме взаимосвязано, что обеспечивает биологическим жидкостям постоянное значение рН. В организме человека и животных буферные системы находятся в крови (плазме и эритроцитах), в клетках и межклеточных пространствах других тканей.

Буферные системы крови представлены буферными системами плазмы крови и буферными системами эритроцитов. *Буферные системы плазмы – гидрокарбонатная, белковая и фос-*

фатная, роль последней незначительна. На их долю приходится около 44 % буферной емкости крови. Буферные системы эритроцитов – гемоглобиновая, гидрокарбонатная, система органических фосфатов (фосфатная). На их долю приходится приблизительно 56 % буферной емкости крови (табл. 24.1.).

Таблица 24.1. Буферная емкость отдельных буферов крови

Буферная система	Относительная буферная емкость, %
Гемоглобин и оксигемоглобин	35
Органические фосфаты	3
Неорганические фосфаты	2
Белки плазмы	7
Гидрокарбонат плазмы	35
Гидрокарбонат эритроцитов	18

Наиболее важным буфером организма является гидрокарбонатная буферная система, обеспечивающая около 55 % буферной емкости крови. Более того, эта система занимает центральное положение среди всех других важных механизмов гомеостаза ионов водорода, включая гемоглобиновую буферную систему (обеспечивает 35 % буферной емкости крови), а также секрецию ионов водорода в почках. Непосредственно измерить очень низкую концентрацию угольной кислоты в крови практически невозможно. При равновесии с растворенным CO_2 в уравнение (24.1) вместо $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ вводят $[\text{CO}_2]$. Уравнение Гендерсона – Гассельбаха (24.1) принимает следующий вид:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}, \quad (24.6)$$

где $\text{pK} = -\lg K_{\text{д1}} (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1.$

Практически в крови измеряют парциальное давление углекислого газа CO_2 . Концентрацию растворенного в плазме CO_2 рассчитывают, умножая P_{CO_2} на константу растворимости CO_2 . Если P_{CO_2} выражено в килопаскалях, то константа равна 0,23, если в миллиметрах ртутного столба – 0,03. Поэтому, если P_{CO_2} выражено в килопаскалях, уравнение приобретает следующую форму:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[P_{\text{CO}_2} \cdot 0,23]}. \quad (24.7)$$

Парциальное давление CO_2 в плазме крови в норме составляет около 5,3 кПа (40 мм рт. ст.), что соответствует концентрации CO_2 приблизительно 1,2 ммоль/л. Поддержание постоянства этого уровня зависит от равновесия между высвобождением CO_2 в результате реакций обмена веществ и его потерями из организма через альвеолы.

В клетках почечных канальцев и в эритроцитах часть CO_2 , задержанная легкими, используется для образования гидрокарбонат-ионов. Почки играют ведущую роль в поддержании постоянства концентрации бикарбонатов в циркулирующей крови. Эритроциты осуществляют тонкую регуляцию бикарбонатов в плазме крови.

При P_{CO_2} плазмы крови 5,3 кПа эти две ткани поддерживают в норме постоянную внеклеточную концентрацию гидрокарбонат-ионов 24 ммоль/л. Соотношение во внеклеточной жидкости $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$ (обе величины в миллимолях на литр) составляет 20 : 1. По уравнению Гендерсона – Гассельбаха данное соотношение соответствует величине рН плазмы крови, равной 7,4:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{24}{1,2} = 6,1 + \lg 20 = 6,1 + 1,3 = 7,4. \quad (24.8)$$

Таким образом, активная реакция плазмы артериальной крови у здоровых людей соответствует $\text{pH} = 7,40$.

Снижение соотношения $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] < 20$ является причиной *ацидоза*. Ацидоз может быть обусловлен повышенным образованием ионов водорода H^+ или усиленным выделением из организма гидрокарбонатов.

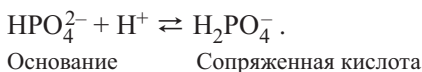
Повышение соотношения $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] > 20$ приводит к *алкалозу*.

Так как в плазме крови основную роль в связывании ионов H^+ играет гидрокарбонат-анион, его концентрация в плазме обуславливает резервную щелочность крови.

Фосфатная буферная система содержится как в крови, так и в клеточной жидкости других тканей, особенно в почках. В клетках она представлена KH_2PO_4 и K_2HPO_4 . В плазме крови и межклеточном пространстве – NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Основную роль в механизме действия этой системы играет ион H_2PO_4^- :

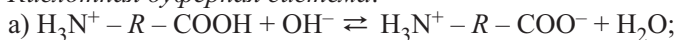


Увеличение концентрации H^+ приводит к сдвигу реакции влево, т.е. к образованию кислоты:



Белковые буферные системы являются амфолитными, так как они способны присоединять или отщеплять протоны вследствие присутствия в белках групп с кислотными свойствами ($-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_3^+$) и основными свойствами ($-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_2$). Механизм действия такой буферной системы можно представить следующим образом.

Кислотная буферная система:



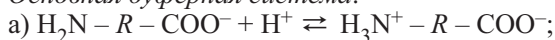
Белок-кислота



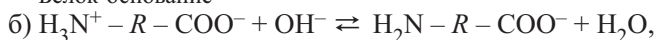
Соль белка-кислоты

(сопряженное основание)

Основная буферная система:



Белок-основание



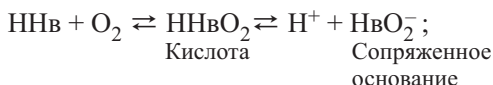
Соль белка-основания

(сопряженная кислота)

где R – макромолекулярный остаток белка.

Роль белков плазмы крови в гомеостазе ионов водорода весьма мала.

Гемоглобиновая буферная система находится только в эритроцитах. Механизм ее действия связан с присоединением и отдачей кислорода. В связи с этим гемоглобин Hb имеет окисленную HHbO_2 и восстановленную HHb формы.

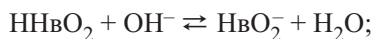


Кислота

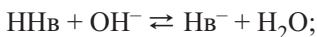
Сопряженное
основание

Механизм действия основан на реакциях:

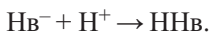




Кислота



Кислота



Основание

Из представленных выше схематических реакций видно, что добавление сильной кислоты или сильной щелочи вызывает защитную реакцию буферной системы по сохранению постоянного значения pH среды, что объясняется связыванием добавляемых H^+ и OH^- и образованием малодиссоциирующих электролитов.

Гемоглобиновая буферная система в организме эффективно функционирует только в сочетании с гидрокарбонатной системой. Поскольку аэробные процессы обмена веществ в эритроцитах почти не происходят, они вырабатывают относительно мало CO_2 . Из плазмы крови в соответствии с концентрационным градиентом CO_2 диффундирует в эритроциты, где фермент карбоангидраза катализирует CO_2 взаимодействие с водой, приводящее к образованию угольной кислоты. По мере диссоциации H_2CO_3 освобождающиеся ионы H^+ в основном взаимодействуют с гемоглобином как буферной системой. В эритроцитах увеличивается концентрация гидрокарбонат-ионов, которые диффундируют во внеклеточную жидкость в соответствии с концентрационным градиентом (рис. 24.2).

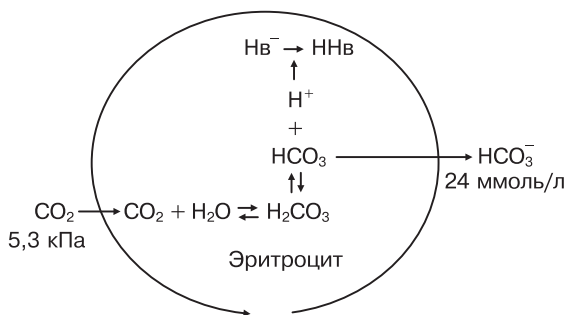


Рис. 24.2. Образование гидрокарбонатов в эритроцитах

Таким образом, большая часть CO_2 , поступившего в кровь, появляется в плазме совсем не в виде кислоты, а как гидрокарбонат-ионы. Именно присутствие в эритроцитах гемоглобиновой буферной системы и карбоангидразы способствует образованию в них гидрокарбонатов.

Действие всех буферных систем организма взаимосвязано. Поступившие извне или образовавшиеся в процессе обмена веществ H^+ ионы связываются в слабо диссоциирующие соединения, поэтому в жидкостях организма содержится значительно меньше свободных ионов H^+ , чем туда поступает.

Однако при заболеваниях органов системы дыхания, кровообращения, печени, почек, при отравлениях, голодании, ожоговой болезни, неукротимой рвоте, изнуряющих поносах и так далее может иметь место нарушение кислотно-основного равновесия. Оно сопровождается либо увеличением концентрации ионов водорода в жидкостях организма, и такое состояние получило название *ацидоза*, либо уменьшением концентрации ионов водорода (*алкалоз*).

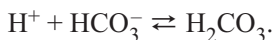
Схема защиты против ацидоза:



Ацидоз встречается чаще, так как в организме при распаде многих веществ образуются кислоты. Как указывалось выше, буферные системы крови и почки стабилизируют рН крови и тем самым всей внутренней среды организма.

Разберем более подробно механизм защиты против ацидоза.

Появившийся ион водорода при ацидозе нейтрализуется гидрокарбонат-ионом буферной системы крови с образованием слабо диссоциирующей угольной кислоты:



Избыточное количество последней расщепляется до H_2O и CO_2 :



Удаляется
через легкие

Удаление CO_2 через легкие означает замещение ионов водорода молекулами воды за счет гидрокарбонат-ионов. Это истощает буферную систему, однако в почках вырабатывается новое количество гидрокарбонат-ионов.

Основные вопросы темы

1. Буферные системы, их классификация.
2. Расчет pH кислотных и основных буферных растворов.
3. Механизм действия буферных систем.
4. Буферная емкость.
5. Основные буферные системы организма. Ацидоз. Алкалоз.
6. Гидрокарбонатная буферная система, механизм действия.
7. Гемоглобиновая буферная система, механизм действия.
8. Фосфатная буферная система, механизм действия.
9. Белковая буферная система, механизм действия.

24.6. Экспериментальные работы

Работа 1. Приготовление буферных растворов и исследование механизма буферного действия.

Цель работы: научиться готовить буферные растворы; рассчитывать pH; изучить механизм буферного действия при добавлении воды или небольшого количества кислоты.

Реактивы и оборудование: пробирки, конические колбы на 100 мл, мерные пипетки на 10 и 2 мл; растворы: уксусной кислоты ($C = 0,1$ моль/л); ацетата натрия ($C = 0,1$ моль/л); соляной кислоты ($C = 0,1$ моль/л); индикаторы: универсальный индикатор, фенолфталеин, метилоранж.

Ход работы

Задание 1. Приготовить растворы по прилагаемой схеме, рассчитать pH по уравнению

$$\text{pH} = \text{pK}_d (\text{кислоты}) + \lg \frac{[\text{Соль}]}{[\text{Кислота}]}$$

и определить опытным путем. Полученные данные занести в таблицу.

Номер раствора	1	2	3
Объем миллилитров 0,1 М раствора CH_3COOH	9	5	1
Объем миллилитров 0,1 М раствора CH_3COONa	1	5	9
pH вычисленный			
pH экспериментальный			

Определение pH раствора опытным путем. Полоску универсальной индикаторной бумаги помещают на листок фильтровальной бумаги. Приготовленный в пробирке раствор тщательно перемешивают и наносят с помощью чистой стеклянной палочки на полоску индикаторной бумаги, сравнивают окраску со шкалой pH. Значение pH записывают в таблицу.

Задание 2. Проверить буферное действие растворов.

Влияние разбавления. В две пробирки наливают по 2 мл буферного раствора 2, затем в первую добавляют 2 мл, а во вторую – 4 мл воды. Растворы перемешивают и определяют pH с помощью универсального индикатора. Результаты записывают в таблицу.

	Исходный раствор 2	2 мл раствора 2 + + 2 мл воды	2 мл раствора 2 + + 4 мл воды
pH			

Влияние добавления кислоты. Наливают в одну пробирку 2 мл буферного раствора 3, а в другую – 2 мл воды и определяют pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Затем добавляют в обе пробирки по 2 капли 0,1 М раствора HCl, тщательно перемешивают и снова определяют pH. Результаты записывают в таблицу.

Система	Исходное значение pH	pH после добавления 2 капель 0,1 М HCl
Буферный раствор 3 H ₂ O		

В выводах объясняют причины наблюдаемых изменений или их отсутствие в проведенных опытах.

Работа 2. Определение буферной емкости.

Цель работы: определить буферную емкость двух ацетатных буферных растворов по отношению к щелочи.

Реактивы и оборудование: иономер универсальный ЭВ-74 или иономер лабораторный И-176; стаканчики на 50 мл, мерные пипетки, бюретки, фильтровальная бумага, стеклянные палочки; растворы: уксусной кислоты ($C = 0,1$ моль/л); ацетата натрия ($C = 0,1$ моль/л); гидроксида натрия ($C = 0,1$ моль/л).

Ход работы

В один из стаканчиков наливают 6 мл раствора CH_3COOH и 14 мл раствора CH_3COONa и перемешивают полученный раствор стеклянной палочкой. Измеряют исходное значение pH с помощью иономера. Порядок выполнения работы описан в «Инструкции по эксплуатации иономера». (Перед каждым определением pH электроды осторожно промывают дистиллированной водой и капли воды с электродов убирают фильтровальной бумагой.) Из бюретки в стаканчик добавляют 2 мл 0,1 М раствора NaOH, перемешивают и измеряют pH.

Во второй стаканчик наливают 14 мл раствора CH_3COOH и 6 мл раствора CH_3COONa , перемешивают и измеряют значение pH. Из бюретки добавляют 2 мл раствора NaOH, перемешивают и опять измеряют pH. Результаты всех измерений записывают в таблицу. Буферную емкость рассчитывают по формуле (24.5.).

Соотношение соль/ кислота	Исходное значение pH_0	Значение pH после добавления NaOH	ΔpH	V , мл, объем добавленной щелочи	B , моль/л · ед. pH
14/6				2	
6/14				2	

По результатам работы делают выводы, от каких факторов зависят pH буферного раствора и буферная емкость.

Тестовый самоконтроль

Подберите пары водных растворов веществ, при сливании которых будут образовываться буферные системы (обратите внимание на продукты реакций).

1. 200 мл 0,2 М раствора NH_4OH .
2. 100 мл 0,3 М раствора NaH_2PO_4 .
 - а) 200 мл 0,3 М раствора NH_4Cl ;
 - б) 100 мл 0,3 М раствора HCl ;
 - в) 100 мл 0,3 М раствора NaOH ;
 - г) 200 мл 0,2 М раствора K_2HPO_4 ;
 - д) 200 мл 0,1 М раствора NaOH .

3. Какие факторы влияют на величину pH буферной смеси?

- а) добавление $C_6H_{12}O_6$;
- б) константа диссоциации кислоты (основания);
- в) температура;
- г) соотношение концентраций компонентов.

4. Какие факторы влияют на величину буферной емкости?

- а) соотношение концентраций компонентов;
- б) добавление $C_6H_{12}O_6$;
- в) концентрация компонентов;
- г) разбавление.

5. Соотношение концентраций компонентов $[Na_2HPO_4]/[NaH_2PO_4]$ в фосфатном буферном растворе равно 2 : 1.

Выберите правильные утверждения для данного раствора:

- а) при добавлении к буферному раствору небольшого количества NaOH pH раствора незначительно увеличится;
- б) при разбавлении раствора в 100 раз его pH увеличится на 2 ед. pH;
- в) буферный раствор имеет максимальную буферную емкость;
- г) при разбавлении буферная емкость раствора уменьшится.

6. Даны два аммонийных буферных раствора: в первом – концентрации обоих компонентов равны 1 моль/л; во втором – концентрации обоих компонентов равны 0,1 моль/л. Выберите правильные утверждения для этих растворов:

- а) pH первого раствора на 1 ед. pH больше pH второго раствора;
- б) первый раствор более эффективно поддерживает постоянство pH среды по сравнению со вторым;
- в) буферная емкость первого раствора больше буферной емкости второго раствора;
- г) концентрация ионов водорода в первом растворе приблизительно равна концентрации ионов водорода во втором растворе.

7. Чему равен pH буферного раствора, в 10 л которого содержится 0,1 моль CH_3COOH и 0,5 моль CH_3COOK , если $pK(CH_3COOH) = 4,75$ (здесь и в последующих расчетных тестах считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 K)?

- а) 5,45; б) 4,75; в) 3,75; г) 4,05.

8. К 1 л буферного раствора, содержащего по 0,1 моль $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl , добавили 0,01 моль NaOH . Чему равен pH раствора после добавления щелочи ($\text{pK}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,75$)?
а) 9,56; б) 4,66; в) 9,34; г) 4,84.

9. Аммонийный буферный раствор с концентрацией каждого компонента 0,1 моль/л имеет pH 9,25. Чему равна буферная емкость (моль/л · ед. pH) для данного раствора, если при добавлении к 100 мл его 10 мл 1 М раствора NaOH pH буфера стал равен 9,33?
а) 0,125; б) 1,25; в) 1250; г) 0,0107.

10. Какие буферные растворы способны эффективно поддерживать постоянство pH среды для раствора, pH которого равен 4:
а) ацетатный буферный, $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$;
б) аммонийный буферный, $\text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$;
в) фосфатный буферный, $\text{pK}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$;
г) формиатный буферный, $\text{pK}(\text{HCOOH}) = 3,75$.

11. Какие буферные системы поддерживают постоянство pH крови человека?

12. Какая из буферных систем вносит основной вклад в величину буферной емкости эритроцитов?

- а) фосфатная;
- б) гидрокарбонатная;
- в) ацетатная;
- г) белковая;
- д) гемоглобиновая и оксигемоглобиновая.

Какую характеристику плазмы крови определяет концентрация?

13. Электролитов и неэлектролитов (суммарное количество растворенных частиц).

- а) ионная сила;
- б) общая кислотность;
- в) осмотическое давление;
- г) резервная щелочность;
- д) онкотическое давление.

14. Электролитов.

15. HCO_3^- -ионов.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего в 1 л 18,4 г муравьиной кислоты и 68 г формиата натрия, если

$pK(\text{HCOOH}) = 3,75$. Как изменится pH при разбавлении раствора в 50 раз?

Ответ: pH = 4,15. Практически не изменится.

2. Рассчитайте pH ацетатной буферной смеси, приготовленной из 100 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 200 мл 0,2 М раствора CH_3COONa , если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH этого буферного раствора при добавлении к нему 30 мл 0,2 М раствора NaOH?

Ответ: pH = 5,36; pH увеличится на 0,46 единиц.

3. Рассчитайте pH раствора муравьиной кислоты, наполовину нейтрализованной щелочью ($pK(\text{HCOOH}) = 3,75$).

Ответ: pH = 3,75.

4. К 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 надо добавить 36 мл 0,05 М раствора HCl. Рассчитайте буферную емкость крови по кислоте (моль/л · ед. pH).

Ответ: 0,05 моль /л · ед. pH.

Примечание: при решении задач считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К.

Примеры решения задач

Задача 1. К 2 л 0,1 М раствора CH_3COOH прибавили 49,2 г CH_3COONa . Рассчитайте pH полученного буферного раствора ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Дано:

$V(\text{раствора}) = 2 \text{ л}$
 $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$
 $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 49,2 \text{ г}$
 $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Решение

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$;
 $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$.
 1. Рассчитывают концентрацию ацетата натрия в растворе:
 $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = m(\text{CH}_3\text{COONa}) / M(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V = 49,2 / 82 \times$
 $\times 2 = 0,3$.

2. Рассчитывают pH ацетатного буферного раствора:

$$\text{pH} = -\lg K_d + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,3}{0,1} =$$

$$= 4,75 + 0,48 = 5,23.$$

Ответ: pH = 5,23.

Задача 2. Чему равен pH буферного раствора, содержащего в 1 л по 0,1 моль NH_4OH и NH_4Cl ($\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$)? Как изменится pH при разбавлении раствора водой в 10 раз?

Дано:
 $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1$ моль/л
 $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л
 $V(\text{раствора}) = 1$ л
 $\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$

$\text{pH}_1 - ?$ $\text{pH}_2 - ?$

Решение

1. Рассчитывают pH_1 исходного раствора:

$$\text{pH}_1 = 14 - \text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) - \lg \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} =$$

$$= 14 - 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25.$$

2. Рассчитывают pH_2 раствора после разбавления. При разбавлении раствора в 10 раз концентрации соли и основания уменьшаются также в 10 раз:

$$\text{pH}_2 = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,25.$$

Ответ: $\text{pH}_1 = 9,25$; $\text{pH}_2 \approx 9,25$.

Примечание: в действительности величина pH при разбавлении несколько меняется (в нашем случае возрастает приблизительно на 0,07 единицы, что зависит от изменения коэффициентов активности ионов в связи с уменьшением ионной силы раствора при разбавлении).

Задача 3. Чтобы изменить pH на единицу, к 10 мл ацетатного буферного раствора потребовалось добавить 0,52 мл 1 М раствора NaOH . Найти буферную емкость по щелочи (моль/л · ед. pH) данного буферного раствора.

Дано:

$\Delta \text{pH} = 1$
 $V(\text{б.р}) = 10$ мл = 0,01 л
 $C(\text{NaOH}) = 1$ моль/л
 $V(\text{щелочи}) = 0,52$ мл =
 $= 0,52 \cdot 10^{-3}$ л

$V_{\text{осн}} - ?$

Решение

Буферную емкость по щелочи можно определить по формуле

$$V_{\text{осн}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{б.р})} =$$

$$= \frac{1 \cdot 0,52 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 0,01} = 0,052 \text{ моль/л} \cdot \text{ед. pH};$$

$$(C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = C_{\text{M}}(\text{NaOH})).$$

Ответ: 0,052 моль/л · ед. pH.

Задача 4. К 16 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 прибавили 40 мл 0,04 М раствора NaH_2PO_4 . Определите:

а) pH полученного буферного раствора ($K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$);

б) как изменится pH этого раствора при добавлении к нему 6 мл 0,1 М раствора HCl ;

в) можно ли приготовить фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 8,5$?

Дано:

$C_{\text{м}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,1$ моль/л
 $V(\text{раствора } \text{Na}_2\text{HPO}_4) = 16$ мл

$C_{\text{м}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,04$ моль/л
 $V(\text{раствора } \text{NaH}_2\text{PO}_4) = 40$ мл

$C_{\text{м}}(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л
 $V(\text{раствора } \text{HCl}) = 6$ мл
 $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$

а) pH – ? **б)** ΔpH – ?

Решение

а) рассчитывают pH фосфатного буферного раствора. В фосфатном буферном растворе роль кислоты выполняет ион H_2PO_4^- , диссоциирующий по схеме $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$.

Так как константа диссоциации этого процесса мала, можно считать, что концентрация H_2PO_4^- равна концентрации NaH_2PO_4 , а концентрация HPO_4^{2-} равна концентрации Na_2HPO_4 . Тогда $\text{pH} = -\lg K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$.

Необходимо учесть, что при смешивании двух растворов исходные концентрации компонентов изменяются. Новые концентрации можно рассчитать по формуле $C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{кон}} \cdot V_{\text{кон}}$. Тогда новая концентрация NaH_2PO_4 будет равна

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = \frac{C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх}} \cdot V(\text{раствора } \text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V(\text{буферного раствора})}.$$

Конечная концентрация Na_2HPO_4 :

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = \frac{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх}} \cdot V(\text{раствора } \text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{буферного раствора})}.$$

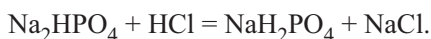
$$C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх}} \cdot V(\text{раствора NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = \\ = 0,040 \cdot 0,04 = 0,0016;$$

$$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх}} \cdot V(\text{раствора Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \\ = 0,016 \cdot 0,1 = 0,0016.$$

$$\text{Тогда } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V(\text{буферного раствора})}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot V(\text{буферного раствора})} = \\ = \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}.$$

$$\text{Отсюда } \text{pH} = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 7,21 + \lg \frac{0,0016}{0,0016} = \\ = 7,21 + \lg 1 = 7,21;$$

б) рассчитывают изменение pH при добавлении к буферному раствору раствора HCl. При добавлении 6 мл 0,1 М раствора HCl (что составляет 0,0006 моль), добавленная кислота прореагирует с 0,0006 моль Na_2HPO_4 с образованием 0,0006 моль NaH_2PO_4 :



Тогда количество Na_2HPO_4 уменьшится на 0,0006 моль:

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,0016 - 0,0006 = 0,0010,$$

а количество NaH_2PO_4 увеличится на 0,0006 моль:

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,0016 + 0,0006 = 0,0022.$$

$$\text{Отсюда } \text{pH} = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 7,21 + \lg \frac{0,0010}{0,0022} = \\ = 6,86.$$

$$\Delta \text{pH} = 7,21 - 6,86 = 0,35;$$

в) приготовить фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 8,5$ невозможно, так как зона эффективного действия буферной системы определяется соотношением $\Delta \text{pH} = \text{pK} \pm 1$. Для фосфатного буферного раствора $\text{pK} = 7,21$, и зона эффективного буферного действия лежит в интервале $\text{pH} 6,21 - 8,21$.

Ответ: а) $\text{pH} = 7,21$; б) уменьшится на 0,35 ед. pH; в) невозможно.

ГЛАВА 25. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

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

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

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

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

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

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

25.1. Термодинамическая K_s^0 и концентрационная K_s константы растворимости малорастворимого электролита

Гетерогенные равновесия возникают в гетерогенных системах, т.е. системах, состоящих из нескольких фаз, разделенных реальными физическими границами раздела фаз.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из малорастворимого осадка сильного электролита и насыщенного раствора над ним, между которыми устанавливается динамическое химическое равновесие. При контакте осадка (например, BaSO_4) с водой в системе протекают процессы: 1) растворения – полярные молекулы воды переводят часть ионов из кристаллической решетки BaSO_4 в жидкую фазу; 2) осаждения – под влиянием электростатического поля кристаллической решетки BaSO_4 часть ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} переходят из жидкой фазы в твердую, достраивая кристаллическую решетку соли.

С течением времени скорость растворения станет равной скорости осаждения и установится динамическое равновесие между кристаллическим осадком малорастворимой соли BaSO_4 и его водным раствором, содержащим ионы $\text{Ba}^{2+}(\text{p})$ и $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$:



Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, состоящей из BaSO_4 , называют *насыщенным* относительно сульфата бария. Такой раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему.

Охарактеризуем этот равновесный процесс количественно константой равновесия, применив к данной системе закон действующих масс. Так как BaSO_4 является малорастворимым сильным электролитом (над осадком BaSO_4 молекул нет, а только ионы) в законе действующих масс используем кажущуюся концентрацию (активность) $a = f_a \cdot C$.

$$K_{\text{хим.рав}} = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}(\text{p})} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{p})}}{a_{\text{BaSO}_4(\text{к})}}. \quad (25.2)$$

Знаменатель этой дроби – активность кристаллического BaSO_4 – является постоянной величиной, равной по определению единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют *термодинамической константой растворимости* и обозначают K_s^0 :

$$K_s^0 = a_{(\text{Ba}^{2+})} \cdot a_{(\text{SO}_4^{2-})}. \quad (25.3)$$

Эту величину часто называют *произведением растворимости* и обозначают ПР (это устаревшее обозначение).

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение равновесных активностей его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Раствор, находящийся в равновесии с осадком BaSO_4 , является насыщенным, но сильно разбавленным. В разбавленных растворах сильных электролитов коэффициент активности $f_a \rightarrow 1$, и $a \rightarrow C$. В таком случае активности ионов можно заменить их молярными концентрациями и термодинамическая константа растворимости K_s^0 перейдет в концентрационную константу растворимости K_s .

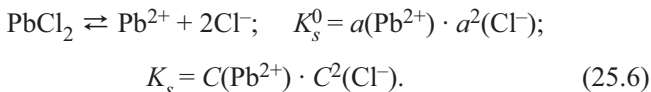
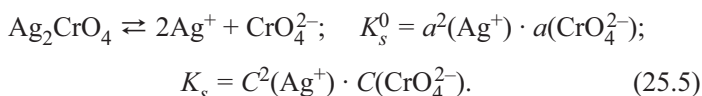
Уравнение (25.3) будет иметь следующий вид:

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}), \quad (25.4)$$

где C – равновесные концентрации катионов и анионов, моль/л, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита.

Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражения K_s^0 и K_s входят активности (концентрации) ионов в соответствующих степенях.

Примеры:



Для упрощенных расчетов пользуются концентрационными константами растворимости K_s , принимая $f_a = 1$.

Различные соотношения между величиной K_s^0 и произведением активностей ионов малорастворимого сильного электролита в растворе характеризуют насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Для электролита A_mB_n можно записать следующие соотношения:

Раствор	Соотношения
Насыщенный	$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) = K_s^0.$
Ненасыщенный	$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) < K_s^0.$
Пересыщенный	$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) > K_s^0.$

Пользуясь уравнениями (25.3–25.6), можно рассчитать равновесную концентрацию ионов в насыщенном растворе мало-растворимого сильного электролита.

25.2. Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости

Количественно растворимость различных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества): S моль/л. Растворимость часто также выражают в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя или в граммах растворенного вещества на 1 л раствора.

Растворимость твердых веществ зависит от природы растворенного вещества, растворителя, температуры и т.д.

Связь между величиной K_s^0 и растворимостью зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый сильный электролит в растворе. Рассмотрим несколько примеров расчета молярной растворимости малорастворимого сильного электролита по величине его K_s^0 , при условии $K_s^0 = K_s$:

а) бинарный электролит:



$$K_s(\text{AgCl}) = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

В состоянии равновесия в соответствии с условием реакции

$$C(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-) = S(\text{AgCl}).$$

Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{AgCl}) = S^2(\text{AgCl}),$$

$$\text{следовательно, } S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

б) трехионный электролит:



$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4);$$

$$C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Выразим величину K_s соли через значения ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2S)^2 \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4),$$

следовательно,
$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} =$$

$$= 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В общем виде зависимость между K_s и S малорастворимого сильного электролита типа A_mB_n выражается следующим уравнением:

$$S(A_mB_n) = m^{+n} \sqrt[m^m \cdot n^n]{K_s(A_mB_n)}. \quad (25.7)$$

Сравнивая величину K_s^0 однотипных (1 моль разных малорастворимых сильных электролитов образует при растворении одинаковое число моль ионов) электролитов, можно качественно оценить растворимость осадков.

Осадок	K_s^0 (25 °C)	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Из приведенных галогенидов серебра наименее растворим AgJ, наиболее – AgCl.
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	
AgJ	$8,3 \cdot 10^{-17}$	

25.3. Условия образования и растворения осадка

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если произведение концентраций ионов, образующих малорастворимый сильный

электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше K_s^0 , то произойдет образование твердой фазы, т.е. осадка.

Таким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов малорастворимого сильного электролита над величиной K_s^0 .

Последовательность осаждения двух и более малорастворимых сильных электролитов определяется не величиной K_s , а равновесными концентрациями ионов над осадком, которые вычисляют из K_s . В первую очередь образуется осадок того малорастворимого сильного электролита, для которого концентрация одноименного иона будет меньше.

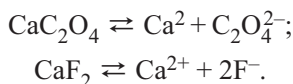
В качестве примера рассмотрим последовательность осаждения фторида и оксалата кальция.

$$K_s^0(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11};$$

$$K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9}.$$

Если брать за основу K_s^0 , то в первую очередь должен образоваться осадок CaF_2 , так как $K_s^0(\text{CaF}_2) < K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)$.

Проверим это, рассчитав концентрацию ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе:



При растворении каждого моль CaC_2O_4 в раствор переходит 1 моль ионов Ca^{2+} и 1 моль ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = S^2,$$

где S – растворимость соли в моль/л:

$$a\text{Ca}^{2+} = S = \sqrt{K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При растворении 1 моль CaF_2 в раствор переходит 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моль ионов F^- :

$$K_s^0(\text{CaF}_2) = a\text{Ca}^{2+} \cdot a^2\text{F}^- = S \cdot (2S)^2 = 4S^3;$$

$$a\text{Ca}^{2+} = S = \sqrt[3]{\frac{K_s^0(\text{CaF}_2)}{4}} = 0,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Для CaC_2O_4 в его насыщенном растворе активность ионов Ca^{2+} меньше, чем для CaF_2 . Поэтому в первую очередь образуется осадок CaC_2O_4 .

Процесс образования осадка можно разделить на три основные стадии: возникновение зародышей кристаллизации; рост кристаллов из зародышей; агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка. Стадии протекают с разной скоростью. Это обстоятельство объясняет тот факт, почему при достижении условия $a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) > K_s^0$ не всегда сразу же образуется осадок A_mB_n : последняя стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток.

Условием растворения осадка является неравенство:

$$a^m(A^{n+}) \cdot a^n(B^{m-}) < K_s^0,$$

т.е. растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение активностей его ионов меньше K_s^0 .

Растворение осадка или сдвиг равновесия вправо может быть осуществлен с помощью любого метода уменьшения концентрации свободных ионов A^{n+} или B^{m-} : связыванием этих ионов в другой менее растворимый осадок; связыванием ионов металла в комплекс; связыванием аниона в малодиссоциированную кислоту; окислением или восстановлением катиона или аниона.

25.4. Однотипные конкурирующие равновесия

В реальных системах редко приходится сталкиваться со случаями, когда имеет место только одно гетерогенное равновесие. Присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. В общем случае катион M^+ может образовывать два малорастворимых электролита с анионами A^- и B^- : MA и MB . При $K_s^0(MA) = K_s^0(MB)$ и равных исходных концентрациях A^- и B^- будет происходить одновременное образование MA и MB в равных количествах.

При $K_s^0(MA) > K_s^0(MB)$ и сопоставимых концентрациях анионов происходит преимущественное образование MB . Отсюда следует, что чем меньше K_s^0 , тем раньше (т.е. при меньшей

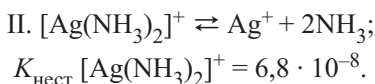
25.5. Конкурирующие равновесия разных типов

Параллельно с гетерогенными равновесиями в реальных системах могут иметь место:

- равновесие с образованием комплексных соединений (связывание ионов металла малорастворимого сильного электролита в комплекс);
- кислотно-основное равновесие (связывание аниона малорастворимого сильного электролита в малодиссоциированную кислоту);
- окислительно-восстановительное равновесие (окисление или восстановление ионов малорастворимого сильного электролита).

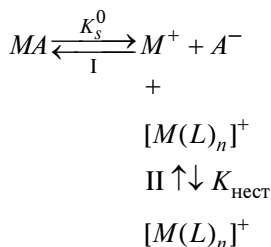
Влияние равновесия с образованием комплексного соединения на гетерогенное равновесие. Присутствие веществ, способных образовывать с ионами, входящими в состав осадка, прочные комплексные соединения, значительно изменяет условия образования осадка. Чем прочнее образуется комплексное соединение (чем меньше константа нестойкости), тем больше будет сдвинуто равновесие в сторону образования комплекса, т.е. растворения осадка.

В качестве примера рассмотрим систему из двух разнотипных равновесий:



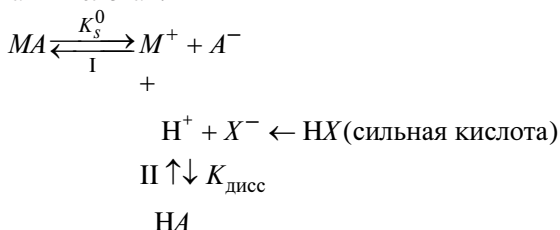
Расчеты, выходящие за рамки настоящего пособия, указывают на то, что активность ионов серебра Ag^+ над осадком в гетерогенной системе I гораздо больше, чем активность ионов серебра Ag^+ в растворе, обусловленная диссоциацией комплексного иона (гомогенная система II). Следовательно, если через насыщенный раствор AgCl (гетерогенное равновесие I) пропустить аммиак, то это вызовет образование комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и возникнет новое равновесие, обусловленное диссоциацией комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (равновесие II). В результате образования комплексного иона активность ионов Ag^+ в растворе уменьшится, что повлечет за собой растворение осадка AgCl . По мере добавления новых порций аммиака можно полностью растворить осадок AgCl .

В общем виде процесс растворения осадка в комплексообразующих реагентах (комплексантах) можно выразить схемой:



где MA – малорастворимый сильный электролит; L – лиганд; $[M(L)_n]^+$ – катион растворимой комплексной соли.

Влияние кислотно-основного равновесия на гетерогенное равновесие. Рассмотрим теперь с позиций химического равновесия растворение осадка с образованием малодиссоциированной слабой кислоты. Иначе говоря, это процесс растворения осадка в кислотах:



Растворяющую кислоту HX считаем сильной и, следовательно, реакция растворения определяется двумя равновесными процессами: I – растворением малорастворимого сильного электролита MA (осадка), II – диссоциацией слабой кислоты HA .

С возрастанием C_{H^+} равновесие II сдвигается в сторону образования слабой кислоты HA , что влечет за собой повышение растворимости малорастворимого сильного электролита MA . При определенном значении рН может произойти полное растворение осадка.

Влияние окислительно-восстановительного равновесия на гетерогенное равновесие. Растворение осадков может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав твердой фазы, т.е. при протекании окислительно-восстановительных процессов. В этом случае растворимость осадка определяется соотношением K_s^0

соединений высшей и низшей степени окисления. Например, Hg_2Cl_2 растворяется под действием окислителя H_2O_2 , так как растворимость хлорида высшей степени окисления HgCl_2 значительно выше. В некоторых случаях растворимость осадка связана с переходом в другую степень окисления аниона. Например, растворение сульфидов в азотной кислоте связано с окислением сульфид-ионов до сульфатов ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), с которыми большинством катионов дает хорошо растворимые соединения.

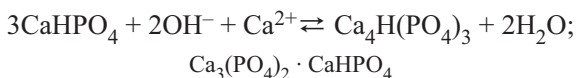
Для осадка со свойствами восстановителя нужно подобрать достаточно сильный окислитель, а для осадка со свойствами окислителя – сильный восстановитель. Например, для растворения CaC_2O_4 лучше взять KMnO_4 , чем I_2 , так как $\varphi_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/2\text{CO}_2} = -0,49 \text{ В}$; $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$; $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,5 \text{ В}$. В первом случае $\varepsilon^0 = 1,51 - (-0,49) = 2,0 \text{ В}$, а во втором – $\varepsilon^0 = 0,5 - (-0,49) = 0,99 \text{ В}$, т.е. в 2 раза меньше.

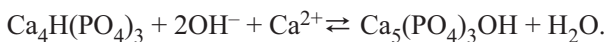
25.6. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов

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

Образование $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ из слабощелочных растворов в опытах «*in vitro*» можно объяснить следующим образом. Известно, что при физиологическом значении pH крови (7,4) в системе сосуществуют ионы HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- . Сопоставление значений констант растворимости $K_s^0(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ и $K_s^0(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-3}$, указывает на то, что в первую очередь в присутствии ионов Ca^{2+} образуется осадок CaHPO_4 : $\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4$.

Затем образующееся соединение претерпевает следующие изменения:





Растворимость в ряду $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ постоянно понижается, что и способствует образованию последнего соединения:

$$K_s^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-29}; \quad K_s^0 \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 1,6 \cdot 10^{-58}.$$

Несомненно, процессы осаждения фосфатов кальция, лежащие в основе формирования костной ткани в организмах, намного сложнее.

В плазме крови концентрация ионов кальция составляет 0,0025 М, а фосфатов – 0,001 М. В плазме только половина кальция находится в ионизированном состоянии, другая половина связана с белками. Если учесть, что при pH 7,4 только около 30 % фосфатов находится в форме HPO_4^{2-} и 70 % – в форме H_2PO_4^- , то легко можно вычислить, что произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в плазме крови практически совпадает с величиной $K_s^0(\text{CaHPO}_4)$. Иными словами, плазма крови представляет собой почти насыщенный раствор гидрофосфата кальция CaHPO_4 , который находится в динамическом равновесии с неорганическими составными частями костной ткани. Если произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в крови повышается, то происходит обызвествление; если оно понижается, то уменьшается содержание неорганических компонентов в костях.

Клетки костной ткани могут легко ускорять либо отложение, либо растворение минеральных компонентов при локальных изменениях pH, концентрации ионов Ca^{2+} или HPO_4^{2-} и комплексобразующих соединений. Так, при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови наблюдается сдвиг равновесия, приводящий к отложению кальция в костной ткани. Наоборот, снижение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови также вызывает сдвиг равновесия, но сопровождающийся уже растворением минеральных компонентов костной ткани. Например, при рахите из-за недостаточности всасывания ионов Ca^{2+} из желудочно-кишечного тракта концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови поддерживается постоянной за счет мобилизации (высвобождения) ионов Ca^{2+} из неорганических компонентов костей.

Благодаря такому явлению, как изоморфизм, вместе с кальциевыми солями в костной ткани могут осаждаться соли и других катионов, близких по своим свойствам иону кальция: бериллия, стронция, бария.

Присутствие даже небольшого количества бериллия в окружающей среде приводит к заболеванию – бериллозу (бериллиевый рахит). Дело в том, что ионы Be^{2+} вытесняют ионы Ca^{2+} из костной ткани, вызывая ее размягчение.

Ионы стронция образуют нерастворимые соединения с теми же анионами, что и Ca^{2+} , термодинамические характеристики их очень близки. В природе существует феномен «дискриминации» стронция в пользу кальция: соотношение Ca/Sr в растениях в 2 раза больше, чем в почве, на которой они произрастают, но еще больше увеличивается (в 5–10 раз) в организме животных, потребляющих в пищу эти растения. Тем не менее часть ионов Sr^{2+} включается в состав костной ткани. Избыток стронция вызывает ломкость костей (стронциевый рахит). Особую опасность представляет собой радионуклид стронций-90 (период полураспада 27,7 г., чистый β – излучатель). Источниками стронция-90 являются радиоактивная пыль, питьевая вода, растительная и молочная пища. Оседая в костях, Sr^{90} облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

В организме человека, помимо фосфатов, ионы Ca^{2+} образуют и другие малорастворимые соединения. При различных нарушениях обмена веществ могут локально повышаться концентрации некоторых ионов. Так, например, при повышении концентрации оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в организме могут появляться отложения оксалата кальция, так называемые оксалатные камни. Они образуются в почках и мочевом пузыре и служат причиной мочекаменной болезни. Кроме оксалата кальция, в состав мочевых камней наиболее часто входят фосфат кальция и урат кальция (соль мочевой кислоты).

Основным принципом лечения мочекаменной болезни является извлечение из конкрементов (камней) кальция с переводом его в растворимые соединения. Наиболее принятым приемом такого извлечения является воздействие на камень тех или иных комплексообразователей, взаимодействующих с ионами двухвалентных металлов, входящими в состав камней. Примерами таких комплексообразователей являются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли, а также лимонная кислота и ее соли.

Основные вопросы темы

1. Термодинамическая (K_s^0) и концентрационная (K_s) константы равновесия гетерогенного процесса.

2. Взаимосвязь между растворимостью малорастворимого сильного электролита и его K_s^0 .

3. Условия образования и растворения осадков в гетерогенных системах.

4. Конкурирующие гетерогенные равновесия одного типа.

5. Конкурирующие гетерогенные равновесия разных типов (образование комплексных соединений, малодиссоциированной кислоты, окисление или восстановление одного из ионов малорастворимого соединения).

6. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов. Условия образования фосфатов кальция в слабощелочных растворах.

7. Патология костной ткани (влияние Be^{2+} , Sr^{2+}) и физико-химия патологического образования камней в организме.

25.7. Экспериментальная работа

Работа 1. Получение гетерогенных систем «осадок – раствор» и смещение равновесия в гетерогенных системах «осадок – раствор».

Цель работы: приобрести навыки получения гетерогенных систем «осадок – раствор» и провести экспериментальные исследования смещения равновесия в гетерогенных системах «осадок – раствор».

Ход работы

Задание 1. Изучить условие образования осадка малорастворимого сильного электролита.

В две пробирки наливают по 2 мл раствора соли Ca^{2+} с концентрацией 0,01 моль/л. В одну из пробирок добавляют 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другую – 2 мл раствора Na_2SO_4 (концентрация каждого из растворов 0,01 моль/л). Отмечают изменения, происходящие в пробирках.

Ион, концентрация моль/л	Ион, концентрация моль/л	Концентрация ионов после смешивания	Произведение концентрации ионов после смешивания	K_s^0	Наблюдения
Ca^{2+} 0,01 Ca^{2+} 0,01	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,01 SO_4^{2-} 0,01			$2,3 \cdot 10^{-9}$ $2,35 \cdot 10^{-5}$	

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод об условиях образования осадков малорастворимых сильных электролитов.

Задание 2. Изучить влияние конкурирующих равновесий на гетерогенное равновесие «осадок – раствор».

Опыт 1. Смещение гетерогенного равновесия в направлении образования менее растворимого соединения (однотипные конкурирующие равновесия).

В пробирку наливают 2–3 капли раствора KCl и добавляют 2–3 капли раствора AgNO_3 . Отмечают цвет осадка и записывают ионное уравнение гетерогенного равновесия. К полученному осадку AgCl добавляют несколько капель раствора KI до изменения цвета осадка. Отмечают цвет полученного осадка и записывают ионное уравнение второго гетерогенного равновесия.

В выводе объясняют причину смещения исходного гетерогенного равновесия в сторону образования осадка AgI на примере констант растворимости AgCl и AgI .

Опыт 2. Смещение гетерогенного равновесия за счет образования комплексных соединений (разнотипные конкурирующие равновесия).

В двух пробирках отдельно получают осадки хлорида и иодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра (по 2–3 капли каждого реактива). Отмечают цвет осадков. Записывают соответствующие ионные уравнения реакций образования осадков галогенидов серебра. К осадкам в каждую пробирку добавляют по 2–3 капли раствора аммиака. Размешивают содержимое пробирок стеклянной палочкой. Отмечают, осадок какого галогенида серебра практически не растворяется. Для соответствующего галогенида серебра записывают уравнение реакции растворения осадка в водном растворе аммиака, протекающей с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

В выводе объясняют причину растворения данного галогенида серебра в аммиаке. Сравнив численные значения констант растворимости хлорида и иодида серебра, объясняют, почему иодид серебра практически нерастворим в аммиаке.

Опыт 3. Смещение гетерогенного равновесия в направлении образования малодиссоциированной кислоты (разнотипные конкурирующие равновесия).

В двух пробирках получают осадок оксалата кальция взаимодействием растворов соли кальция и оксалата аммония (по 2–3 капли каждого раствора). В одну пробирку добавляют не-

сколько капель 2 М раствора соляной кислоты до полного растворения осадка. В другую пробирку – столько же капель 2 М раствора уксусной кислоты. Отмечают практическую нерастворимость оксалата кальция в последнем случае. Записывают ионные уравнения протекающих реакций и математическое выражение константы растворимости для CaC_2O_4 . Концентрация какого иона влияет на растворение оксалата кальция в кислотах? Составляют математическое выражение константы диссоциации для щавелевой кислоты.

В выводе объясняют, почему осадок оксалата кальция растворяется в хлороводородной кислоте и практически нерастворим в уксусной кислоте.

Тестовый самоконтроль

1. В каких единицах может выражаться растворимость малорастворимого сильного электролита?

- а) моль/дм³; б) моль/л; в) дм³/л; г) г/л.

2. Для насыщенных водных растворов каких солей можно использовать K_s^0 ?

- а) хлорид серебра;
б) нитрат серебра;
в) сульфат серебра; г) бромид натрия.

3. Дано уравнение: $K = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)}{a(\text{AgI})_{\text{тв}}}$. Какие выражения верны при расчете K_s^0 по этому уравнению?

- а) $a(\text{AgI})_{\text{тв}} = 1$; в) $a(\text{AgI})_{\text{тв}} = K$;
б) $K_s^0 = K \cdot a(\text{AgI})_{\text{тв}}$; г) $K_s^0 = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)$.

4. Для малорастворимого сильного электролита Ag_2CrO_4 величина термодинамической константы растворимости выражается как:

- а) $K_s^0 = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-})$; в) $K_s^0 = a^2(\text{Ag}^+) + a(\text{CrO}_4^{2-})$;
б) $K_s^0 = 2a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$; г) $K_s^0 = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$.

5. Соотношение между K_s^0 и произведением активностей ионов в ненасыщенном растворе малорастворимого электролита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ определяется как:

- а) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) = K_s^0$; б) $3a(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2a(\text{PO}_4^{3-}) < K_s^0$;
в) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) > K_s^0$; г) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) < K_s^0$.

6. В гетерогенной системе $\text{AgCl(тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$ $K_s^0(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Осадок образуется при следующих концентрациях ионов (моль на литр):

- а) $C(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-7}$ и $C(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 10^{-5}$;
- б) $C(\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-7}$ и $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-7}$;
- в) $C(\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-7}$ и $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-3}$;
- г) $C(\text{Ag}^+) = 3 \cdot 10^{-5}$ и $C(\text{Cl}^-) = 3 \cdot 10^{-5}$.

7. Для каких рядов солей по значению K_s^0 (без дополнительных расчетов) можно определить последовательность выпадения осадков из их насыщенных водных растворов?

- а) BaSO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_2CO_3 ; в) MgCl_2 , Na_2SO_4 , FeCl_2 ;
- б) AgCl , CaCO_3 , SrSO_4 ; г) PbS , PbSO_3 , PbSO_4 .

8. К раствору, содержащему по 0,01 моль Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, постепенно прибавляли раствор CaCl_2 . Укажите последовательность осаждения анионов из раствора, если $K_s^0(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $K_s^0(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$:

- а) CaCO_3 , CaC_2O_4 , CaSO_4 ; в) CaC_2O_4 , CaSO_4 , CaCO_3 ;
- б) CaC_2O_4 , CaCO_3 , CaSO_4 ; г) CaSO_4 , CaC_2O_4 , CaCO_3 .

9. Общий вид зависимости между S и K_s малорастворимого сильного электролита типа A_mB_n выражается уравнением:

$$\text{а) } S = m \cdot n \sqrt{\frac{K_s}{m^m + n^n}}; \quad \text{в) } S = m+n \sqrt{\frac{K_s}{m^m + n^n}};$$

$$\text{б) } S = m+n \sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}; \quad \text{г) } S = m \cdot n \sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}.$$

10. Укажите формулу соли с наименьшей растворимостью в воде при 25 °С:

- а) $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (K_s^0 = 7,7 \cdot 10^{-5})$; в) $\text{PbJ}_2 (K_s^0 = 8,7 \cdot 10^{-9})$;
- б) $\text{PbCl}_2 (K_s^0 = 1,7 \cdot 10^{-5})$; г) $\text{PbF}_2 (K_s^0 = 3,7 \cdot 10^{-8})$.

11. Чтобы растворить осадок Mg(OH)_2 , необходимо:

- а) увеличить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^- ;
- б) уменьшить концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^- ;
- в) добавить HCl ;
- г) добавить NaOH .

12. В процессах конкурирующих равновесий параллельно с гетерогенными могут протекать равновесия:

- а)** кислотно-основные;
- б)** окислительно-восстановительные;
- в)** с образованием комплексных соединений;
- г)** нет правильного ответа.

13. Растворимость AgI в 1 л воды при 25°C составляет $2,35 \cdot 10^{-6}$ г. Чему равна концентрационная константа растворимости AgJ ?

- а)** $1 \cdot 10^{-8}$; **б)** $1 \cdot 10^{-16}$; **в)** $1 \cdot 10^{-4}$; **г)** $1 \cdot 10^{-12}$.

14. $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$. Какова молярная концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в насыщенном водном растворе этой соли?

- а)** $5,1 \cdot 10^{-4}$; **б)** $1,6 \cdot 10^{-4}$; **в)** $5,1 \cdot 10^{-5}$; **г)** $1,6 \cdot 10^{-5}$.

15. Основной минеральный компонент костной ткани:

- а)** $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; **в)** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$;
- б)** $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; **г)** CaHPO_4 .

ЗАДАЧИ

1. Выпадет ли осадок AgCl при сливании равных объемов 0,001 М раствора AgNO_3 и 0,002 М раствора NaCl ? $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: выпадет; $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-7} > 1,8 \cdot 10^{-10}$.

2. Выпадет ли осадок AgJ при сливании равных объемов насыщенного раствора AgCl и 0,002 М раствора KJ ? $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s^0(\text{AgJ}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Ответ: выпадет; $6,7 \cdot 10^{-9} > 8,3 \cdot 10^{-17}$.

3. В 2,5 л насыщенного раствора Ag_2CrO_4 содержится при некоторой температуре 0,0625 г соли. Вычислите константу растворимости Ag_2CrO_4 . $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,84$ г/моль.

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-12}$.

4. Константа растворимости соли PbSO_4 при 25°C равна $1,6 \cdot 10^{-8}$. Вычислите растворимость PbSO_4 в моль на литр и в граммах на литр. $M(\text{PbSO}_4) = 303,2$ г/моль.

Ответ: $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $3,8 \cdot 10^{-2}$ г/л.

5. Вычислите массу SrSO_4 в 2 л насыщенного при 25°C раствора этой соли.

$$K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-5}, \quad M(\text{SrSO}_4) = 183,6 \text{ г/моль}.$$

Ответ: 2,07 г.

Примеры решения задач

Задача 1. После осаждения BaSO_4 , который использовали при рентгеноскопии, осталось 1,5 л насыщенного раствора при $t = 25^\circ\text{C}$. Рассчитайте массу BaSO_4 в этом растворе.

Решение

В насыщенном растворе устанавливается равновесие:



Обозначим через x концентрацию ионов Ba^{2+} :

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{SO}_4^{2-}) = x \text{ моль/л}.$$

Так как соль малорастворима, то концентрация ионов мала и $I \approx 0, f \approx 1, K_s^0 \approx K_s$.

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = x^2;$$

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{K_s(\text{BaSO}_4)}.$$

Из справочника находим, что $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Количество вещества BaSO_4 $n(\text{BaSO}_4) = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot V(\text{раствора})$,
а масса

$$m(\text{BaSO}_4) = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot V \text{ раствора} \cdot M(\text{BaSO}_4).$$

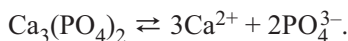
Подставив значения, получим: $m = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \cdot 1,5 \cdot 233 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$

Ответ: $m(\text{BaSO}_4) = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$

Задача 2. Осаждают $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из 0,001 М раствора соли Ca^{2+} . Рассчитайте минимальную концентрацию ионов PO_4^{3-} в растворе, необходимую для получения этого осадка.

Решение

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



Константа растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2,$$

$$\text{отсюда } [\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]^3}}.$$

Из справочника находим, что $K_s^0(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$.

Так как концентрация ионов в растворе мала, то принимаем $K_s^0 = K_s$.

$$\text{Тогда } [\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{(0,001)^3}} = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Ответ: осадок образуется при $[\text{PO}_4^{3-}] > 1,41 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Задача 3. Образуется ли осадок CaC_2O_4 , если к насыщенному раствору CaSO_4 добавить равный объем раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л?

Решение

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком CaSO_4 :



Обозначим через x концентрацию каждого из ионов $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$ моль/л,

$$\text{тогда } K_s(\text{CaSO}_4) = x^2[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} \text{ моль/л.}$$

Поскольку при смешивании исходных растворов общий объем раствора возрастает вдвое, то концентрации ионов уменьшаются в 2 раза. Найдем произведение концентраций ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и сравним его с константой растворимости оксалата кальция. Условием образования осадка CaC_2O_4 является

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > K_s.$$

Из справочника найдем $K_s^0(\text{CaSO}_4)$ и $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)$;

$$K_s^0(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

В разбавленных растворах $K_s^0 = K_s$; $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}}}{2}$;
 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{2}$;

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: осадок не образуется, так как $1,25 \cdot 10^{-10} < 2,6 \cdot 10^{-9}$.

Задача 4. Растворимость PbJ_2 при 25 °С равна 0,581 г/л. Рассчитайте $K_s(\text{PbJ}_2)$ при 25 °С. $M(\text{PbJ}_2) = 461,0$ г/моль.

Решение

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком



Константа растворимости PbJ_2

$$K_s(\text{PbJ}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^2 \quad (2)$$

Установим связь между K_s и растворимостью PbJ_2 (S моль/л). Из уравнения (1) видно, что при растворении 1 моль PbJ_2 в раствор переходит 1 моль Pb^{2+} - и 2 моль J^- -ионов. Следовательно, если растворяется S моль/л PbJ_2 , то в насыщенном растворе $[\text{Pb}^{2+}] = S$ моль/л; $[\text{J}^-] = 2S$ моль/л.

Подставив эти значения в уравнение (2), получим:

$$K_s(\text{PbJ}_2) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \quad (3)$$

Выразим растворимость PbJ_2 в моль на литр. Поскольку молярная масса (PbJ_2) равна 461 г/моль, то растворимость PbJ_2 , выраженная в моль на литр, равна

$$S = \frac{0,581}{461} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

По уравнению (3) найдем $K_s(\text{PbJ}_2)$:

$$K_s(\text{PbJ}_2) = 4 \cdot (1,26 \cdot 10^{-3})^3 = 8 \cdot 10^{-9}.$$

Ответ: $K_s(\text{PbJ}_2) = 8 \cdot 10^{-9}$.

Задача 5. Константа растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна $5,4 \cdot 10^{-31}$ при 20°C . Рассчитайте растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (в моль на литр и в граммах на литр) при 20°C . $M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103$ г/моль.

Решение

Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Константа растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

$$K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad (2)$$

Установим связь между K_s и растворимостью $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (S моль/л). Из уравнения (1) видно, что при растворении 1 моль $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в раствор переходят 1 моль Cr^{3+} - и 3 моль OH^- -ионов. Следовательно, если растворяется S моль/л $\text{Cr}(\text{OH})_3$, то в насыщенном растворе

$$[\text{Cr}^{3+}] = S \text{ моль/л}, [\text{OH}^-] = 3S \text{ моль/л}.$$

Подставив эти значения в уравнение (2), получим:

$$K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = S \cdot (3S)^3 = 27S^4.$$

Отсюда:

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s \text{Cr}(\text{OH})_3}{27}} = \sqrt[4]{\frac{5,4 \cdot 10^{-31}}{27}} = \sqrt[4]{2 \cdot 10^{-32}} = 1,19 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

Поскольку молярная масса $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна 103 г/моль, то растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выраженная в граммах на литр, составит $1,19 \cdot 10^{-8} \cdot 103 = 1,22 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Ответ: $1,19 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $1,22 \cdot 10^{-6}$ г/л.

ГЛАВА 26. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Внутренняя среда животных и человека обладает ионной проводимостью. В проведении электрического тока участвуют как неорганические, так и органические ионы. Лучше всего

проводят электрический ток биологические жидкости и ткани, содержащие относительно большие концентрации высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, мышечная ткань. Плохими проводниками электрического тока являются нервная ткань, кожа, сухожилия. Костная ткань является диэлектриком.

В организме животных и человека электрический ток распространяется по пути наименьшего омического сопротивления, главным образом по межклеточным пространствам, кровеносным и лимфатическим сосудам, мышцам.

Электрическая проводимость кожи и внутренних органов может изменяться при различных патологических состояниях. Например, при воспалительных процессах электрическая проводимость тканей уменьшается, так как набухание клеток приводит к уменьшению сечения межклеточного пространства.

Явление электрической проводимости лежит в основе метода *электротерапии*. К электротерапевтическим методам лечения относятся электростимуляция, гальванизация, лечебный электрофорез и т.д.

В санитарно-гигиенических лабораториях метод кондуктометрии используется для контроля процесса очистки и качества воды, содержания вредных примесей в воздухе, воде и пищевых продуктах.

В фармацевтической практике кондуктометрическое титрование применяется для количественного определения ряда лекарственных препаратов.

Будущему врачу важно знать основные положения теории электрической проводимости растворов электролитов и уметь применять эти знания на практике. Знание темы необходимо студентам для последующего изучения биохимии, фармакологии, нормальной и патологической физиологии, санитарии и гигиены, физиотерапии.

26.1. Основные понятия

Все проводники электрического тока делятся на два класса:

1) проводники первого рода – это электронные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда (электрического тока) являются электроны. К проводникам первого рода относятся металлы;

2) проводники второго рода – это ионные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда являются ионы. К проводникам второго рода относятся электролиты,

т.е. такие вещества, которые в растворах или расплавах проводят электрический ток. Все проводники второго рода делятся на сильные и слабые электролиты.

Теория *сильных электролитов* исходит из допущения полной диссоциации электролита на ионы. В растворе сильного электролита количественной характеристикой межионного взаимодействия является коэффициент активности раствора. В концентрированных растворах сильных электролитов $f_a \ll 1$, в бесконечно разбавленных растворах сильных электролитов $f_a \rightarrow 1$.

Теория *слабых электролитов* исходит из того, что в растворе существует равновесие между ионизированной и неионизированной формами слабого электролита: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$, которое сдвигается вправо по мере увеличения разбавления. Количественной характеристикой способности слабого электролита к диссоциации является степень диссоциации – α . В концентрированных растворах слабых электролитов $\alpha \ll 1$, в бесконечно разбавленных растворах слабых электролитов $\alpha \rightarrow 1$.

Все ткани организма пропитаны и омываются биологическими жидкостями, в которых растворены сильные и слабые электролиты. Поэтому такие биологические жидкости, как кровь, лимфа, спинномозговая жидкость, слезная жидкость, слюна и так далее, относятся к проводникам второго рода.

Абсолютная скорость движения ионов. В растворах электролитов сольватированные ионы находятся в беспорядочном движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производят при градиенте потенциала поля 1 В/м. Для этих условий скорость движения ионов называют *абсолютной*, обозначают буквой ω и выражают в квадратных метрах-вольт в минус первой степени-секунда в минус первой степени. Абсолютная скорость движения иона – это расстояние в метрах, которое проходит ион за 1 с при градиенте потенциала 1 В/м. Численные значения абсолютных скоростей движения ионов в данном растворителе зависят только от их природы и температуры.

Для оценки способности ионов к перемещению под действием внешнего поля пользуются также количественной характеристикой – *подвижностью ионов* U . Подвижность иона представляет собой произведение числа Фарадея ($F =$

$= 96\,465 \text{ В} \cdot \text{с} \cdot \text{См} \cdot \text{моль}^{-1}$) на абсолютную скорость движения иона и выражается в сименсах-квадратный метр-моль в минус первой степени:

$$U = F \cdot \omega. \quad (26.1)$$

Значения абсолютных скоростей движения и подвижностей ионов при 25 °С представлены в таблице 26.1.

Таблица 26.1. Абсолютная скорость движения и подвижностей ионов при 25 °С

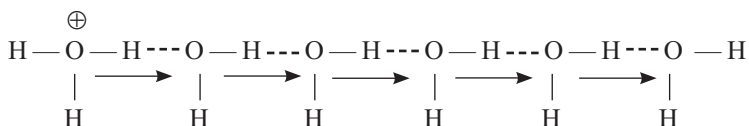
Катион	$\omega, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$U, \text{ См} \times \text{ м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Анион	$\omega, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$U, \text{ См} \times \text{ м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
H ⁺	$36,3 \cdot 10^{-8}$	$349,9 \cdot 10^{-4}$	OH ⁻	$20,6 \cdot 10^{-8}$	$199,2 \cdot 10^{-4}$
Li ⁺	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$38,7 \cdot 10^{-4}$	F ⁻	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$55,4 \cdot 10^{-4}$
Na ⁺	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$50,3 \cdot 10^{-4}$	Cl ⁻	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$76,3 \cdot 10^{-4}$
K ⁺	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$73,5 \cdot 10^{-4}$	Br ⁻	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$78,4 \cdot 10^{-4}$
Rb	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$77,5 \cdot 10^{-4}$	I ⁻	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$76,9 \cdot 10^{-4}$
Cs ⁺	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$77,5 \cdot 10^{-4}$	NO ₃ ⁻	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$71,5 \cdot 10^{-4}$
NH ₄ ⁺	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$73,5 \cdot 10^{-4}$	CH ₃ COO ⁻	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$40,9 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$106,1 \cdot 10^{-4}$	CO ₃ ²⁻	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$138,6 \cdot 10^{-4}$
Al ³⁺	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$183,2 \cdot 10^{-4}$	SO ₄ ²⁻	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$159,6 \cdot 10^{-4}$

Из приведенных в табл. 26.1 данных можно усмотреть некоторые закономерности. Во-первых, абсолютная скорость движения катионов растет в пределах одной группы Периодической системы элементов с ростом порядкового номера, как это видно из данных для катионов щелочных металлов. Сравнение расположенных в одном периоде и имеющих приблизительно одинаковый размер ионов Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ показывает незначительное увеличение абсолютной скорости движения с увеличением заряда иона. Оба эти факта объясняются явлением сольватации ионов в растворе. Молекулы растворителя группируются вокруг иона и увеличивают его эффективный радиус (который называется *гидродинамическим радиусом*).

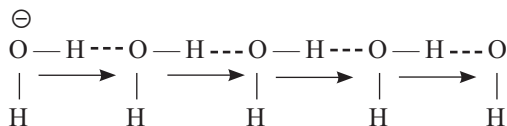
В электрическом поле в растворах электролитов перемещается не свободный ион, а ион с плотно связанной с ним сольватной оболочкой. В силу меньшего размера ион Li⁺ сильнее притягивает диполи воды и в итоге имеет большую сольватную оболочку, чем ион калия. Следовательно, небольшие ионы имеют больший гидродинамический радиус и характеризуются меньшей абсолютной скоростью движения. Этим же

объясняется малое отличие в абсолютной скорости движения ионов Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} . С увеличением заряда, естественно, резко возрастает сольватная оболочка и тем самым размер перемещающейся частицы. Увеличение размера почти полностью компенсирует эффект увеличения заряда.

Обращает также на себя внимание аномально высокая абсолютная скорость движения ионов гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ и гидроксила OH^- . Можно предположить, что ион H^+ должен быть сильно сольватирован, тем не менее он способен быстро передвигаться в растворе. В этом случае нельзя применить гидродинамический довод, поскольку действует так называемый «эстафетный механизм» перемещения ионов гидроксония и гидроксила. В цепочке, построенной из молекул воды, заряд может перейти от одного конца цепочки к другому в результате сравнительно небольшого перемещения протонов, образующих водородные связи между молекулами воды, например:



Из приведенной схемы видно, что перемещение электрического заряда происходит без перемещения атомов водорода. Иными словами, вместо одного иона H^+ ,двигающегося в растворе, существует эффективное движение иона H^+ , включающее образование и разрыв связей вдоль длинной цепочки молекул воды. Аналогичную схему легко изобразить и для перемещения гидроксид-иона.



Повышение температуры влияет на абсолютную скорость движения ионов путем дегидратации и уменьшения вязкости среды, что способствует увеличению скорости перемещения ионов.

26.2. Удельная электрическая проводимость

Электрическая проводимость L – это способность веществ проводить электрический ток под действием электрического

поля. Она представляет собой величину, обратную электрическому сопротивлению R :

$$L = \frac{1}{R}. \quad (26.2)$$

Единицей электрической проводимости в СИ является си-
менс (См), и $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$. Известно, что $R = \rho \frac{\ell}{S}$, поэтому

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell}, \text{ так как } \frac{1}{\rho} = \kappa, \text{ то } L = \kappa \cdot \frac{S}{\ell}, \quad (26.3)$$

где κ (каппа) – удельная электрическая проводимость, См/м; S – площадь плоских электродов, м², между которыми заключен раствор; ℓ – расстояние между электродами, м.

Удельной электрической проводимостью называется электрическая проводимость 1 м³ раствора, находящегося в однородном электрическом поле при напряженности 1 В/м. Единицей удельной проводимости в СИ служит сименс на метр (См/м). Удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов и, прежде всего, от природы электролита, его концентрации и температуры. Изотермы удельной электрической проводимости (рис. 26.1) дают представление о характере зависимости удельной электрической проводимости от природы электролита и его концентрации для 25 °С (298 К). Анализ изотермы позволяет сделать следующие выводы:

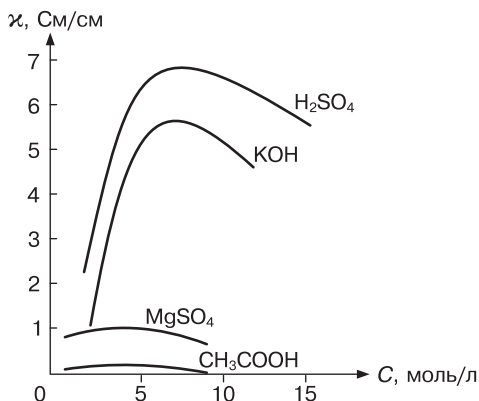


Рис. 26.1. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора для некоторых электролитов

1) удельная электрическая проводимость максимальна для растворов сильных кислот и несколько меньше – для сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H_3O^+ и OH^- ;

2) наименьшие значения во всем диапазоне концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов (CH_3COOH) в связи с низкой концентрацией ионов ($\alpha < 1$);

3) удельная электрическая проводимость растет с увеличением концентрации до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает уменьшаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости κ от C связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора межионного взаимодействия, а у слабых электролитов – с уменьшением степени электролитической диссоциации электролита, а значит, и с уменьшением количества ионов в единице объема раствора.

С увеличением температуры удельная электрическая проводимость растет. Это обусловлено в основном дегидратацией ионов и уменьшением вязкости среды, т.е. уменьшением сопротивления движению ионов.

Удельная электрическая проводимость растворов зависит от разведения. *Разведение* – величина, обратная концентрации. (Разведение обозначается символом V или $1/C$ и характеризует объем раствора, содержащий 1 моль электролита.) Когда разведение мало – раствор концентрирован и степень диссоциации слабого электролита мала. С ростом разведения α сначала увеличивается, а следовательно, и увеличивается удельная электрическая проводимость. При дальнейшем увеличении разведения степень диссоциации приближается к единице и перестает расти, в то время как общее количество электролита в единице объема уменьшается, что вызовет падение электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость может быть вычислена теоретически:

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha \cdot (\omega_{\text{A}} + \omega_{\text{K}}) -$$

для слабых электролитов;

(26.4)

$$\kappa = F \cdot C \cdot f_a \cdot (\omega_A + \omega_K) -$$

для сильных электролитов,

(26.5)

где F – число Фарадея; C – концентрация электролита, моль/м³; α – степень диссоциации слабого электролита; f_a – коэффициент активности сильного электролита; ω_A и ω_K – абсолютная скорость движения аниона и катиона в метрах на секунду при градиенте потенциала 1 В/м.

26.3. Молярная электрическая проводимость

Молярная электрическая проводимость – электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м и градиенте потенциала 1 В/м. Между удельной электрической проводимостью и молярной электрической проводимостью λ_m существует зависимость:

$$\lambda_m = \kappa / C,$$
(26.6)

где λ_m (лямбда) – молярная электрическая проводимость, См · м² · моль⁻¹; κ – удельная электрическая проводимость, См · м⁻¹; C – концентрация электролита в растворе, моль/м³.

Обычно молярная концентрация характеризуется количеством вещества в 1 дм³ (1 л), а не в 1 м³. В этом случае соотношение имеет вид

$$\lambda_m = \kappa / 1000 \cdot C.$$
(26.7)

Молярную электрическую проводимость, как и удельную, можно рассчитать теоретически:

$$\lambda_m = \frac{F \cdot C \cdot \alpha \cdot (\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot \alpha \cdot (\omega_A + \omega_K) -$$

для слабых электролитов;

(26.8)

$$\lambda_m = \frac{F \cdot C \cdot f_a \cdot (\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot f_a \cdot (\omega_A + \omega_K) -$$

для сильных электролитов.

(26.9)

Значение молярной электрической проводимости при разбавлении раствора (при $C \rightarrow 0$) увеличивается, стремясь к по-

стоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой *предельной молярной электрической проводимостью* и обозначаемой λ_m^0 (рис. 26.2).

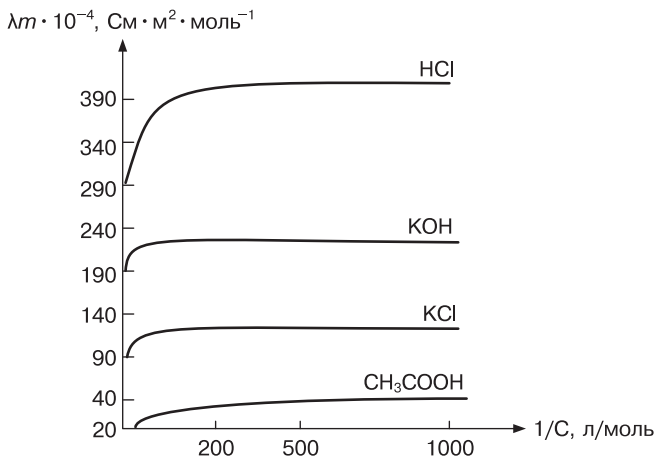


Рис. 26.2. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации раствора для некоторых электролитов

Предельной молярной электрической проводимостью электролита называется значение молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении.

Увеличение значений λ_m связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ($\alpha \rightarrow 1$ при $C \rightarrow 0$), т.е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре.

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межионное взаимодействие, абсолютная скорость движения ионов достигает предельных значений, поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной.

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении λ_m всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости λ_m^0 . Отношение этих величин, т.е. λ_m/λ_m^0 характеризует:

а) для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора, т.е.

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \alpha \text{ (соотношение Аррениуса);} \quad (26.10)$$

б) для сильного электролита – коэффициент активности f_a при данной концентрации, т.е.

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = f_a. \quad (26.11)$$

Полагая, что при бесконечном разбавлении растворов слабых электролитов $\alpha \approx 1$, а при бесконечном разбавлении растворов сильных электролитов $f_a \approx 1$, уравнения (26.8), (26.9) примут следующий вид:

$$\lambda_m^0 = F \cdot (\omega_A + \omega_K). \quad (26.12)$$

Следовательно, при бесконечном разбавлении растворов электролитов их молярная электрическая проводимость зависит только от абсолютных скоростей движения ионов к электродам. Так как $U = F \cdot \omega$, то

$$\lambda_m^0 = U_K + U_A. \quad (26.13)$$

Из последнего уравнения следует, что сумма подвижностей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости при бесконечном разведении.

Часто подвижность катиона U_K обозначают λ_K^0 и называют *предельной проводимостью катиона*, а подвижность аниона U_A обозначают λ_A^0 и называют *предельной подвижностью аниона*. Тогда уравнение $\lambda_m^0 = U_K + U_A$ будет иметь следующий вид:

$$\lambda_m^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0. \quad (26.14)$$

Отсюда следует, что сумма предельных проводимостей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости электролита при бесконечном разведении.

Уравнения (26.12), (26.13) и (26.14) выражают закон независимости движения ионов в бесконечно разбавленных растворах электролитов (закон Кольрауша). Отсюда, например, предельная молярная электрическая проводимость уксусной кислоты будет равна

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_m^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-).$$

26.4. Электрическая проводимость биологических объектов и ее использование в медико-биологических исследованиях

Внутренняя среда организма обладает ионной проводимостью. В проведении тока участвуют ионы калия, натрия и ассоциированные с ними анионы, ионы органических кислот, белки и другие органические соединения.

В соответствии с законами электрической проводимости лучше проводят ток ткани небольшой плотности, содержащие много воды и высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, мышцы, подкожная клетчатка. Низкая электрическая проводимость наблюдается у нервной ткани, жира, кости и кожи (табл. 26.2).

Величина электрической проводимости тканей изменяется при патологических изменениях органов и тканей. Это широко используется в диагностике некоторых заболеваний. Так, в норме удельная электрическая проводимость мочи человека колеблется в пределах $1,7\text{--}2,3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) величина электрической проводимости может уменьшаться до $0,9\text{--}1,4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Уменьшение электрической проводимости коррелирует с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка.

Таблица 26.2. Удельная электрическая проводимость биологических жидкостей тканей при 37 °С

Биосубстрат	κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
Моча	2,00
Спинномозговая жидкость	1,80
Плазма крови	1,55
Желудочный сок	1,15
Мышечная ткань	0,70
Цельная кровь	0,54
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Кость	$5 \cdot 10^{-7}$

При диабете электрическая проводимость мочи также понижена до $0,9\text{--}1,4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ из-за повышенного содержания сахара, являющегося неэлектролитом.

Исследования, проведенные на желудочном соке, показали, что его электрическая проводимость и общая кислотность при наличии свободной соляной кислоты – величины связанные. Удельная электрическая проводимость менее $0,8 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ указывает на гипокислотность, значения в пределах $0,8\text{--}1,0 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ – на нормальную кислотность и свыше $1,3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ – гиперкислотность.

В практической медицине широко используется метод реографии. *Реография* – метод исследования кровоснабжения органов, в основе которого лежит принцип регистрации изменений электрического сопротивления тканей в связи с меняющимся кровенаполнением. Чем больше приток крови к тканям, тем меньше их сопротивление.

Кондуктометрия широко используется для определения степени и константы диссоциации биологически активных веществ, изоэлектрических точек аминокислот, пептидов и белков, концентрации и растворимости лекарственных препаратов.

В санитарно-гигиенических лабораториях метод кондуктометрии используется для контроля процесса очистки и качества воды, содержания вредных примесей в воздухе, воде, пищевых продуктах.

26.5. Измерение электрической проводимости

Электрическую проводимость растворов на практике определяют по значению их сопротивления электрическому току, протекающему между двумя электродами, погруженными в раствор.

Измерение сопротивления растворов производят компенсационным методом с помощью моста сопротивления Уитстона, модернизированного Кольраушем для измерения сопротивления растворов электролитов (рис. 26.3). В установке Кольрауша используется переменный ток низкой частоты вместо постоянного, чтобы избежать процесса электролиза и поляризации электродов.

Нуль-инструментом может служить гальванометр, осциллограф или низкоомная телефонная трубка. Эти чувствительные приборы предназначены для обнаружения

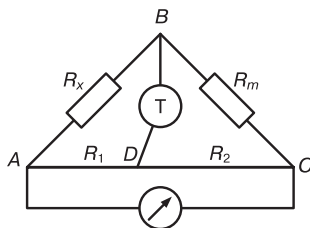


Рис. 26.3. Мостик Уитстона:
AC – реохорд; Т – телефонная трубка; D – скользящий контакт

неравенства сравниваемых физических величин при нулевом методе измерений.

Установка Кольрауша содержит четыре сопротивления: R_m – подбираемое экспериментально сопротивление на магазине сопротивлений; R_1 и R_2 – сопротивления участков реохорда, которые меняются передвижением скользящего контакта D для уравнивания сопротивления плеча BC , содержащего известное сопротивление R_m и плеча AB , содержащего измеряемое сопротивление R_x . При компенсации моста наблюдается следующее условие:

$$\frac{R_x}{R_m} = \frac{R_1}{R_2}, \quad \text{или} \quad R_x = R_m \frac{R_1}{R_2}.$$

В этом случае ток через диагональ моста BD не протекает, что фиксируется по исчезновению звука в телефонной трубке.

Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны (рис. 26.4). В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закрепленными в них электродами. В методах кондуктометрического титрования наряду с ячейкой этого типа часто используют так называемые погружные электроды, позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды.

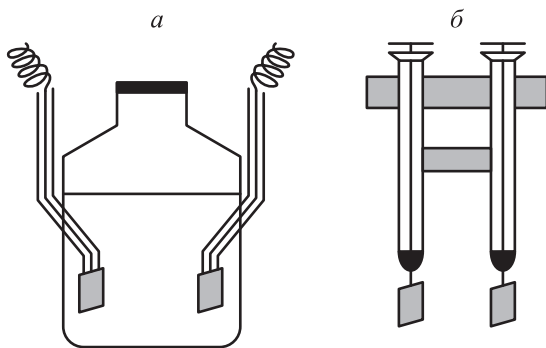


Рис. 26.4. Ячейки для кондуктометрических измерений:
 a – ячейка с жестко закрепленными электродами; b – погружные электроды

Прямые определения удельной электрической проводимости очень сложны, так как сопротивление раствора зависит не только от скорости движения ионов, но и от их пути. Путь

ионов обусловлен геометрией сосуда, площадью электродов и расстоянием между ними. Выдержать площадь электродов 1 м^2 (1 см^2) и расстояние между ними 1 м (1 см) с высокой точностью невозможно. Однако при стационарном расположении

электродов величина $\frac{\ell}{S}$ кондуктометрической ячейки, необходимая для расчета удельной электрической проводимости, для различных растворов электролитов является постоянной величиной, обозначается K_c и называется *постоянной кондуктометрической ячейки* (сосуда). Постоянная сосуда K_c показывает, во сколько раз сопротивление, измеряемое в данном сосуде, больше, чем измеренное в стандартном сосуде с площадью электродов 1 м^2 (1 см^2) при расстоянии между ними 1 м (1 см).

Поскольку $R = \rho \frac{\ell}{S}$, а $\frac{\ell}{S} = K_c$, имеем $R = \rho \cdot K_c$, или $R = K_c / \kappa$, так как $\frac{1}{\rho} = \kappa$, отсюда $K_c = R \cdot \kappa$.

На практике постоянную сосуда K_c определяют по электрической проводимости стандартного раствора хлорида калия, удельная электрическая проводимость которого при различных температурах является справочной величиной:

$$K_c = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}$$

26.6. Кондуктометрия

Кондуктометрия – это совокупность физико-химических методов, основанных на измерении сопротивления изучаемых объектов, представляющих собой проводники второго рода. По значению сопротивления раствора электрическому току, протекающему между двумя электродами, погруженными в раствор, определяют электрическую проводимость. При помощи кондуктометрии можно определить концентрацию растворенного вещества, константу и степень диссоциации слабого электролита, растворимость и произведение растворимости труднорастворимых веществ, ионное произведение воды и другие физико-химические величины.

Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации слабого электролита. Зависимость между молярной электрической проводимостью λ_m и концентрацией слабого электролита может быть установлена с помощью за-

кона разбавления Оствальда (см. 23.1). Подставляя в уравнение (23.1) соотношение Аррениуса (26.10), получим:

$$K_d = \frac{(\lambda_m / \lambda_m^0)^2 \cdot C}{1 - (\lambda_m / \lambda_m^0)}. \quad (26.15)$$

Это выражение может быть использовано для определения константы диссоциации слабого электролита, если измерить электрическую проводимость раствора заданной концентрации. Значение λ_m^0 можно получить из закона Кольрауша (см. 26.14).

Кондуктометрическое титрование. Измерение электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (кондуктометрическое титрование). Метод кондуктометрического титрования основан на том, что в растворе благодаря идущей в нем химической реакции ионы, движущиеся с одной скоростью заменяются ионами, движущимися с другой скоростью. В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\kappa - V$ титранта. Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость раствора или происходит резкое изменение электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т.д.).

На рис. 26.5 приведены кривые зависимости удельной электрической проводимости κ от объема приливаемого титранта. При титровании сильной кислоты сильным основанием

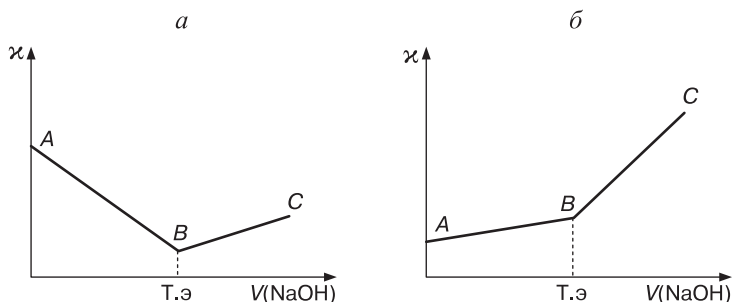
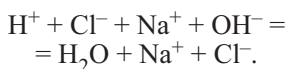


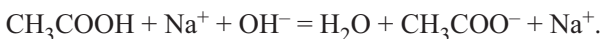
Рис. 26.5. Кривые кондуктометрического титрования

(см. рис. 26.5, *а*) на кривой титрования образуется минимум (точка эквивалентности), соответствующий замене ионов водорода на менее подвижные ионы образующейся соли (ветвь *AB*):



После точки стехиометричности начинается резкий подъем электрической проводимости (ветвь *BC*), так как в растворе будет нарастать концентрация ионов Na^+ и OH^- . Однако возрастание по ветви *BC* будет более пологим, чем уменьшение по ветви *AB*, так как подвижность иона OH^- почти в 2 раза меньше подвижности иона водорода.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (см. рис. 26.5, *б*) увеличивается электрическая проводимость раствора, что объясняется значительной диссоциацией образующейся соли по сравнению с диссоциацией исходного вещества (ветвь *AB*):



После точки стехиометричности начинается резкий подъем электрической проводимости (ветвь *BC*), так как в растворе будет нарастать концентрация ионов Na^+ и OH^- .

Кондуктометрическое титрование используют для определения концентрации окрашенных, мутных растворов, в которых изменение цвета индикатора маскируется, в том числе и в биологических жидкостях.

Основные вопросы темы

1. Жидкости и ткани организма как проводники второго рода.

2. Абсолютная скорость движения ионов и факторы, определяющие ее. Размерность. Абсолютная скорость движения H^+ и OH^- . Подвижность ионов.

3. Удельная электрическая проводимость и ее зависимость от абсолютной скорости движения ионов, от концентрации (разведения), температуры.

4. Молярная электрическая проводимость, ее связь с удельной электрической проводимостью, зависимость от абсолютной скорости движения ионов и разведения (концентрации).

5. Молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении. Закон Кольрауша.

6. Электрическая проводимость биологических жидкостей и тканей.

7. Кондуктометрия, кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации слабых электролитов.

8. Кривые кондуктометрического титрования.

26.7. Экспериментальные работы

Работа 1. Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации уксусной кислоты.

Цель работы: научиться определять сопротивление проводников второго рода и использовать данные кондуктометрических измерений для расчета константы и степени диссоциации слабых электролитов.

Задание 1. Определить постоянную сосуда K_c с 0,01 М раствором KCl.

Электродный сосуд дважды промывают небольшим количеством раствора 0,001 М KCl, после чего заполняют раствором до метки, закрывают крышкой, электроды присоединяют к клеммам R_x измерительного прибора Р-38. Измеряют и записывают значение R_m , а также значение отношения плеч $R_1/R_2 = m$ по шкале реохорда, работая с прибором строго по инструкции. Из табл. 26.3 находят κ_{KCl} при данной температуре и рассчитывают K_c по формуле

$$K_c = \kappa_{KCl} \cdot R_m \cdot m. \quad (26.16)$$

Таблица 26.3. Удельная электрическая проводимость 0,01 М KCl в зависимости от температуры

Температура, °С	Удельная электрическая проводимость κ , См · м ⁻¹
18	0,001225
19	0,001251
20	0,001278
21	0,001305
22	0,001332
23	0,001359
24	0,001386
25	0,001413

Задание 2. Определить степень и константу диссоциации уксусной кислоты.

Электродный сосуд и электроды промывают дистиллированной водой, затем ополаскивают раствором 0,1 М уксусной кислоты, после чего сосуд заполняют этим раствором до метки. Электроды должны быть полностью покрыты раствором. Проводят 3 раза измерение сопротивления раствора уксусной кислоты так же, как измеряли сопротивление раствора хлорида калия.

Результаты измерений сопротивления раствора уксусной кислоты вносят в таблицу, рассчитав сопротивление раствора уксусной кислоты по формуле

$$R_x = R_m \cdot m.$$

Затем рассчитывают λ_m , α и K_d по уравнениям:

$$\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_c}{R_{x(\text{cp})}};$$

$$\lambda_m = \kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) / 1000 \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$\alpha = \lambda_m / \lambda_m^0; \quad K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Величину молярной электрической проводимости при бесконечном разведении λ_m^0 для уксусной кислоты вычисляют по уравнению Кольрауша (см. 26.14).

Значения подвижностей ионов H^+ и CH_3COO^- берут из табл. 26.4.

Таблица 26.4. Подвижность ионов в зависимости от температуры

Температура, °C	Подвижность ионов U , см \cdot м ² \cdot моль ⁻¹	
	H^+	CH_3COO^-
18	$315 \cdot 10^{-4}$	$35 \cdot 10^{-4}$
19	$320 \cdot 10^{-4}$	$35,9 \cdot 10^{-4}$
20	$324,8 \cdot 10^{-4}$	$36,6 \cdot 10^{-4}$
21	$329,8 \cdot 10^{-4}$	$37,4 \cdot 10^{-4}$
22	$334,7 \cdot 10^{-4}$	$38,2 \cdot 10^{-4}$
23	$339,7 \cdot 10^{-4}$	$39,1 \cdot 10^{-4}$
24	$345,0 \cdot 10^{-4}$	$40,1 \cdot 10^{-4}$
25	$349,8 \cdot 10^{-4}$	$40,9 \cdot 10^{-4}$

Экспериментальное значение K_d сравнивают с теоретическим и рассчитывают ошибку опыта в процентах ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{теор}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Работа 2. Определение концентрации соляной кислоты кондуктометрическим титрованием.

Цель работы: научиться определять концентрацию различных электролитов кондуктометрическим методом.

В стакан наливают 10 мл раствора, добавляют 100 мл дистиллированной воды (разбавление необходимо для того, чтобы добавление титрующего раствора не вызвало сильного изменения исходного объема и не уменьшило тем самым общей исходной концентрации ионов), тщательно перемешивают, вводят электроды, после чего присоединяют их к зажимам R_x реохордного моста и определяют сопротивление раствора. Порядок работы на измерительном приборе Р-38 описан в лабораторной работе 1.

В стакан с кислотой добавляют из бюретки 4 мл 0,1 М раствора NaOH. Раствор тщательно перемешивают и определяют сопротивление раствора. Далее добавляют объемы щелочи, указанные в табл. 26.5.

Таблица 26.5. Результаты кондуктометрического титрования

ΔV , объем добавленной щелочи, мл	V , общий объем щелочи, мл	R_m	$m = \frac{r_1}{r_2}$	R_x
0	0			
4	4			
2	6			
2	8			
1	9			
0,5	9,5			
0,3	9,8			
0,2	10,0			
0,2	10,2			
0,2	10,4			
0,2	10,6			
0,4	11,0			
1,0	12,0			

После каждого добавления раствора щелочи определяют R_x раствора. Экспериментальные данные вносят в таблицу.

Строят график зависимости R_x от объема раствора щелочи. По максимуму сопротивления на кривой кондуктометриче-

ского титрования определяют объем щелочи, пошедший на титрование кислоты (рис. 26.6).

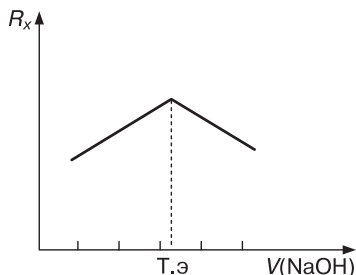


Рис. 26.6. Кривая кондуктометрического титрования

Рассчитывают концентрацию соляной кислоты по формуле

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot (\text{NaOH})}{(\text{HCl})}, \text{ моль/л.}$$

Тестовый самоконтроль

1. От каких факторов зависит подвижность иона в растворе?

- а) от вязкости растворителя;
- б) от температуры;
- в) от величины заряда иона;
- г) от величины гидродинамического радиуса иона.

2. Укажите формулы, выражающие закон Кольрауша:

- а) $\lambda_m^0 = F(\omega_A + \omega_K)$;
- б) $\alpha = \lambda_m / \lambda_m^0$;
- в) $\lambda_m^0 = U_K + U_A$;
- г) $\lambda_m = \kappa / C$.

3. Как изменяются значения абсолютных скоростей ионов в водных растворах в ряду Na^+ , Rb^+ , OH^- , H^+ ?

- а) уменьшаются;
- б) не изменяются;
- в) увеличиваются.

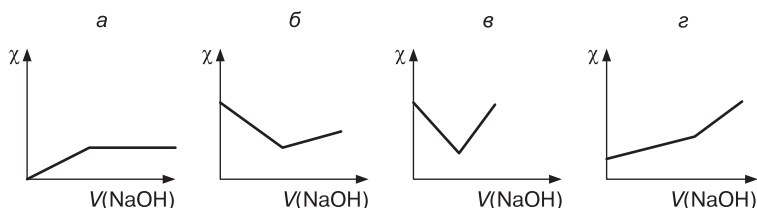
4. Как изменяется молярная электрическая проводимость растворов электролитов с изменением температуры?

- а) при повышении температуры увеличивается;
- б) при понижении температуры увеличивается;
- в) при повышении температуры уменьшается;
- г) при понижении температуры уменьшается.

5. Сравните электрическую проводимость 0,1 М растворов H_2SO_4 и Na_2SO_4 :

- а) выше у Na_2SO_4 ; в) одинаковы;
б) ниже у Na_2SO_4 ; г) выше у H_2SO_4 .

6. Какой из графиков объясняет ход кривой кондуктометрического титрования раствора CH_3COOH раствором NaOH ?



7. Рассчитайте абсолютную скорость движения ионов OH^- , если их подвижность равна $198,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

- а) $19,15 \cdot 10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; в) $486,15 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
б) $20,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; г) $486,15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

8. Рассчитайте удельную электрическую проводимость раствора пропионовой кислоты ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) с концентрацией $1/34$ моль/л, если молярная электрическая проводимость этого раствора равна $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

- а) $2,68 \cdot 10^{-5}$; в) $2,29 \cdot 10^{-5}$;
б) $2,68 \cdot 10^{-2}$; г) $2,29 \cdot 10^{-2}$.

9. Рассчитайте степень электролитической диссоциации пропионовой кислоты, если подвижность ионов H^+ равна $349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а подвижность пропионат-ионов равна $40,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, молярная электрическая проводимость пропионовой кислоты равна $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

- а) $3,99 \cdot 10^{-2}$; в) $5,05 \cdot 10^{-2}$;
б) $2,52 \cdot 10^{-2}$; г) $1,99 \cdot 10^{-2}$.

10. В каком ряду биологических жидкостей удельная электрическая проводимость уменьшается?

- а) плазма крови, желудочный сок, цельная кровь, моча;
б) желудочный сок, моча, плазма крови, цельная кровь;
в) цельная кровь, желудочный сок, плазма крови, моча;
г) моча, плазма крови, желудочный сок, цельная кровь.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте молярную концентрацию HCl в растворе, если удельная электрическая проводимость раствора равна $0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а молярная электрическая проводимость – $1,385 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: 0,02 моль/л.

2. Молярная электрическая проводимость 0,1 М раствора CH_3COOH при 298 К равна $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации CH_3COOH и pH раствора.

Ответ: $K_d = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; pH 2,88.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите молярную электрическую проводимость 0,1 М раствора AgNO_3 при 298 К, если удельная электрическая проводимость этого раствора равна $1,097 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$C_{\text{м}}(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$ $\kappa = 1,097 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	Удельная и молярная электрическая проводимости связаны (см. 26.7), где C – концентрация раствора, моль/дм^3 . Следовательно, $\lambda_m = \kappa / C(\text{AgNO}_3) \times$ $\times 1000 = \frac{1,097 \cdot \text{См} \cdot \text{м}^{-1}}{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1000} =$ $= 1,097 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль/л}^{-1}.$

Ответ: $1,097 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 2. Одинаковы ли удельная и молярная электрические проводимости 0,1 М растворов CH_3COONa и CH_3COOH и 0,01 М растворов KCl и HCl ? Изменяются ли эти величины с повышением температуры?

Решение

• Ацетат натрия сильный электролит. Это означает, что ионов (переносчиков электричества) в 0,1 М раствора CH_3COONa больше, чем в растворе уксусной кислоты той же концентрации. Следовательно, κ и λ_m больше у CH_3COONa .

• Электрическая проводимость 0,01 М раствора HCl больше электрической проводимости 0,01 М раствора KCl, так как скорость движения ионов H^+ больше скорости движения катионов K^+ .

• С повышением температуры увеличивается скорость движения ионов, а у слабых электролитов к тому же возрастает степень диссоциации. Следовательно, с повышением температуры κ и λ_m увеличиваются.

Задача 3. Рассчитайте молярную электрическую проводимость иодида калия при бесконечном разведении (λ_m^0) и 298 К, если известно, что подвижность катиона калия равна $73,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а подвижность аниона иода – $76,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$U(K^+) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \times$ $\times \text{моль}^{-1}$ $U(I^-) = 76,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \times$ $\times \text{моль}^{-1}$	Согласно закону Кольрауша (см. 26.13), находим:
$\lambda_m^0(KI) - ?$	$\lambda_m^0(KI) = U(K^+) + U(I^-) =$ $= 73,5 \cdot 10^{-4} + 76,9 \cdot 10^{-4} =$ $= 50,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$

Ответ: $\lambda_m^0(KI) = 150,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$

Задача 4. Определите степень и константу диссоциации NH_4OH в 0,01 М растворе при 298 К, если для этого раствора молярная электрическая проводимость равна $11,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а предельная молярная электрическая проводимость $271,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$C(NH_4OH) = 0,01 \text{ моль/л}$ $\lambda_m(NH_4OH) = 11,2 \times$ $\times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ $\lambda_m^0(NH_4OH) = 271,2 \times$ $\times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Используя уравнения (26.10) и (26.15), определяют степень и константу диссоциации NH_4OH в его 0,01 М растворе.
$\alpha - ? K_d - ?$	$\alpha = \frac{11,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{271,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}} =$ $= 0,0413;$

$$K_d = \frac{(0,0413)^2 \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{1 - 0,0413} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $\alpha = 0,413$; $K_d = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$

Задача 5. Удельная электрическая проводимость $0,02 \text{ М}$ раствора KCl при 298 К равна $0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а его сопротивление – $431,8 \text{ Ом}$. Рассчитайте удельную электрическую проводимость раствора уксусной кислоты, если сопротивление раствора уксусной кислоты в том же сосуде равно 750 Ом .

Дано:	Решение
$T = 298 \text{ К}$ $C(\text{KCl}) = 0,02 \text{ моль/л}$ $\kappa(\text{KCl}) = 0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ $R(\text{KCl}) = 431,80 \text{ М}$ $R(\text{CH}_3\text{COOH}) = 750 \text{ Ом}$	Удельную электрическую проводимость раствора уксусной кислоты определяют по формуле
$\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$	$\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_c}{R(\text{CH}_3\text{COOH})},$ где K_c – постоянная сосуда, которую вычисляют по результатам кондуктометрических измерений для раствора KCl .

$$K_c = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = 0,277 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 431,8 \text{ Ом} = 119,608 \text{ м}^{-1};$$

$$\kappa(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_c}{R(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{119,608 \text{ м}^{-1}}{750 \text{ Ом}} = 0,159 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Ответ: $0,159 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Задача 6. Рассчитайте молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении при 298 К , если известно, что предельные молярные проводимости растворов равны

$$\lambda_m^0(\text{HCl}) = 426,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\lambda_m^0(\text{NaCl}) = 126,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Дано:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\lambda_m^0(\text{HCl}) = 426,1 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda_m^0(\text{NaCl}) = 126,4 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

Решение

Используя закон Кольрауша (см. 26.14) о независимой подвижности ионов, можно записать равенство:

$$\lambda_m^0(\text{HCl}) + \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lambda_m^0(\text{NaCl}).$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} \lambda_m^0 \text{CH}_3\text{COOH} &= \lambda_m^0(\text{HCl}) + \\ &+ \lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda_m^0(\text{NaCl}) = \\ &= (426,1 + 91,0 - 126,4) \cdot 10^{-4} = \\ &= 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= 3,907 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

ГЛАВА 27. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ.

Методы потенциометрии применяются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. С помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в биологических жидкостях и тканях. При использовании ферментных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов – вести контроль за состоянием воздушной среды.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ-потенциалов) позволяет разобраться в закономерностях многих биохимических процессов в организме, в частности процессов биологического окисления, и установить последовательность и энергетические значения ОВ-процессов. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы. При изучении явлений возбуждения в мышцах и ко-

ординации мышечной деятельности у спортсменов применяется метод последовательной регистрации ряда отдельных токов действия мышцы (электромиография). Наряду с этим в медицинской практике широко используют материалы, в частности металлы при эндопротезировании костных тканей, зубов, при введении которых в организм на границе «металл – раствор» образуется скачок потенциала и развиваются электрохимические процессы.

Потенциометрическое титрование применяется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ.

27.1. Механизм возникновения электродного потенциала

Электрод – это система, состоящая из проводника первого рода, контактирующего с проводником второго рода, например металлическая пластинка, опущенная в раствор соли этого металла. В такой системе на границе «металл – раствор» («твердая фаза – жидкость») возникает двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала, называемый *электродным потенциалом*.

Теоретической основой объяснения возникновения электродных потенциалов является сольватационная теория Писаржевского – Изгарышева. Согласно этой теории, при погружении металлической пластинки в раствор собственной соли имеют место два основных процесса.

Первый процесс – это ионизация металла пластинки, где в узлах кристаллической решетки находятся ионы – атомы:



Ионизация происходит под действием полярных молекул растворителя (воды). Образующиеся при этом электроны концентрируются на пластинке, заряжая ее отрицательно, а образующиеся катионы металла переходят с пластинки в раствор и концентрируются возле пластинки (рис. 27.1).

Второй процесс – это взаимодействие молекул растворителя с ионами металла, т.е. сольватация образующихся ионов:

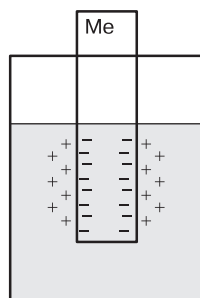
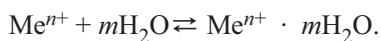


Рис. 27.1. Двойной электрический слой на границе раздела «металл – раствор»



При погружении пластинки металла в раствор вначале преобладает процесс ионизации металла:



но со временем скорость прямой реакции уменьшается, а растет скорость обратной реакции:



пока между такими процессами не установится динамическое равновесие:



или упрощенно



При этом на границе «металл – раствор» («твердая фаза – жидкость») устанавливается равновесный двойной электрический слой (ДЭС), т.е. упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на границе раздела фаз (см. рис. 27.1). ДЭС будет соответствовать скачок потенциала, называемый электродным потенциалом. Потенциал, возникающий в условиях равновесия электродной реакции, называется *равновесным электродным потенциалом*. Абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить невозможно. Однако можно найти разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, для чего находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю. На величину электродного потенциала влияют природа металла и растворителя. Чем меньше активность металла, тем меньшее количество электронов образуется на пластинке и тем меньший отрицательный заряд возникает на ней. Например, отрицательный заряд медной пластинки в растворе своей соли будет меньше заряда цинковой пластинки, помещенной в раствор собственной соли. Поэтому по отношению к цинковой пластинке (более активный металл) заряд медной пластинки принято считать «положительным».

Кроме природы металла электродный потенциал зависит от температуры, активности ионов металла в растворе, а также величины заряда иона металла в растворе. Например, потенциал железного электрода в растворе FeCl_3 будет больше потенциала этого же электрода в растворе FeCl_2 .

Влияние всех перечисленных факторов на величину электродного потенциала металлического электрода выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (27.1)$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, значение которого определяется природой металла и растворителя; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; T – абсолютная температура, К; n – заряд ионов металла; F – число Фарадея, равное $96\,500 \text{ Кл/моль}$; \ln – натуральный логарифм; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность потенциалопределяющих ионов металла в растворе, моль/л.

27.2. Гальванические элементы

Гальванический элемент (химический источник тока) – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую. Гальванический элемент состоит из двух электродов (полуэлементов). Между растворами отдельных электродов устанавливается контакт с помощью электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором KCl (солевой мостик) или с помощью мембраны. Они обеспечивают электрическую проводимость между растворами, но препятствуют их взаимной диффузии и являются вместе с электродами внутренней цепью гальванического элемента. Внешняя цепь гальванического элемента – это выводы электродов. По внешней цепи осуществляется переход электронов от одного металла к другому.

Гальванические элементы бывают химические (биметаллические) и концентрационные.

Химические гальванические элементы. Они состоят из двух металлов, опущенных в растворы своих солей. Примером химического гальванического элемента может служить элемент Якоби – Даниэля (рис. 27.2).

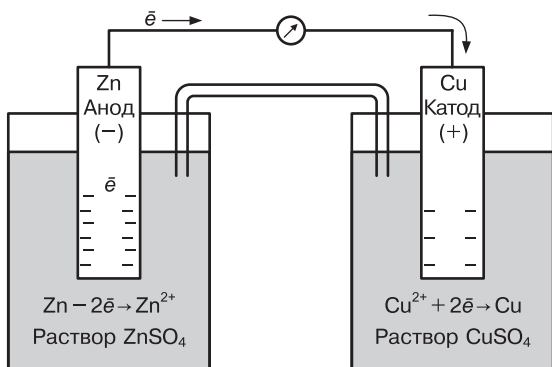
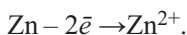


Рис. 27.2. Гальванический элемент Якоби – Даниэля

Он состоит из медного электрода (т.е. медной пластинки, погруженной в раствор CuSO_4) и цинкового электрода (цинковой пластинки, погруженной в раствор ZnSO_4). На поверхности цинковой пластинки возникает ДЭС и устанавливается равновесие $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$. При этом возникает электродный потенциал цинка. Схема электрода будет иметь вид $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ или $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, где вертикальная черта обозначает границу раздела фаз, на которой появляется ДЭС. Аналогично на медной пластинке также возникает ДЭС и устанавливается равновесие $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$. Поэтому возникает электродный потенциал меди. А схема электрода будет $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ или $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$. Соединенные солевым мостиком (мембраной), но разомкнутые во внешней цепи, оба электрода (гальванический элемент) могут находиться сколько угодно времени, не изменяясь. Но при замыкании внешней цепи начинают протекать термодинамически необратимые процессы. На Zn-электроде (как электрохимически более активном) протекает процесс окисления:



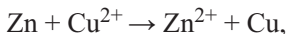
Процессы окисления в электрохимии называются *анодными процессами*, а электроды, на которых идут эти процессы, – *анодами*.

На Cu-электроде (электрохимически менее активном) протекает процесс восстановления:

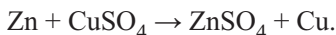


Процессы восстановления в электрохимии называются *катодными процессами*, а электроды, на которых идут эти процессы, – *катодами*. При этом электроны, образующиеся на аноде, по внешней цепи двигаются к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

Суммарное уравнение электрохимической реакции

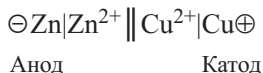


ИЛИ



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и движение ионов по внутренней цепи элемента, т.е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется *токообразующей*.

Схема химического гальванического элемента записывается по правилу «правого плюса», т.е. электрод, являющийся катодом (+), пишется справа и его роль играет менее активный металл. Таким образом, схема элемента Якоби – Даниэля будет иметь вид



Двойная черта в схеме обозначает электролитический контакт между электродами, осуществляемый обычно посредством солевого мостика. Он препятствует смешиванию электролитов и обеспечивает протекание электрического тока по внутренней цепи элемента.

В гальваническом элементе между двумя электродами возникает ЭДС, равная разности двух электродных потенциалов. ЭДС гальванического элемента – величина всегда положительная и рассчитывается по формуле

$$\varepsilon = \varphi_K - \varphi_A, \quad (27.2)$$

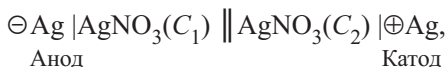
где $\varphi_K > \varphi_A$.

Отсюда ЭДС медно-цинкового гальванического элемента равна

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right). \quad (27.3)$$

Гальванический элемент служит источником тока до тех пор, пока весь цинковый электрод (анод) не растворится или не израсходуются из раствора катионы Cu^{2+} , которые разряжаются на катоде.

Концентрационные гальванические элементы. Они состоят из двух одинаковых электродов (например, серебряных), опущенных в растворы одного и того же электролита (например, AgNO_3), но разных концентраций. Источником электрического тока в таком элементе служит работа переноса электролита из более концентрированного раствора в более разбавленный. Элемент работает до тех пор, пока сравниваются концентрации катионов у анода и катода. Концентрационный гальванический элемент изображают схематически следующим образом:



где $C_2 > C_1$.

Уравнение для вычисления ЭДС концентрационных гальванических элементов имеет вид

$$\varepsilon = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2 \left(-\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1 \right),$$

отсюда

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (27.4)$$

где $a_2 > a_1$.

Коэффициент активности разбавленных растворов электролитов близок к единице, и вместо активности можно использовать концентрацию растворов.

Стандартные электродные потенциалы. Стандартный водородный электрод. Абсолютное значение электродного потенциала в настоящее время измерить или рассчитать невозможно. Но можно определить значение электродного потенциала относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Согласно Международному соглашению, таким стандартом служит стандартный (нормальный) водородный

электрод, потенциал которого условно принят за нуль:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В.}$$

Стандартный водородный электрод (рис. 27.3) представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор H_2SO_4 или HCl с $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, через который все время пропускается газообразный H_2 под давлением 101,3 кПа при 298 К. Платина, отличающаяся высокой химической стойкостью, практически не может посылать свои ионы в раствор и в электродном процессе не участвует. Ее роль сводится к адсорбции на своей поверхности водорода и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода следующее: $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+$. На поверхности платины протекает процесс $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$.

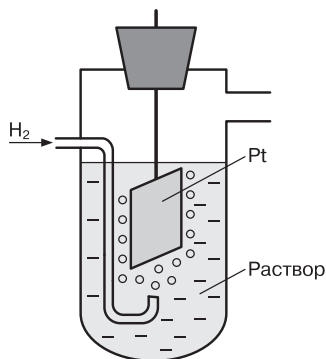
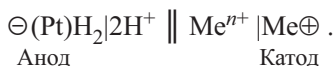


Рис. 27.3. Стандартный водородный электрод

Стандартный электродный потенциал представляет собой ЭДС гальванического элемента, составленного из металла, погруженного в раствор своей соли, и стандартного водородного электрода. Измерения проводят в стандартных условиях: температура – 298 К, давление – 101,3 кПа и активность (концентрация) ионов металла в растворе – 1 моль/л.

Если равновесие $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$ смещено вправо и атомы водорода с платиновой пластинки переходят в виде ионов H^+ в раствор, то знак водородного электрода в гальваническом элементе будет отрицательным, а схема гальванической цепи следующей:



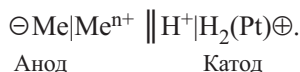
ЭДС такой цепи равна

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \quad (27.5)$$

т.е. для электродов с более высоким значением электродного потенциала, чем у водородного, стандартный электродный по-

тенциал будет величиной положительной (например, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$).

Если же в гальваническом элементе к водородному электроду будет направлен поток электронов, то реакция $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$ будет сдвинута влево, а схема гальванического элемента следующая:



Тогда ЭДС

$$\varepsilon = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \quad (27.6)$$

т.е. для электродов с более низким значением электродного потенциала, чем у водородного, стандартные электродные потенциалы будут отрицательными величинами (например, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,75 \text{ В}$).

Если все металлы расположить последовательно по возрастающей величине их стандартных электродных потенциалов, получим электрохимический ряд напряжений металлов, который широко используется при изучении окислительно-восстановительных свойств металлов и их катионов и в практике составления гальванических элементов.

На величину ЭДС напряжения гальванического элемента влияют природа электродов, активность ионов в растворе, температура. Из перечисленных факторов наибольшее влияние на ее величину оказывает природа электродов. Чем дальше друг от друга удалены металлы в ряду электрохимических напряжений (т.е. чем больше разница между стандартными потенциалами металлов), тем больше ЭДС гальванического элемента, в котором эти металлы использованы.

ЭДС химического гальванического элемента, измеренная при 298 К и активной концентрации ионов металла в растворе их солей 1 моль/л, называется *стандартной ЭДС* и равна

$$\varepsilon^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0. \quad (27.7)$$

Например, для медно-цинкового элемента стандартная ЭДС будет равна:

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

27.3. Окислительно-восстановительные потенциалы

Электродный потенциал любого металла является окислительно-восстановительным потенциалом (ОВ-потенциалом). Однако в химии принято называть ОВ-потенциалами лишь те, которые возникают на инертных электродах (Pt, Pd и т.д.), помещенных в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества. Например, платиновая пластинка, погруженная в раствор, содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . Схема ОВ-электрода в этом случае записывается следующим образом:



Наличие запятой между окисленной и восстановленной формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Окислитель Fe^{3+} и восстановитель Fe^{2+} в растворе непрерывно взаимодействуют друг с другом. Этот обратимый процесс описывается уравнениями



В присутствии платины, которая в электродном процессе не участвует, обмен электронами между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} ускоряется. При этом происходит появление на металле электрического заряда и образование на границе раздела ДЭС. Постепенно выравниваются скорости окисления и восстановления и в системе «инертный металл (Pt) – раствор ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)» устанавливается в ДЭС равновесие, которое характеризуется определенным значением ОВ-потенциала.

Стандартный ОВ-потенциал представляет собой электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из ОВ-электрода, в котором активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества равны 1 моль/л, и нормального водородного электрода. Значения стандартных ОВ-потенциалов некоторых ОВ-систем в водных растворах приведены в табл. 27.1.

Таблица 27.1. Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы при 298 К

Система	Реакция полуюэлемента	φ^0 , В
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,37
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	+ 1,07
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$	+ 0,54

Стандартные ОВ-потенциалы являются количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы. Чем выше значение φ^0 , тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма данной пары. Восстановительные свойства сильнее выражены у восстановленной формы в паре с меньшим значением φ^0 .

Величина ОВ-потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста – Петерса (Петерса):

$$\varphi_{(ox/red)} = \varphi_{(ox/red)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(ox)}}{a_{(red)}}, \quad (27.8)$$

где n – число электронов, участвующих в ОВ-реакции; $a_{(ox)}$ и $a_{(red)}$ – активности окисленной и восстановленной форм в растворе. Например, для вышеупомянутого электрода уравнение имеет вид

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}},$$

где $n = 1$.

Если в сопряженную ОВ-систему входят ионы H^+ или OH^- , то потенциал такой системы зависит и от их активности.

Например, для системы $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ уравнение Петерса имеет вид

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}},$$

где $n = 5$.

Таким образом, на значение ОВ-потенциала влияет природа сопряженной ОВ-пары, соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе, тем-

пература и pH раствора. Из уравнения Петерса следует, что чем выше температура, больше концентрация окисленной формы и меньше концентрация восстановленной формы в растворе, тем больше значение ОВ-потенциала и выше окислительная способность системы.

27.4. Классификация электродов

Все используемые в потенциометрии электроды классифицируются по назначению и механизму возникновения потенциала.

По своему *назначению* электроды делятся на *электроды сравнения*, потенциалы которых не зависят от концентрации исследуемого раствора, и *электроды определения*, на потенциал которых влияет концентрация ионов.

По *механизму возникновения* электродного потенциала различают обратимые и необратимые электроды.

Обратимыми называются электроды, в которых реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении. Если изменить направление движения тока, то реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ пойдет в обратном направлении. Металлические электроды ($\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ и др.) являются обратимыми

Необратимыми электродами являются электроды, на которых при изменении направления тока идет не обратная, а побочная реакция.

Обратимые электроды делят на электроды первого рода, электроды второго рода, окислительно-восстановительные электроды и ионоселективные электроды.

Электроды первого рода обратимы только по отношению к одному виду иона – катиона или аниона. К ним относятся, например, рассматриваемые выше металлические электроды, обратимые относительно катиона ($\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ и др.). Они применимы как электроды определения (индикаторные электроды). Потенциал такого электрода зависит по уравнению Нернста от концентрации (активности) одного иона.

К электродам первого рода относятся также газовые электроды, которые могут быть обратимы по отношению к катиону или аниону. Их создают по схеме (Me) газ|раствор. Металл должен быть инертным по отношению к веществам, находящимся в растворе, и необходим для создания поверхности, на которой протекает реакция. Типичным примером газового электрода является водородный электрод $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+$. Водород-

ный электрод используется как стандартный электрод сравнения, но может служить и электродом определения (когда $a_{\text{H}^+} \neq 1$ моль/л). Если перейти от натурального логарифма \ln к десятичному \lg , то уравнение Нернста для водородного электрода запишется так:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (27.9)$$

Так как при 298 К сомножитель $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$, а $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ и $n = 1$, то

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}. \quad (27.10)$$

Отсюда

$$\text{рН} = -\frac{\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059}. \quad (27.11)$$

Электроды второго рода обратимы по отношению к двум видам ионов, т.е. их потенциал зависит от активности (концентрации) катиона металла в растворе и аниона труднорастворимой соли этого металла. Они состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор электролита, содержащий одноименный анион с труднорастворимой солью. Примером такого электрода является *хлорсеребряный электрод* (рис. 27.4), который состоит из серебряной проволоки 1 с нанесенным слоем AgCl 2, погруженной в раствор 3, содержащий Cl^- -ионы (HCl , KCl) определенной концентрации, 4 – микросцель для контакта с исследуемым раствором.

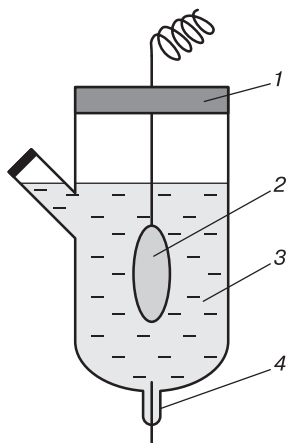
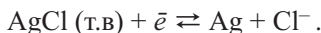


Рис. 27.4. Хлорсеребряный электрод

Основному химическому процессу $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$ сопутствует реакция растворения – осаждения труднорастворимого электролита AgCl :



В присутствии Cl^- -ионов растворимость AgCl снижается. При данной температуре и данной концентрации KCl концентрация ионов Ag^+ практически постоянна. Потенциал возникает на границе $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ вследствие протекания электродной реакции:



Этот потенциал может быть выражен уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{x.c}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (27.12)$$

Для AgCl термодинамическая константа растворимости равна

$$K_s^0 = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}, \text{ отсюда } a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s^0}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Подставив значение a_{Ag^+} в уравнение Нернста, получим

$$\varphi_{\text{x.c}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s^0}{a_{\text{Cl}^-}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln K_s^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Соединяя постоянные при данной температуре величины $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ и $\frac{RT}{nF} \ln K_s^0$ в одну $\varphi_{\text{x.c}}^0$ (постоянная хлорсеребряного электрода), получим уравнение потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{\text{x.c}} = \varphi_{\text{x.c}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (27.13)$$

В конечном итоге потенциал хлорсеребряного электрода зависит от активности (концентрации) ионов хлора в растворе, связанной с активностью катионов серебра через величину K_s^0 . Так как $n = 1$, то при 298 К

$$\varphi_{\text{x.c}} = \varphi_{\text{x.c}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (27.14)$$

Используя хлорсеребряный электрод как электрод сравнения, проще всего поддерживать постоянную активность Cl^- -ионов, используя насыщенный раствор KCl . Схема такого электрода: $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$.

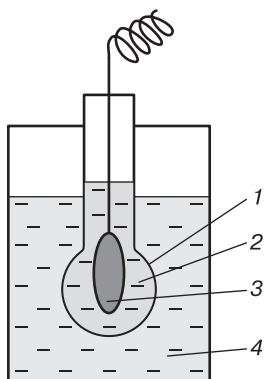
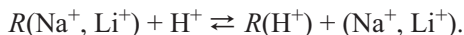


Рис. 27.5. Стеклянный электрод

Ионоселективные электроды – это электроды, потенциал которых зависит от концентрации только одного какого-то иона в растворе. Они служат электродами определения. С помощью ионоселективных электродов можно определить концентрацию ионов H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- и др.

Одним из важнейших представителей группы ионоселективных электродов является стеклянный электрод, потенциал которого зависит только от активности ионов водорода H^+ .

Стеклянный электрод (рис. 27.5) представляет собой тонкостенный шарик (мембрану) из специального сорта токопроводящего литиевого стекла 1, наполненный раствором 0,1 М HCl 2. В раствор соляной кислоты погружен внутренний хлорсеребряный электрод сравнения 3. Электродная реакция сводится к обмену ионами H^+ между двумя фазами: стеклянной мембраной 1 и исследуемым раствором 4, которая протекает на поверхности стекла:



Состояние поверхности стекла определяется главным образом активностью ионов H^+ . Стеклянный электрод с водородной функцией схематически записывается так:



Потенциал стеклянного электрода складывается из нескольких потенциалов:

$$\varphi_{\text{стекл}} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3, \quad (27.15)$$

где φ_1 – потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода сравнения (величина постоянная); φ_2 – потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (величина постоянная); φ_3 – потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (величина переменная, зависящая от активности H^+ в исследуемом растворе). Объединяя постоянные величины под K , получаем уравнение потенциала стеклянного электрода:

$$\varphi_{\text{стекл}} = K + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \varphi_{\text{стекл}} = K - 0,059 \text{ pH}, \quad (27.16)$$

где $K = \varphi_1 + \varphi_2$.

27.5. Потенциометрический анализ

Различают *прямую потенциометрию (ионометрию)* и *потенциометрическое титрование*.

Потенциометрические методы анализа основаны на определении зависимости между электрохимическим потенциалом индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и концентрацией определяемого вещества в этом растворе. Данная зависимость описывается уравнением Нернста (27.1). В разбавленных растворах коэффициенты активности ионов близки к единице, а активность близка к концентрации, поэтому можно пользоваться уравнением Нернста в концентрационной форме:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (27.17)$$

где φ – значение электродного потенциала цепи; φ^0 – стандартное значение электродного потенциала гальванической цепи. При измерении электродного потенциала в окислительно-восстановительных системах применяют уравнение

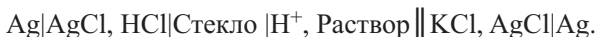
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{(\text{ox})}}{C_{(\text{red})}}, \quad (27.18)$$

где $C_{(\text{ox})}$, $C_{(\text{red})}$ – концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе. В этом случае применяют инертный металлический электрод, чаще всего платиновый, потенциал которого зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм веществ. Используя газовый электрод в паре с электродом сравнения, возможно прямое потенциометрическое определение содержания газа в образце, так как в этом случае значение электродного потенциала будет вычисляться уравнением

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{газ}]. \quad (27.19)$$

Уравнения (27.17)–(27.19) лежат в основе потенциометрических методов анализа.

Потенциометрическое определение рН. Для измерения рН в исследуемый раствор с неизвестной концентрацией ионов H^+ помещают электрод сравнения (например, хлорсеребряный) и стеклянный электрод, являющийся ионоселективным электродом определения. Стеклянный и хлорсеребряный электроды присоединяют к разным полюсам. Образуется гальваническая цепь, которая условно записывается так:



ЭДС такой цепи равна разности потенциалов хлорсеребряного электрода сравнения и стеклянного электрода определения:

$$\varepsilon = \varphi_{х.с} - \varphi_{стекл}. \quad (27.20)$$

Подставим значение $\varphi_{стекл}$ (см. (27.16)) в уравнение (27.20) и получим

$$\varepsilon = \varphi_{х.с} - (K - 0,059 \text{ рН}). \quad (27.21)$$

Обозначим разность $\varphi_{х.с} - K$ постоянной const, тогда:

$$\varepsilon = \text{const} + 0,059 \text{ рН}, \quad (27.22)$$

отсюда

$$\text{рН} = \frac{\varepsilon - \text{const}}{0,059}. \quad (27.23)$$

Потенциометрическое титрование. *Потенциометрическим титрованием* называют метод определения концентрации или количества вещества по потенциометрическим кривым титрования. В анализируемый раствор опускают электроды определения и сравнения, которые составляют гальваническую цепь. После каждого добавления малых порций титранта (по 0,1–0,2 мл) из бюретки в анализируемый раствор измеряют ЭДС или рН. По результатам титрования строят кривую потенциометрического титрования, представляющую собой график зависимости ЭДС в милливольтх от объема раствора титранта, в случае окислительно-восстановительного титрования, или рН от объема раствора титранта, в случае кислотно-основного титрования (рис. 27.6). Кривая потенциометрического титрования характеризуется наличием почти вертикального отрезка кривой, называемой *скачком титрования*. Скачок титрования свидетельствует о резком изменении потенциала индикаторного электрода (скачок потенциала), а это достигается в том

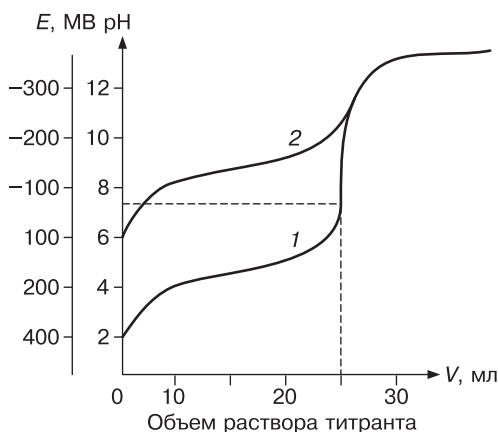


Рис. 27.6. Кривые потенциометрического титрования:
1 – сильной кислоты; 2 – слабой кислоты

случае, когда в области точки эквивалентности наблюдается резкое изменение концентрации титруемых ионов. Середина скачка титрования соответствует точке эквивалентности, для нее $V_{\text{титр}} = V_{\text{экв}}$. Потенциометрическое титрование основано на реакциях нейтрализации, окисления–восстановления, комплексообразования, осаждения; при этом фиксирование рН или ОВ-потенциала по мере прибавления титранта проводится безындикаторным способом.

В зависимости от реакций, лежащих в основе титрования, подбирают титранты и способы нахождения точки эквивалентности. Типом протекающей реакции обуславливается и выбор электрода определения. При кислотно-основном титровании рН раствора измеряется с помощью стеклянного электрода. При окислительно-восстановительном титровании применяют окислительно-восстановительный платиновый электрод определения. В случае комплексометрического титрования в качестве электрода определения используют ионоселективный электрод, чувствительный к концентрации анализируемого иона, участвующего в реакции комплексообразования.

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами анализа. Относительная погрешность при проведении потенциометрического титрования составляет 0,5–1 %, что меньше, чем при титровании с индикаторами (1–2 %). Потенциометрия выгодно отличается от кондуктометрии тем, что присутствующие в растворе электро-

литы, как правило, не мешают титрованию. Измеряемая ЭДС не обладает тем свойством аддитивности, которое присуще электрической проводимости.

Метод потенциометрического титрования позволяет определить концентрацию веществ в мутных и окрашенных растворах, допускает автоматизацию титрования и определение концентрации нескольких веществ в одной порции исследуемого раствора. Этот метод используется для определения констант диссоциации и констант гидролиза биологически активных веществ (аминокислот, полисахаридов, белков, жиров, нуклеиновых кислот); констант равновесия отдельных стадий биологического окисления; констант нестойкости и состава хелатных комплексных соединений биометаллов с аминокислотами, белками, ферментами. Метод применяют для изучения кинетики и механизма биохимических реакций, для контроля за физиологическими процессами, связанными с переносом либо электронов, либо ионов. Потенциометрическое титрование используют в санитарной практике для анализа и контроля за состоянием окружающей среды.

Основные вопросы темы

1. Электродные и ОВ-потенциалы, механизм их возникновения и зависимость от различных факторов. Уравнения Нернста и Петерса для вычисления значений потенциалов.

2. Гальванические элементы (химические и концентрационные): механизм действия и расчет ЭДС. Измерение электродных и ОВ-потенциалов.

3. Обратимые электроды первого и второго рода (водородный и хлорсеребряный). Ионоселективные электроды (стеклянный электрод). Устройство и механизм возникновения потенциала.

4. Электроды сравнения и электроды определения (индикаторные), применяемые в потенциометрии.

5. Сущность потенциометрического определения pH.

6. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

27.6. Экспериментальные работы

Работа 1. Определение концентрации раствора слабой кислоты и ее константы диссоциации методом потенциометрического титрования.

Цель работы: научиться определять концентрацию слабой кислоты в растворе и ее константу диссоциации методом потенциометрического титрования.

Реактивы и приборы: иономер; магнитная мешалка; бюретка для титрования; пипетка Мора на 10 мл; стакан для титрования; раствор уксусной кислоты неизвестной концентрации; 0,1000 М раствор гидроксида натрия.

Задание 1. Определить концентрацию уксусной кислоты в растворе.

В стакан для титрования с помощью пипетки Мора отмеряют 10 мл исследуемого раствора уксусной кислоты, а затем 10 мл воды. Магнитной мешалкой перемешивают раствор и измеряют значение pH исходного раствора на иономере, **работая строго по инструкции**. Далее титруют раствор кислоты, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице:

№ п/п	Объем каждой порции добавляемого титранта, мл	Общий объем титранта по бюретке, мл	pH раствора
1	0	0	
2	4	4	
3	2	6	
4	2	8	
5	1	9	
6	0,2	9,2	
7	0,2	9,4	
8	0,2	9,6	
9	0,2	9,8	
10	0,2	10,0	
11	0,2	10,2	
12	0,2	10,4	

При этом протекает реакция $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$.

После добавления каждой порции титранта, раствор перемешивают и измеряют его pH. Результаты измерений записывают в вышеуказанную таблицу. По данным таблицы строят кривую зависимости pH раствора от общего объема добавляемого раствора титранта (см. рис. 27.6).

По кривой потенциометрического титрования определяют эквивалентный объем титранта, опуская с середины скачка титрования на кривой титрования перпендикуляр на ось абсцисс. По закону эквивалентов рассчитывают концентрацию кислоты:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где $V(\text{NaOH})$ – эквивалентный объем титранта.

Задание 2. Определить константу диссоциации уксусной кислоты.

В стакан с помощью пипетки Мора отмеряют 10 мл раствора уксусной кислоты, добавляют 10 мл воды и приливают из бюретки половину объема титранта гидроксида натрия, затраченного на титрование в первом задании для достижения эквивалентной точки. Раствор перемешивают и измеряют его pH. В этом случае 50 % кислоты прореагировало и соответственно столько же образовалось соли, т.е.

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COO}^-),$$

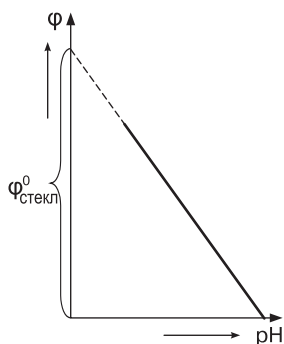
тогда из уравнения $K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ следует, что $K_d = [\text{H}^+]$, или, логарифмируя, получаем $\text{pH} = \text{p}K$. Отсюда, $K_d = 10^{-\text{p}K} = 10^{-\text{pH}}$.

Работа 2. Стекланный электрод. Зависимость потенциала стеклнного электрода от концентрации ионов водорода.

Цель работы: экспериментально установить зависимость потенциала стеклнного электрода от концентрации ионов водорода.

Ход работы

В растворы соляной кислоты с концентрацией от 0,00001 до 1 моль/л последовательно опускают стекланный электрод и электрод



род сравнения, например хлорсеребряный, и измеряют значение pH и ЭДС цепи для каждого из указанных растворов, начиная с самого разбавленного. Полученные данные вносят в таблицу. Рассчитывают величину потенциала стеклнного электрода в растворах соляной кислоты разной концентрации по формуле

$$\varphi_{\text{стекл}} = \varepsilon - 0,055 \text{ В},$$

Рис. 27.7. График зависимости потенциала стеклнного электрода от pH

где ε – значение ЭДС в гальванической цепи.

По расчетным значениям $\varphi_{\text{стекл}}$ строят график зависимости $\varphi_{\text{стекл}}$ от pH, откладывая на оси абсцисс величины pH, а на оси ординат – значения $\varphi_{\text{стекл}}$. Из графика определяют величину стандартного потенциала стеклянного электрода $\varphi_{\text{стекл}}^0$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (рис. 27.7).

Экспериментальные результаты зависимости потенциала стеклянного электрода от концентрации ионов водорода заносят в таблицу:

№ п/п	C(HCl), моль/л	pH	E цепи, В	$\varphi_{\text{стекл}}$, В
1	0,00001			
2	0,0001			
3	0,001			
4	0,01			
5	0,1			
6	1,0			

Делают вывод о зависимости потенциала стеклянного электрода от концентрации ионов водорода.

Тестовый самоконтроль

1. Значение электродного потенциала при погружении металлической пластинки в раствор соли этого металла зависит:

- а) от величины заряда катиона металла;
- б) величины заряда аниона соли;
- в) активности катиона металла в растворе;
- г) температуры.

2. Уравнение для вычисления ОВ-потенциала имеет вид:

$$\begin{aligned} \text{а) } \varphi &= \varphi_{\text{ox/red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{red})}}; & \text{в) } \varphi &= \varphi_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{red})}}; \\ \text{б) } \varphi &= \varphi_{\text{ox/red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{red})}}{a_{(\text{ox})}}; & \text{г) } \varphi &= \varphi_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{red})}}{a_{(\text{ox})}}. \end{aligned}$$

3. Укажите схему водородного электрода:

- а) (Pt) $\text{H}^+|\text{H}_2$; б) Pt $|\text{H}_2, \text{H}^+$; в) $\text{H}_2|\text{H}^+$; г) (Pt) $\text{H}_2|\text{H}^+$.

4. Электрод Ag |AgCl, KCl является:

- а) электродом первого рода; в) электродом сравнения;
- б) электродом второго рода; г) электродом определения.

5. Стандартный потенциал никелевого электрода $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}$ составляет $-0,23$ В. Потенциал никелевого электрода $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}$ при температуре 298 К и активности ионов никеля $0,1$ моль/л равен:

- а) $-0,2005$ В; б) $-0,171$ В; в) $-0,289$ В; г) $-0,2595$ В.

6. Укажите процессы, протекающие на электродах в кадмий-цинковом гальваническом элементе ($\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,45$ В):

- а) $\text{Cd} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$; в) $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;
б) $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$; г) $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$.

7. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая?

- а) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$; в) $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+|\text{Ag}$;
б) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$; г) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+|\text{Ag}$.

8. Стандартный потенциал медного электрода $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ равен $+0,34$ В. Стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ $+0,8$ В. ЭДС серебряно-медного гальванического элемента $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+|\text{Ag}$ при стандартных условиях равна:

- а) $0,46$ В; б) $-0,46$ В; в) $1,14$ В; г) $-1,14$ В.

9. Стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ равен $+0,8$ В. ЭДС концентрационного гальванического элемента $\text{Ag}|\text{Ag}^+(0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ моль/л}) | 1/2\text{Ag}$ при 25°C равна:

- а) $-0,059$ В; б) $0,0295$ В; в) $0,059$ В; г) $-0,0295$ В.

10. Потенциал водородного электрода, погруженного в желудочный сок, равен $-0,106$ В при 25°C ; рН желудочного сока:

- а) $-1,8$; б) $1,9$; в) $1,8$; г) $-1,9$.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте рН мочи, если потенциал водородного электрода, погруженного в нее, равен $-0,354$ В при 25°C .

Ответ: рН = 6.

2. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода равен $+0,24$ В. Рассчитайте потенциал хлорсеребряного электрода, заполненного раствором HCl с активностью H^+ -ионов $0,01$ моль/л при 25°C .

Ответ: $0,358$ В.

3. Стандартный потенциал ОВ-системы $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$ равен +0,77 В. Рассчитайте ОВ-потенциал электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ при 298 К, если активность Fe^{3+} -ионов равна 0,1 моль/л, а Fe^{2+} -ионов – 0,01 моль/л.

Ответ: 0,829 В.

4. Стандартный ОВ-потенциал системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ равен +1,52В. Рассчитайте ОВ-потенциал этой системы при 298 К, если концентрацию KMnO_4 уменьшить до 0,1 моль/л (считать, что коэффициент активности равен 1).

Ответ: 1,508 В.

5. Составлена цепь из двух водородных электродов, опущенных в растворы соляной кислоты с различными значениями рН. Рассчитайте ЭДС цепи $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+(\text{C}_1)||\text{H}^+(\text{C}_2)|\text{H}_2(\text{Pt})$ при 298 К, если рН первого раствора равен 3, а рН второго раствора равен 1.

Ответ: 0,118 В.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте потенциал медного электрода, если медная пластинка опущена в раствор медного купороса с активностью ионов меди 0,02 моль/л при 25 °С. Стандартный потенциал медного электрода равен +0,34 В.

Дано:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = ?$$

Решение

Для расчета значения электродного потенциала, возникающего на границе «металл – раствор», используют уравнение Нернста (27.1). Переходя в этом уравнении от натурального логарифма к десятичному, получаем

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} &= \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \\ &+ \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}. \end{aligned} \quad (27.24)$$

Схема медного электрода: $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ и на электроде протекает процесс $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$, отсюда $n = 2$. При 298 К сомножитель $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$, а уравнение примет вид

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Отсюда находим, что

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = +0,34 + 0,0295 \cdot \lg 2 \cdot 10^{-5} = \\ &= 0,34 + 0,02 \cdot (-1,7) = 0,34 - 0,05 = 0,29 \text{ В.}\end{aligned}$$

Ответ: 0,29 В.

Задача 2. Найдите ЭДС гальванического элемента при 25 °С, составленного из серебряного и свинцового электродов, металлические пластинки которых погружены в раствор нитрата серебра с концентрацией 0,1 моль/л и в раствор нитрата свинца (II) с концентрацией 0,25 моль/л (считать, что коэффициент активности в обоих случаях равен 1), если значения стандартных электродных потенциалов серебра и меди соответственно равны +0,80 В и -0,13 В.

Дано:

$$\begin{aligned}C(\text{AgNO}_3) &= 0,1 \text{ моль/л} \\ C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) &= 0,25 \text{ моль/л} \\ \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 &= +0,80 \text{ В} \\ \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 &= -0,13 \text{ В}\end{aligned}$$

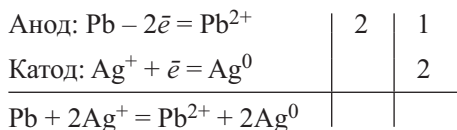
$\varepsilon = ?$

Решение

Так как $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 > \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$, то катодом является серебряный электрод, а анодом – свинцовый электрод. Записывают схему гальванического элемента:



Записывают уравнения реакций, протекающих на электродах:



ЭДС гальванического элемента равна: $\varepsilon = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$, или в нашем случае

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}.$$

$$\begin{aligned}&1. \text{ При } 25 \text{ °С потенциал серебряного электрода } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ag}^+},\end{aligned}$$

где $a_{\text{Ag}^+} = C \cdot f_a$, отсюда $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 \cdot 1 = 0,8 + 0,059 \cdot (-1) = 0,741 \text{ В}$.

2. Для свинцового электрода:

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,25 \cdot 1 = -0,13 + 0,0295 \cdot (-0,6) = -0,3 - 0,0177 = -0,3177 \text{ В}.$$

$$3. \varepsilon = 0,741 - (-0,3177) = 1,0587 \text{ В}.$$

Ответ: 1,0587 В.

Задача 3. Определите ЭДС концентрационного гальванического элемента при 25 °С, составленного из двух серебряных электродов, погруженных в растворы нитрата серебра с активностью ионов серебра 1 моль/л и 0,5 моль/л. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода равен +0,80 В.

Дано:	Решение
$a_1(\text{Ag}^+) = 0,5 \text{ моль/л}$	Записывают схему гальванического элемента:
$a_2(\text{Ag}^+) = 1,0 \text{ моль/л}$	$\ominus \text{Ag} \text{Ag}^+(0,5 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ моль/л}) \text{Ag} \oplus$,
$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}$	ЭДС концентрационного гальванического элемента равна:
$\varepsilon - ?$	$\varepsilon = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_2}{a_1},$
	где $n = 1$; $a_2 > a_1$.

$$\text{При } 25^\circ\text{C} \quad \varepsilon = \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{0,5} = 0,059 \lg 2 = 0,059 \cdot 0,3 = 0,0177 \text{ В}.$$

Ответ: 0,0177 В.

Задача 4. Стандартный ОВ-потенциал системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ равен +1,52 В. Рассчитайте ОВ-потенциал этой системы при увеличении рН раствора до 5.

Дано:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,52 \text{ В}$$

$$\text{pH} = 5$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - ?$$

Решение

Уравнение Петерса (27.8) для расчета ОВ-потенциала данной системы имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \\ &+ \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}, \end{aligned}$$

где $n = 5$;

$a_{\text{MnO}_4^-}$, и $a_{\text{MnO}^{2+}}$ принимаем равными 1 моль/л, по сравнению со стандартными условиями изменилась только активная концентрация H^+ -ионов: так как $\text{pH} = 5$, то $a_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ моль/л. Поэтому

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-5})^8}{1} = \\ &= 1,52 + 0,0118 \cdot \lg 10^{-40} = 1,52 - 0,472 = 1,048 \text{ В}. \end{aligned}$$

Ответ: 1,048 В.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 28. ОСНОВЫ ФИЗИКОХИМИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Живые организмы содержат гетерогенные системы, на поверхности раздела которых и происходят важнейшие биохимические процессы. Все поверхностные явления характеризуются малой энергией активации. Поэтому биохимические реакции протекают на поверхности раздела с большой скоростью при температуре окружающей среды.

Основная функция крови как переносчика кислорода от легких ко всем тканям и органам эффективно реализуется благодаря большой удельной поверхности эритроцитов, что позволяет им очень быстро насыщаться кислородом в легких и также быстро освобождаться от избытка углекислого газа. По этой же причине происходит и быстрое отравление организма при вдыхании ядовитых паров и газов. На поверхности эритроцитов адсорбируются также лекарственные вещества, которые затем с током крови переносятся к органам и тканям.

Адсорбционные процессы используют для удаления токсических веществ из организма. С этой целью через слой сорбента (сейчас используются в основном модифицированные углеродные сорбенты) пропускают кровь, плазму и лимфу. Эти процессы называют соответственно *гемо-, плазмо- и лимфосорбцией*.

Техника гемосорбции достаточно проста: цельную кровь, взятую из артериальной системы, пропускают через колонку с адсорбентом и возвращают в организм. Недостатком гемосорбции является прямой контакт адсорбента с клеточными частицами крови (эритроцитами, тромбоцитами, лейкоцитами), в результате чего некоторые виды адсорбентов могут разрушить их. Чисто сорбционный характер очистки сохраняется, если через сорбент пропускают не цельную кровь, а бесклеточную среду – плазму.

В настоящее время широко ведутся работы по улучшению свойств энтеросорбентов для извлечения из организма радионуклидов (в основном стронция и цезия), а также токсичных тяжелых металлов. В этом случае процессы адсорбции сопровождаются образованием комплексных соединений и реакциями ионного обмена.

На основе представлений о поверхностных явлениях возникла целая область химии по созданию поверхностно-активных веществ, необходимых компонентов косметико-гигиенических и моющих средств.

28.1. Особенности строения поверхности раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Все поверхности раздела граничащих фаз в зависимости от их агрегатного состояния делят на два типа:

- 1) подвижные поверхности раздела: между жидкостью и газом (ж – г) и двумя несмешивающимися жидкостями (ж – ж);
- 2) неподвижные поверхности раздела: между твердым телом и газом (т – г), твердым телом и жидкостью (т – ж), твердым телом и твердым телом (т – т).

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз. Их причиной служит особое состояние частиц (молекул, атомов, ионов) в слоях жидкостей и твердых тел, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела. Эти слои резко отличаются по многим физико-химическим свойствам (удельной энергии, плотности, вязкости, электрической проводимости и др.) от слоев в глубине объема фаз. Отличия обусловлены определенной ориентацией частиц в поверхностных слоях и особым энергетическим состоянием их по сравнению с частицами в объеме. В частности, общая энергия Гиббса G двухфазной гетерогенной системы равна сумме энергий Гиббса объемных фаз G_{V_1} и G_{V_2} и энергии Гиббса поверхности раздела фаз (поверхностная энергия G_s):

$$G_{\text{сист}} = G_{V_1} + G_{V_2} + G_s. \quad (28.1)$$

Поверхностная энергия Гиббса системы пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma \cdot S, \quad (28.2)$$

где G_s – поверхностная энергия Гиббса системы, Дж; σ – коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м²; S – площадь поверхности раздела фаз, м².

Рассмотрим механизм возникновения поверхностной энергии Гиббса на примере двухфазной системы «вода – водяной пар» (ж – г). Межмолекулярные силы, действующие на моле-

кулу воды А, располагающуюся в глубине жидкости и окруженную со всех сторон подобными молекулами, проявляются равномерно со стороны соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела, действуют межмолекулярные силы в большей степени со стороны жидкой фазы и почти не действует газообразная фаза из-за ее малой плотности. Поэтому для поверхностных молекул равнодействующая молекулярных сил не равна нулю, а направлена внутрь жидкости, в связи с чем поверхностные молекулы стремятся втягиваться в жидкую фазу (рис. 28.1).

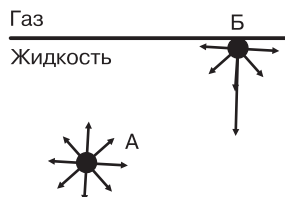


Рис. 28.1. Межмолекулярные силы, действующие на молекулы в поверхностном слое и в объеме жидкости

Таким образом, молекулы поверхностного слоя имеют некомпенсированные силы притяжения и поэтому обладают избыточной поверхностной энергией. С термодинамической точки зрения такое состояние энергетически невыгодно. Поэтому молекулы поверхностного слоя стремятся уйти внутрь жидкой фазы, что приводит к уменьшению площади поверхности раздела фаз. Этим объясняется шарообразная форма мелких капелек и идеально гладкая поверхность жидкости в широком сосуде. Процесс перехода молекул из глубины жидкости на поверхность требует затраты энергии для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Работа, направленная на увеличение поверхности, переходит в потенциальную энергию молекул поверхностного слоя – в поверхностную энергию. Поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности (удельная поверхностная энергия), называется *поверхностным натяжением* (σ).

$$\sigma = G_s / S. \quad (28.3)$$

Единицы измерения поверхностного натяжения в СИ: джоуль на квадратный метр или ньютон на метр, так как джоуль равен ньютону на метр.

Понятие о поверхностном натяжении (удельной поверхностной энергии) справедливо для любых гетерогенных систем, в том числе и для системы «жидкость – жидкость», а также для твердого тела, граничащего с газом или жидкостью.

Поверхностное натяжение у разных жидкостей различно и зависит от природы жидкости, природы граничащей фазы, температуры, давления (если граничащая фаза – газ), а также от природы и концентрации растворенных веществ.

Таблица 28.1. Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с воздухом при 293 К

Жидкость	Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²	Жидкость	Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²
Вода	72,8	Хлороформ	27,1
Глицерин	64,7	Этанол	22,3
Уксусная кислота	27,6	Метанол	22,6
Оливковое масло	33,0	Сыворотка крови	45,4
Бензол	29,4	Фенол	42,3

Как видно из табл. 28.1, поверхностное натяжение на границе «жидкость–воздух» (неполярная газообразная среда) зависит от полярности жидкости. Например, у малополярных жидкостей (бензол) поверхностное натяжение меньше, а у полярных жидкостей (вода) – больше.

Поверхностное натяжение на границе «жидкость–жидкость» также зависит от природы соприкасающихся фаз: чем больше разность полярностей фаз, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела.

Поверхностное натяжение жидкостей уменьшается с ростом температуры. Это означает, что при критической температуре граница раздела между фазами исчезает и система «газ–жидкость» из гетерогенной превращается в гомогенную. Поэтому величина поверхностного натяжения является мерой гетерогенности системы, причем не только «газ–жидкость», но и «жидкость–жидкость».

При повышении давления увеличивается взаимодействие поверхностных молекул жидкости с молекулами газовой фазы и уменьшается избыток энергии молекул на поверхности. Поэтому с повышением давления в системе «жидкость–газ» поверхностное натяжение уменьшается.

Растворенные вещества в зависимости от природы могут по-разному влиять на поверхностное натяжение жидкостей. Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется *поверхностной активностью*. Все вещества по способности изменять поверхностное натяжение растворителя делятся на три группы:

1. *Поверхностно-активные вещества (ПАВ)* – понижают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПАВ – это многие органические соединения: спирты, кислоты алифатического ряда и их соли (мыла), сложные эфиры, амины, белки и др.

2. *Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ)* – незначительно повышают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПИВ – это неорганические кислоты, основания, соли, а также такие органические соединения, как глицин (аминокислота).

3. *Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ)* – практически не изменяют поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПНВ – это сахара и ряд других веществ.

На рис. 28.2 отражены зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов указанных классов веществ от их концентрации (изотермы поверхностного натяжения, $T = \text{const}$). Из рисунка видно, что при увеличении концентрации ПАВ поверхностное натяжение раствора уменьшается до минимального предельного значения; при увеличении концентрации ПИВ поверхностное натяжение раствора возрастает, а при увеличении концентрации ПНВ поверхностное натяжение раствора не изменяется.

Строение и классификация ПАВ. Рассмотрим строение ПАВ, так как многие из них играют важную биологическую роль. Способность вещества понижать поверхностное натяжение растворителя обуславливается наличием в его молекуле неполярной (гидрофобной) углеводородной части («хвост») и полярной гидрофильной группы («голова»). К полярным группам относятся:

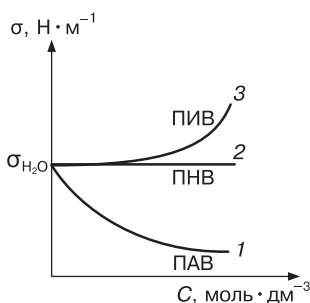
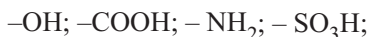


Рис. 28.2. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ (1), ПИВ (3) и не влияющих на величину поверхностного натяжения веществ ПНВ (2)

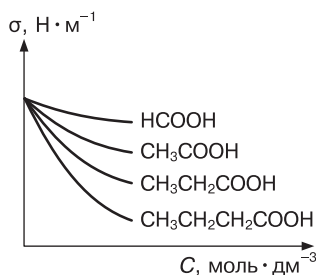


Рис. 28.3. Семейство изотерм поверхностного натяжения для водных растворов гомологического ряда жирных кислот

увеличении углеводородной цепи на группу $-\text{CH}_2-$ (для разбавленных водных растворов). При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается (рис. 28.3).

В ряде случаев биологическая активность (например, наркотическое действие, бактерицидность и др.) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности.

В зависимости от способности к диссоциации в водных растворах ПАВ делятся на ионогенные (электролиты) и неионогенные (неэлектролиты). В свою очередь, ионогенные ПАВ подразделяются на анионные, катионные и амфолитные (амфотерные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. К ПАВ этого типа, составляющего большую часть мирового производства всех поверхностно-активных веществ, относятся:

а) карбоновые кислоты и их соли (мыла) общей формулы RCOOM (где M – металл), например пальмитат натрия $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$, стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$;

б) алкилсульфаты ROSO_2OM ;

в) алкиларилсульфонаты $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{OM}$ и др.

В качестве ПАВ широкое практическое применение находят соли синтетических жирных кислот фракции $\text{C}_{10} - \text{C}_{17}$, заменяющие кислоты растительного и животного происхождения.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К ним относятся:

а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

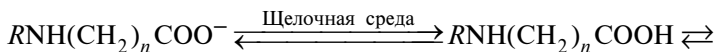
Такие вещества называются *дифильными*. Углеводородный радикал дифильных молекул ПАВ рисуют в виде прямой или зигзагообразной линии, а полярную группу – кружком: —O или —O .

Длина углеводородного радикала молекулы ПАВ сильно сказывается на его поверхностной активности. Согласно правилу Дюкло – Траубе: *поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при*

б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

Катионные ПАВ – наиболее токсичные, а биоразлагаемость их зависит от разветвленности углеродного скелета, наличия ароматических фрагментов и других факторов. Их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфотерные ПАВ содержат две функциональные группы (одна из них имеет кислый, а другая основной характер), например карбоксильную и аминную группы. В зависимости от рН среды амфолитные ПАВ проявляют анионоактивные или катионоактивные свойства:



Анионоактивные свойства



Катионоактивные свойства

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы. Они обычно представляют собой смесь гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи общей формулы $RO(CH_2CH_2O)_nH$, где R – углеводородный радикал.

Значение поверхностных явлений в медицине. Вода – наиболее часто применяющийся растворитель. Она обладает большим поверхностным натяжением (72,75 мДж / м² при 20 °С), поэтому по отношению к ней многие вещества являются поверхностно-активными. Поверхностное натяжение биологических жидкостей, например сыворотки крови (см. табл. 28.1), меньше поверхностного натяжения воды вследствие наличия в них ПАВ различной природы (кислот жирного ряда, стероидов и др.). В результате эти вещества самопроизвольно накапливаются (адсорбируются) у стенок сосудов, клеточных мембран, что облегчает их проникновение сквозь данные мембраны.

Изменение поверхностного натяжения биологических жидкостей используется в диагностических целях. К примеру, поверхностное натяжение плазмы крови значительно изменяется при различных заболеваниях (анафилактическом шоке, раке и др.). С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается.

Из многочисленных методов измерения поверхностного натяжения при биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют сталагмометрический метод (описан в экспериментальной работе 1) и метод продавливания пузырьков воздуха.

28.2. Адсорбция на подвижной границе раздела фаз (на поверхности жидкости)

Любая система в соответствии со вторым началом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, при котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса. Следовательно, она стремится к минимуму поверхностной энергии Гиббса ($G_s = \sigma \cdot S$). Поэтому система, образованная одним компонентом, к примеру чистым растворителем ($\sigma = \text{const}$ при $T = \text{const}$), может понизить запас своей поверхностной энергии Гиббса в данных условиях только одним путем – принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна.

Система, состоящая больше чем из одного компонента, помимо уменьшения площади поверхности может понизить поверхностную энергию Гиббса и путем уменьшения поверхностного натяжения σ , т.е. путем перераспределения растворенного вещества между объемом жидкой фазы и поверхностным слоем. Рассмотрим возможные случаи распределения растворенного вещества в водном растворе (рис. 28.4).

1. ПАВ уменьшают поверхностное натяжение растворителя (воды) и поэтому накапливаются в поверхностном слое ($C_s > C_v$), в связи с чем в системе уменьшается запас поверх-

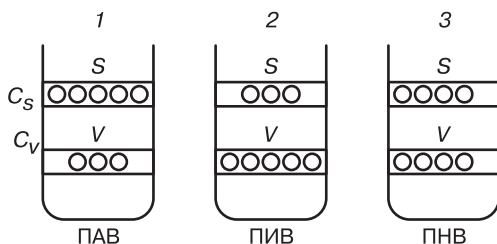


Рис. 28.4. Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом жидкой фазы (воды):

C_s – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое; C_v – концентрация растворенного вещества в объеме фазы

ностной энергии Гиббса. ПАВ должны обладать: а) поверхностным натяжением, меньшим по сравнению с поверхностным натяжением растворителя, иначе накопление вещества в поверхностном слое было бы термодинамически невыгодно; б) сравнительно малой растворимостью (если бы они были хорошо растворимы, то стремились бы уйти с поверхности вглубь жидкости).

2. ПИВ увеличивают поверхностное натяжение растворителя (воды), поэтому накапливаются в объеме фазы ($C_s < C_v$). ПИВ должны обладать следующими свойствами: а) их поверхностное натяжение должно быть больше поверхностного натяжения растворителя, иначе они будут стремиться самопроизвольно накапливаться в поверхностном слое; б) их растворимость должна быть высокой, так как лишь при этом условии они будут стремиться уйти с поверхности в объем.

3. ПНВ не изменяют поверхностное натяжение растворителя (воды), поэтому их концентрация в поверхностном слое такая же, как и в объеме фазы ($C_s = C_v$).

Процесс самопроизвольного перераспределения растворенного вещества на границе раздела фаз относительно объема раствора называется *адсорбцией* (Γ), и количественно ее измеряют в молях на квадратный метр или миллимолях на квадратный сантиметр. Измерить избыточное количество адсорбированного вещества непосредственно на границах «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость» нелегко из-за его небольшого количества на границе раздела фаз по сравнению с количеством в объеме. Поэтому величину адсорбции обычно вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании второго начала термодинамики:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}, \quad (28.4)$$

где Γ – количество вещества, адсорбированного единицей поверхности раздела фаз, моль/м²; $-\frac{d\sigma}{dC}$ – первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус; C – равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К.

При узких интервалах концентраций производную в уравнении Гиббса можно заменить отношением конечных изменений:

$$\Gamma = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}, \quad (28.5)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ – изменение поверхностного натяжения при увеличении концентрации раствора на $\Delta C = C_2 - C_1$.

Уравнение Гиббса отражает следующую зависимость: чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше его поверхностная активность. Это свидетельствует о том, что знак «минус» указывает на обратную зависимость между величиной адсорбции Γ и поверхностным натяжением σ .

Если $\Delta\sigma / \Delta C < 0$, то $\Gamma > 0$, т.е. адсорбция положительна (вещество накапливается на поверхности раздела фаз), что характерно для поверхностно-активных веществ. Если же $\Delta\sigma / \Delta C > 0$, то $\Gamma < 0$, т.е. адсорбция отрицательна (вещество накапливается в объеме) и это характерно для поверхностно-инактивных веществ.

Адсорбция вещества – обратимый процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия, при котором скорость адсорбции равна скорости обратного процесса – десорбции.

Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*.

График типичной экспериментальной изотермы представлен на рис. 28.5. С увеличением равновесной концентрации растворенного вещества величина адсорбции растет прямо пропорционально (участок OA). С дальнейшим ростом равновесной концентрации вещества увеличение адсорбции носит

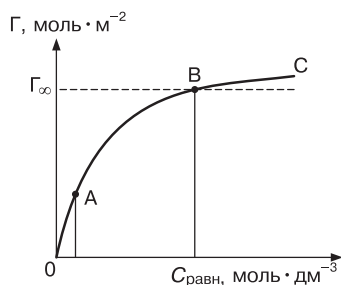


Рис. 28.5. Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела «водный раствор – газ»

параболический характер (участок AB). При больших концентрациях растворенного вещества адсорбция достигает предельного значения (Γ_∞), не изменяющегося с дальнейшим увеличением концентрации, и графически изображается горизонтальной прямой (участок BC).

Адсорбция поверхностно-активных веществ одного и того же гомологического ряда изменяется в соответствии с правилом Дюкло – Траубе: с ростом

длины углеводородного радикала молекул ПАВ адсорбция вещества увеличивается (рис. 28.6).

Помимо природы и концентрации растворенного вещества, его адсорбция на поверхности жидкости также зависит от температуры: с ростом температуры адсорбция уменьшается.

Для расчета величины адсорбции по уравнению Гиббса измеряют поверхностное натяжение для нескольких растворов поверхностно-активного вещества с разной концентрацией C_1, C_2, \dots при определенной температуре и по данным опыта строят кривую $\sigma = f(C)$, как показано на рис. 28.7. В точках этой кривой, соответствующих концентрациям C_1, C_2, \dots , проводят касательные и определяют тангенсы угла их наклона α к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right)_1; \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right)_2.$$

Величины $\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right)_1$ и $\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right)_2$, соответствующие концентрациям C_1, C_2, \dots , умножают на $-\frac{C_1}{RT}, -\frac{C_2}{RT}, \dots$, вычисляют вели-

чины $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$, наносят их на график $\Gamma = f(C)$ и получают кривую изотермы адсорбции Гиббса (см. рис. 28.7).

Результаты проверок уравнения Гиббса, проведенных различными методами, практически совпадали с величиной адсорбции, определенной экспериментально и вычисленной по уравнению Гиббса (табл. 28.2).

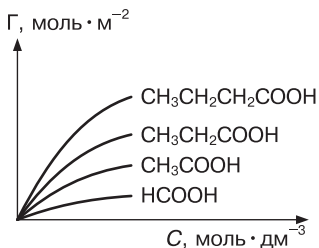


Рис. 28.6. Семейство изотерм адсорбции для водных растворов гомологического ряда жирных кислот

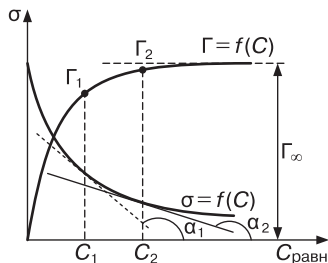


Рис. 28.7. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ПАВ, $\sigma = f(C)$; изотерма адсорбции Гиббса, $\Gamma = f(C)$

Таблица 28.2. Значения адсорбции, определенные экспериментально и теоретически

Вещество	Адсорбция	
	$\Gamma_{\text{экс}} \cdot 10^7$, моль/см ²	$\Gamma_{\text{выч}} \cdot 10^7$, моль/см ²
Фенол	4,1	4,8
Капроновая кислота	6,2	6,3
Гидрокоричная кислота	5,6	5,1

Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. Структура биологических мембран. Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции Γ_{∞} позволили И. Лэнгмюру высказать предложение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством с полярной фазой (например, с водой) втягивается в нее. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рис. 28.8).

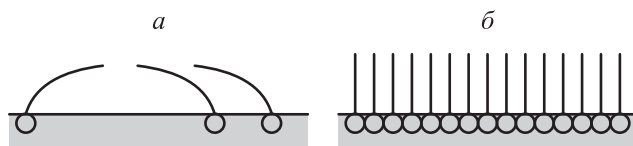


Рис. 28.8. Строение мономолекулярного слоя по Лэнгмюру (а, б)

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее (см. рис. 28.8, а).

С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (см. рис. 28.8, б), в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Данный слой образно называется *молекулярным частотолом Лэнгмюра*. Существованием мономолекулярного насыщенного слоя объясняется постоянство предельной адсорбции Γ_{∞} у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран (рис. 28.9).

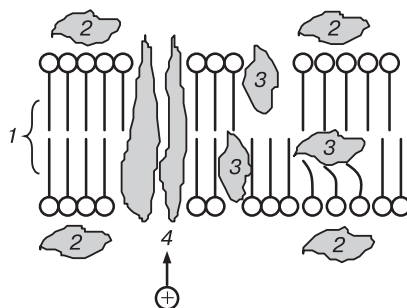


Рис. 28.9. Мозаичная модель строения биологической мембраны:
1 – липидный бислой; 2 – поверхностные белки; 3 – интегральные белки; 4 – ионный канал

Клеточные мембраны образованы преимущественно молекулами двух типов: липидами и белками.

Липиды нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Особенностью мембранных липидов является то, что на одном конце их молекулы есть полярные группы (например, $-\text{COOH}$), обладающие гидрофильными свойствами, тогда как другой ее конец представляет собой длинную углеводородную цепь с гидрофобными свойствами. Липиды образуют бимолекулярные пленки (толщиной около 70 \AA), в которых полярные группы располагаются на обеих поверхностях мембраны, а неполярные погружены внутрь ее.

Молекулы белка могут располагаться вблизи внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также проникать, частично или полностью, через всю ее толщину.

Обычно клеточные мембраны весьма прочны и обладают свойствами электрического изолятора. Биологические мембраны не являются жесткими структурами. Например, во многих случаях белки и липиды внутри мембран находятся в постоянном движении.

28.3. Адсорбция на неподвижной границе раздела фаз (на поверхности твердого вещества)

Под адсорбцией на неподвижной границе раздела фаз понимается накопление одного вещества на поверхности другого.

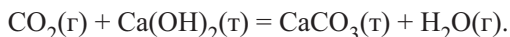
Твердое вещество, на поверхности которого накапливается другое вещество, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбатом* или *адсорбтивом*.

В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Участки поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса называются *активными центрами*, на которых в первую очередь и происходит адсорбция.

Адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. Это взаимодействие может быть различным, вследствие чего различают физическую и химическую адсорбции.

При *физической адсорбции* адсорбент и адсорбат взаимодействуют за счет сил Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, она обратима и малоспецифична. С увеличением температуры физическая адсорбция уменьшается.

При *химической адсорбции* (*хемосорбции*) между адсорбентом и адсорбатом образуется химическая связь и каждый теряет свою индивидуальность. Хемосорбция подобна химической реакции и обычно сопровождается образованием соединений на границе раздела фаз. Например, адсорбция CO_2 на гашеной извести ведет к образованию на ее поверхности тонкого слоя карбоната кальция.



Энергия взаимодействия при хемосорбции составляет 40–400 кДж/моль, т.е. на 1–2 порядка больше этой величины для физической адсорбции (10–40 кДж/моль). Хемосорбция, как правило, мономолекулярна. Если она происходит с малым тепловым эффектом, то это часто указывает на протекание параллельного процесса, требующего затрат энергии (например, диссоциации молекул адсорбата на поверхности).

Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия и часто необратима. При химической адсорбции вместо адсорбированного вещества может десорбироваться другое соединение.

Указанные виды взаимодействия в разной мере проявляются на различных этапах процесса адсорбции. Так, при адсорбции газов поверхностями твердых тел на начальном этапе процесса участвуют в основном химические силы взаимодействия. Например, поглощение CO_2 и O_2 активными углями

при низком давлении сопровождается образованием химических связей между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента. При этом выделяется значительное количество энергии. На более поздних этапах процесса адсорбции (при высоких давлениях газов) в действие вступают физические силы.

Обычно процесс адсорбции обратим. Некоторые частицы могут отрываться от поверхности адсорбента и уходить в окружающее пространство. Этот процесс называется *десорбцией*. Со временем оба процесса приводят систему в состояние адсорбционного равновесия: Адсорбция \rightleftharpoons Десорбция.

Чаще всего процесс адсорбции экзотермичен. В соответствии с принципом Ле-Шателье его выгодно осуществлять при сравнительно низких температурах. С повышением температуры в силу увеличения колебаний частиц, адсорбированных поверхностью, равновесие сдвигается в сторону процесса десорбции.

Глубину протекания адсорбции характеризуют *удельной адсорбцией* – количеством адсорбата, адсорбировавшегося на единице поверхности адсорбента:

$$\Gamma = n / S, \quad (28.6)$$

где n – количество адсорбата, моль; S – площадь адсорбента, м².

Чаще всего, удельную адсорбцию на поверхности твердого вещества выражают в моль на 1 кг (или ммоль на 1 г) адсорбента, так как измерение площади поверхности любого адсорбента – довольно трудоемкая операция:

$$\Gamma = n / m, \quad (28.7)$$

где n – количество адсорбата, моль; m – масса адсорбента, кг.

Для адсорбции, кроме обратимости и экзотермичности, характерны малая энергия активации и, следовательно, большая скорость.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры, удельной поверхности адсорбента, давления адсорбата (для адсорбции газов), природы растворителя и концентрации адсорбата в растворе (для адсорбции из растворов).

Неполярные адсорбенты, например графитированная сажа или активированный уголь, лучше адсорбируют неполярные органические соединения.

Полярные адсорбаты лучше адсорбируются на поверхности полярных адсорбентов, таких, к примеру, как силикагель, оксид алюминия, целлюлоза и др.

При одной и той же массе адсорбента адсорбция возрастает с увеличением удельной поверхности (т.е. измельчении) адсорбента.

Уравнение Гиббса универсально для расчета величины адсорбции, т.е. применимо как для подвижных границ раздела, так и для неподвижных. Но на практике невозможно измерить величину поверхностного натяжения на поверхности твердого вещества.

Для описания экспериментально полученных данных по адсорбции на поверхности как твердого вещества, так и жидкости, предложено большое число уравнений, но чаще используются уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Мономолекулярная теория адсорбции. Уравнение Лэнгмюра. Мономолекулярная теория адсорбции была предложена в 1915 г. американским физико-химиком И. Лэнгмюром и включает следующие положения.

1. Частицы адсорбируемого вещества располагаются только на активных центрах, представляющих собой отдельные атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью адсорбента и характеризующиеся наибольшей ненасыщенностью химических связей.

2. Каждая частица адсорбируемого вещества (адсорбата) занимает один активный центр адсорбента.

3. Адсорбционное равновесие достигается, как только образуется мономолекулярный слой. В этот момент все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем адсорбата толщиной в одну молекулу.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени, после чего покидают поверхность (десорбируются) и их место занимают другие молекулы, т.е. адсорбция носит динамический характер. При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны.

5. Взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует. Это означает, что пребывание молекул на активных центрах не влияет на процесс адсорбции на соседних активных центрах, что, строго говоря, неверно.

Исходя из приведенных выше положений, Лэнгмюр предложил уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}, \quad (28.8)$$

где Γ_{∞} – константа, равная предельной адсорбции, наблюдаемой при относительно больших равновесных концентрациях, моль / м²; C – равновесная концентрация раствора, моль / дм³; K – константа, равная отношению константы скорости десорбции к константе скорости адсорбции.

В случае адсорбции газов и паров в уравнении (28.8) равновесную концентрацию раствора заменяют значением равновесного парциального давления газа или пара (P):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{K + P}. \quad (28.9)$$

Анализ уравнения Лэнгмюра показывает, что в зависимости от равновесной концентрации (давления) адсорбата оно может принимать различные формы. При очень малых концентрациях ($C \ll K$) величиной C в знаменателе уравнения (28.8) можно пренебречь, и тогда это уравнение принимает линейную форму: $\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K) \cdot C$, т.е. зависимость между концентрацией и адсорбцией изображается прямой, проходящей через начало осей координат (рис. 28.10, участок OA). Если концентрация велика ($C \gg K$), то величиной K в знаменателе можно пренебречь, и тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, т.е. количество адсорбированного вещества достигает максимальной величины и от концентрации больше не зависит (участок BD). При средних концентрациях уравнению Лэнгмюра можно придать вид, который отвечает параболическому участку изотермы адсорбции (участок AB). Он описывается уравнением Фрейндлиха и будет рассмотрен ниже.

Если $K = C$, то $\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$. Из этого следует, что константа K в уравнении Лэнгмюра численно равна такой равновесной концентрации, при которой одна половина активных центров на поверхности адсорбента занята молекулами адсорбтива, а другая остается свободной.

Зная Γ_{∞} , можно рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности, и

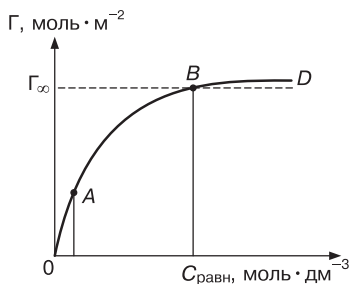


Рис. 28.10. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

длину молекулы, предполагая, что длина ее равна толщине мономолекулярной пленки. На 1 см^2 адсорбируются Γ_∞ моль вещества; умножая Γ_∞ на число Авогадро N_A , получим число молекул на 1 см^2 . Отсюда площадь, занимаемая одной молекулой S_0 , равна:

$$S_0 = 1 / (\Gamma_\infty \cdot N_A). \quad (28.10)$$

Масса вещества, приходящаяся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя, равна произведению предельной адсорбции Γ_∞ на молярную массу M вещества:

$$m = \Gamma_\infty \cdot M. \quad (28.11)$$

В таком случае длину молекулы в насыщенном адсорбционном слое, равную толщине этого слоя (l), можно вычислить с помощью уравнения

$$l = m / \rho = (\Gamma_\infty \cdot M) / \rho, \quad (28.12)$$

где ρ – плотность вещества, $\text{кг} / \text{м}^3$; Γ_∞ – предельная адсорбция, моль / м^2 ; M – молярная масса, $\text{кг} / \text{моль}$.

Как показали многочисленные измерения, величина S_0 оказалась постоянной для гомологического ряда, содержащего одну и ту же лиофильную группу, независимо от числа атомов в цепи. Это служит доказательством вертикальной ориентации молекул. На поверхности находится только данная гидрофильная группа, тогда как толщина пленки l возрастает примерно на одну и ту же величину $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ при удлинении цепи на группу $-\text{CH}_2-$. Определение площади поперечного сечения S_0 и длины l позволило выяснить величину и форму молекул многих органических веществ. Впервые в истории химии размеры молекулы были определены именно таким методом (с помощью уравнений Гиббса и Лэнгмюра), а впоследствии подтверждены другими способами.

Уравнение Фрейндлиха. Представления, развитые И. Лэнгмюром, в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. На самом деле поверхность большинства адсорбентов неоднородна, между адсорбированными частицами может происходить взаимодействие, и адсорбция часто не ограничивается образованием мономолекулярного слоя. В этом случае уравнение изотермы адсорбции усложняется. Г. Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна

равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), введенной в какую-то дробную степень. Иными словами, чем выше давление газа или чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности адсорбента. Однако эта зависимость носит не прямо пропорциональный, а параболический характер. Данное положение выражается эмпирическим (т.е. выведенным на основе экспериментальных данных) уравнением Г. Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_{\phi} P^{1/n} \text{ или } \Gamma = K_{\phi} C^{1/n}, \quad (28.13)$$

где P – равновесное давление газа в системе; C – равновесная концентрация; K_{ϕ} и $1/n$ – константы.

Уравнение Фрейндлиха представляет собой уравнение параболы (рис. 28.11) и не может объяснить почти прямолинейного нарастания адсорбции при низких концентрациях, а также предельного значения адсорбции, не зависящего от концентрации. Константа $1/n$ характеризует кривизну изотермы адсорбции, т.е. отклонение изотермы от прямой; K_{ϕ} представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль / л (при $C = 1$ моль/л и $\Gamma = K_{\phi}$). Константа K_{ϕ} обычно колеблется в широких пределах. Показатель $1/n$ является правильной дробью. С повышением температуры значение K_{ϕ} должно уменьшаться, а $1/n$ – увеличиваться. Очевидно, почти прямолинейный участок изотермы для малых давлений или концентраций можно получить с помощью уравнения Г. Фрейндлиха только в том случае, если $1/n = 1$. Точно так же горизонтальный прямолинейный участок изотермы, соответствующий высоким давлениям или концентрациям, можно получить только при $1/n = 0$.

Таким образом, показатель $1/n$ по существу сам является функцией C или P . Поскольку $1/n$ принимается за постоянное число, лежащее в пределах 0,2–1 (для адсорбции из газовой среды) или 0,1–0,5 (для адсорбции из растворов), то уравнение Фрейндлиха пригодно лишь для интервала средних давлений или концентраций. Аналитически адсорбционные изотермы в целом гораздо лучше описываются уравнением Лэнгмюра.

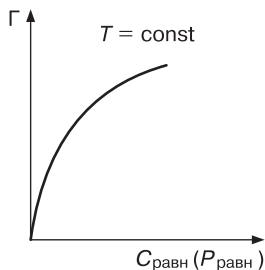


Рис. 28.11. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

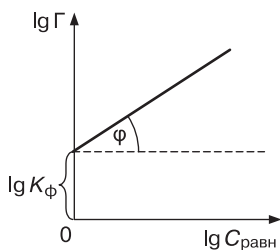


Рис. 28.12. Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах (рис. 28.12). Так, для адсорбции из раствора имеем

$$\lg \Gamma = \lg K_{\phi} + 1/n \lg C. \quad (28.14)$$

Зависимость $\lg \Gamma$ от $\lg C$ выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg K_{\phi}$, а тангенс угла ϕ наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$. Следует заметить, что при логарифмировании уравнения (28.13) Γ принято выражать в моль на грамм, а $C_{\text{равн}}$ — в моль на литр.

Адсорбция на границе раздела «твердое тело – газ». Явление концентрирования газов на границе «твердое тело – газ» (адсорбция газов твердыми телами) открыли в конце XVIII в. независимо друг от друга итальянский профессор Ф. Фонтана и шведский химик и фармацевт К. Шееле.

Ф. Фонтана обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь способен поглощать различные газы в объемах, значительно превосходящих его собственный объем.

К. Шееле установил, что в ряде случаев указанный выше процесс обратим: при изменении условий поглощенный газ может выделяться.

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции, так как система состоит всего из двух компонентов.

Адсорбция газа, как уже отмечалось, будет зависеть от температуры, давления, природы адсорбата, природы и удельной поверхности адсорбента.

С повышением давления газа или пара адсорбция их твердым телом увеличивается. На поверхности твердого тела при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ($T_{\text{кип}} = 239,7 \text{ K}$), аммиак ($T_{\text{кип}} = 240,0 \text{ K}$), но не адсорбирует CO_2 ($T_{\text{кип}} = 83,0 \text{ K}$), азот ($T_{\text{кип}} = 77,0 \text{ K}$), водород ($T_{\text{кип}} = 20,0 \text{ K}$). Вследствие плохой адсорбции CO активированным углем в зоне пожара в противогazaх этот адсорбент не используется.

Адсорбция на границе раздела «твердое тело – раствор». Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами – более сложный процесс, чем адсорбция газов твердыми телами, поскольку она осложняется рядом факторов:

1) присутствием третьего компонента – растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента;

2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;

3) электростатическим взаимодействием поверхности адсорбента и ионов адсорбата, если он является электролитом.

Адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов. Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т.Е. Ловицем.

Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется *молекулярной адсорбцией*. В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Величину адсорбции из раствора можно определить по разности исходной и равновесной концентраций адсорбата в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (28.15)$$

где Γ – адсорбция, моль \cdot кг⁻¹; C_0 – исходная концентрация адсорбата, моль \cdot л⁻¹; C – равновесная концентрация адсорбата, моль \cdot л⁻¹; V – объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л; m – масса адсорбента, кг;

В данном случае адсорбция зависит от природы адсорбента и растворителя, природы и концентрации адсорбата, температуры, а также от удельной поверхности адсорбента.

Физикохимик П.А. Ребиндер сформулировал правило выравнивания полярностей: *«На полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей».*

Для системы «адсорбат – адсорбент» влияние природы растворителя на адсорбцию можно также сформулировать в виде правила: *«Чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из него адсорбируется».*

Эти правила можно объяснить тем, что процесс адсорбции из растворов обуславливается энергией взаимодействия не только между молекулами адсорбата и активными адсорбционными центрами адсорбента, но и между молекулами растворителя и активными адсорбционными центрами.

С ростом концентрации адсорбата в растворе его адсорбция на границе раздела «твердое тело – раствор» возрастает до некоторого предельного значения.

При адсорбции ПАВ на границе раздела «твердое тело – раствор» так же, как и на границе «раствор – газ», молекулы адсорбата ориентированы по-разному в зависимости от природы адсорбента и растворителя.

В системе «неполярный адсорбент – полярный растворитель» неполярная часть молекулы адсорбата («хвост») обращена к поверхности адсорбента, а полярная часть («голова») погружена в растворитель (рис. 28.13, *а*). В данном случае адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло – Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция увеличивается.

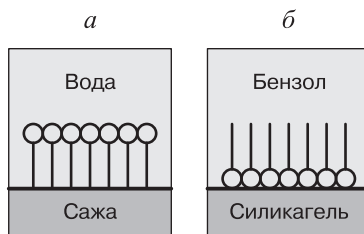


Рис. 28.13. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела «твердое тело – раствор» (*а, б*)

В системе «полярный адсорбент – неполярный растворитель» молекулы адсорбата, наоборот, обращены полярной частью к поверхности адсорбента, а неполярная их часть погружена в растворитель (рис. 28.13, *б*), и при адсорбции ПАВ выполняется обратное правило Дюкло – Траубе: «С ростом длины углеводородного фрагмента адсорбция уменьшается». Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепочки растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

Адсорбция сильных электролитов. В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому для их адсорбции харак-

терен ряд особенностей, например ионы адсорбируются в основном на полярных адсорбентах и плохо адсорбируются на неполярных.

Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются знак заряда поверхности адсорбента, величина и знак заряда иона электролита, а также его радиус и степень сольватации (гидратации). На положительно заряженных участках поверхности адсорбента из раствора адсорбируются анионы, на отрицательно заряженных – катионы.

Установлено, что адсорбционная способность ионов (особенно катионов) на поверхности адсорбента возрастает с увеличением их заряда. Экспериментально также установлено следующее правило: при одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном (гидратированном) состоянии меньше. Согласно этому правилу ионы по адсорбционной способности располагаются в определенной последовательности, получившей название *лиотропных рядов* (рис. 28.14).

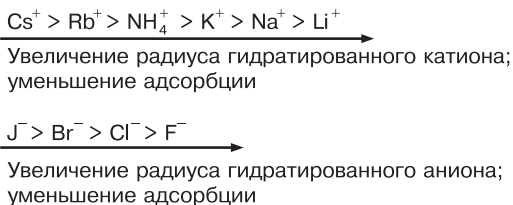
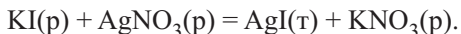


Рис. 28.14. Лиотропные ряды адсорбции катионов и анионов из водных растворов

Различают следующие виды адсорбции сильных электролитов: избирательную и обменную.

Избирательная адсорбция подчиняется правилу, установленному американским физикохимиком К. Фаянсом: «На поверхности данного адсорбента адсорбируются преимущественно ионы, родственные природе адсорбента и способные достраивать его кристаллическую решетку».

Иллюстрацией правила Фаянса служит появление электрического заряда на поверхности кристаллического осадка серебра иодида, полученного в результате следующей реакции:



Поверхность осадка при эквивалентных количествах KI и AgNO_3 не заряжена (рис. 28.15, а); при избытке AgNO_3 заряжается положительно вследствие адсорбции ионов Ag^+ (рис. 28.15, б), а при избытке KI – отрицательно из-за адсорбции I^- -ионов (рис. 28.15, в).

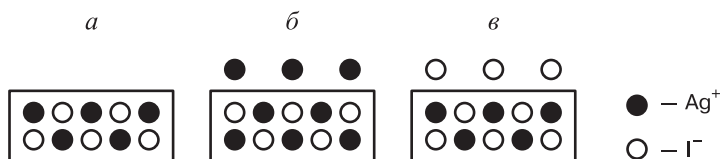


Рис. 28.15. Возникновение заряда на поверхности адсорбента (кристаллов AgI) вследствие избирательной адсорбции ионов из раствора:
 $a - C(\text{AgNO}_3) = C(\text{KI})$; $б - C(\text{AgNO}_3) > C(\text{KI})$; $в - C(\text{AgNO}_3) < C(\text{KI})$

Ионообменная адсорбция – процесс, при котором адсорбент и раствор обмениваются между собой одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Адсорбенты, способные к обмену ионами, называются **ионитами**, химическая природа и характеристика которых подробно описывается в § 29.5.

Иониты в медицине и биологии. Иониты – новое эффективное терапевтическое средство для регулирования водно-солевого баланса. Например, pH желудочного сока в норме 1,7–3,5, а при повышенной кислотности $\text{pH} < 1,7$. Для снижения кислотности желудочного сока при различных заболеваниях применяют иониты в OH-форме (аниониты). Действие анионитов объясняется протеканием реакции обмена анионов: $R - \text{Kt}^+\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons R - \text{Kt}^+\text{Cl}^- + \text{OH}^-$. Образующиеся в этой реакции OH^- -ионы нейтрализуют H^+ -ионы ($\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$), в результате чего концентрация свободной кислоты в желудочном соке понижается.

Вторая важная задача, решаемая, в принципе, с использованием катионитов, – выведение из организма избыточных ионов натрия, а в некоторых случаях – избыточных ионов калия. В организме ионы натрия находятся в основном в межклеточной жидкости и по содержанию в ней среди других электролитных составляющих занимают первое место (136–145 ммоль/л). Ионы натрия – один из регуляторов осмотического давления межклеточной жидкости. Задержка их в организме при сердечно-сосудистых заболеваниях, почечной недостаточности приводит к задержке воды и тем самым вы-

зывает отеки и водянку. Ионы натрия поступают в желудочно-кишечный тракт непосредственно с пищей, а также проникают из крови в кишечник и обратно через кишечную стенку. Выведение ионов натрия и предотвращение их поступления с пищей (бессолевая диета) при лечении, например гипертонии, очень тяжело переносится больным из-за однообразия питания. Если вместе с обычной пищей принимать ионит в H^+ -форме, то содержащиеся в пище ионы натрия сорбируются этим катионитом ($R - An^-H^+ + Na^+ \rightleftharpoons R - An^-Na^+ + H^+$) и с ним выводятся из организма. Но применение катионитов может вызвать нежелательный ацидоз. Кроме ионов натрия, катиониты сорбируют ионы калия, кальция, магния и тем самым могут вызвать изменение их уровня в организме. Поэтому применяют смеси катионитов в H^+ - и K^+ -формах, H^+ - и NH_4^+ -формах.

В разработанные системы оказания неотложной помощи и лечения лучевых поражений включены меры по предупреждению всасывания радиоактивных веществ и ускорению их выведения из организма. Среди этих мер немаловажное место занимает применение ионообменных материалов (органических ионитов, оксида титана (IV), карбоксиметилцеллюлозы, глины). Они входят в состав композиций, применяемых для дезактивации неповрежденных кожных покровов. В данных композициях ионообменный материал играет роль твердых добавок, улучшающих механическую очистку кожи. Кроме того, он облегчает ионообменную сорбцию радионуклида. При загрязнении кожных покровов, ран и ссадин радиоактивным стронцием их рекомендуется обрабатывать не только физиологическим раствором, но и вокацитом (препаратом высокоокисленной целлюлозы) – он способен поглощать стронций. Для выведения из организма радионуклидов K, Ca, Li, Na, Ag рекомендуется использовать органический катионит КУ-2 (как правило, в H^+ -форме). Для выведения стронция при отравлении ^{90}Sr , продуктами деления урана или плутония, в результате которого образуются ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{140}Ba , целесообразно применять кремнесульфурный катионит – полисульфин, признанный наиболее эффективным в таких случаях.

Наряду с применением молекулярных сорбентов в гемосорбции (способ очистки крови от токсических веществ различного происхождения) используются также иониты для сорбции ионизированных веществ, в основном электролитных составляющих K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Сорбционный метод с приме-

нием ионитов пригоден также для очистки других биологических жидкостей: лимфы, плазмы после отделения ее от форменных элементов.

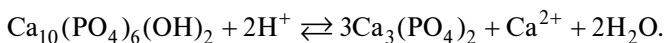
Иониты выполняют важные функции в биологических исследованиях: они применяются для изоляции, выделения и частичной очистки вирусов при изготовлении вирусных вакцин. Для консервирования и стабилизации донорской крови используют фосфат целлюлозы и ее другие производные. Преждевременное свертывание крови предупреждается удалением из плазмы солей кальция и заменой их с помощью ионного обмена солями калия. Продукт окисления целлюлозы монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ) используется в хирургии в качестве гемостатического, бактерицидного и рассасывающего средства, а также носителя лекарственных соединений.

Ионный обмен в биологических системах. Свойства каталитического центра многих ферментов определяются находящимся в нем катионом (металлоферменты) либо анионом, которые удерживаются как электростатическими силами, так и координационными связями. Эти ионы могут заменяться другими ионами. При замене иона изменяются структура и свойства каталитического центра, ослабляются или полностью утрачиваются каталитические свойства фермента.

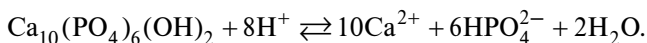
Установлено, что ионный обмен важен и для переноса различных ионов через биологические мембраны – не только пассивного (за счет диффузии), но и активного, направленного против градиента концентрации. Активный перенос осуществляется белками-переносчиками, обладающими в различных состояниях неодинаковой селективностью к обменивающимся ионам (в случае так называемого *натриевого насоса* – к ионам Na^+ и K^+).

Важнейшую роль в живых системах играют образования типа гемов. Основу гема гемоглобина составляет порфириновое кольцо с ионами H^+ , замещенными на ион Fe^{2+} . Аналогичное кольцо с ионами Mg^{2+} представляет собой основу хлорофилла.

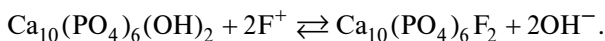
В зубной эмали, основную часть которой составляет гидроксидфосфат кальция или гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, также могут происходить реакции ионного обмена. Ионы водорода органических кислот (пировиноградной, молочной и др.), находящихся в слюне, реагируют на поверхности эмали с гидроксидфосфатом кальция. При этом идет обмен ионами. Растворение зубной эмали в первом приближении можно описать следующим уравнением:



Если же концентрация ионов водорода повысится более значительно, то ионы кальция Ca^{2+} полностью перейдут в раствор (т.е. в слюну) и произойдет растворение зубной эмали, способствующее возникновению кариеса:



Для борьбы с кариесом применяют соединения фтора. Ионы фтора по-разному, в зависимости от их местной концентрации, реагируют с гидроксидфосфатом кальция зубной эмали. Если их мало, они частично замещают гидроксид-ионы в кристаллической решетке гидроксидфосфата кальция:



Если же фтора больше, сначала образуется непрочный покровный слой фторида кальция, который может служить долговременным источником фтора для лежащих глубже слоев гидроксидфосфата кальция.

Повышенная по сравнению с гидроксидфосфатом кальция прочность фторидфосфата кальция объясняется тем, что ионы фтора прочнее «сидят» в кристаллической решетке, чем гидроксид-ионы.

Полимолекулярная адсорбция. Теория Поляни и БЭТ. Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента не одного слоя молекул адсорбтива, а полимолекулярного адсорбционного слоя. В этом случае изотерма адсорбции отличается от лэнгмюровской и имеет более сложный вид (рис. 28.16).

Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривается в теории М. Поляни (1915), основное положение которой заключается в том, что адсорбция допускает существование на поверхности твердых адсорбентов адсорбционных сил, действующих на расстоянии, значительно превышающем диаметр молекул

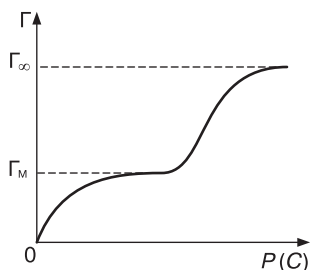


Рис. 28.16. Вид изотермы, характерной для полимолекулярной адсорбции (изотерма адсорбции БЭТ):

Γ_M — насыщение монослоя; Γ_∞ — предельное насыщение

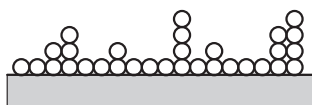


Рис. 28.17. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ

плотность которого убывает по мере удаления от поверхности адсорбента.

Теория Поляни не дает математическое выражение изотермы адсорбции, но ее представления легли в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбтива.

С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции, так называемую теорию БЭТ.

Основными положениями ее являются следующие.

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.

2. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции следующего адсорбционного слоя.

3. Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствуют.

4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

Таким образом, адсорбированную фазу можно представить как совокупность адсорбционных комплексов — цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ представлена на рис. 28.17.

Основные вопросы темы

1. Особенности энергетического состояния поверхностей раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.

2. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Изотермы поверхностного натяжения. Правило Дюкло — Траубе. Сталагмометрический метод измерения поверхностного натяжения жидкостей.

3. Адсорбция на поверхности раздела «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость». Уравнение Гиббса, его анализ. Ориентация молекул в поверхностном слое; структура липидного бислоя биологических мембран.

4. Адсорбция на поверхности раздела «твердое тело – газ» и «твердое тело – жидкость». Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха, их анализ.

5. Адсорбция на поверхности твердого адсорбента из раствора. Иониты в биологии и медицине. Ионный обмен в биологических жидкостях.

6. Значение поверхностных явлений в биологии и медицине. Использование адсорбции в медицине и медико-биологических исследованиях.

7. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ.

28.4. Экспериментальные работы

Работа 1. Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи и концентрации ПАВ.

Цель работы: изучить влияние длины углеводородной цепи и концентрации ПАВ на величину поверхностного натяжения растворов.

Сущность работы сводится к подсчету числа капель исследуемых растворов ПАВ и воды, вытекающих из одного и того же объема. Для определения поверхностного натяжения пользуются стагмометром Траубе (рис. 28.18), поэтому сам метод определения поверхностного натяжения называется *стагмометрическим*. Он сводится к следующему. Жидкость засасывают выше верхней метки, и когда ее уровень опустится до верхней метки, начинают считать число капель, вытекающих из трубки, до тех пор, пока уровень не достигнет нижней метки.

Капля вытекает из капилляра и отрывается под действием силы тяжести собственной массы. Но поверхностное натяжение стремится противодействовать вытеканию капли, поскольку ее образование связано с увеличением поверхности жидкости.

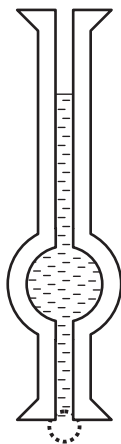


Рис. 28.18.
Схема стагмометра

Чем больше поверхностное натяжение, тем больше должна быть масса капли, способной преодолеть поверхностное натяжение и оторваться. Таким образом, поверхностное натяжение σ пропорционально плотности ρ и обратно пропорционально числу капель, вытекающих из одного и того же объема.

Поверхностное натяжение определяется по формулам:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n}; \quad \sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n}, \quad (28.16)$$

где σ и $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ – поверхностное натяжение исследуемой жидкости и воды соответственно; ρ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотности исследуемой жидкости и воды; n и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – число капель исследуемой жидкости и воды.

Для разбавленных водных растворов, плотность которых мало отличается от единицы, формулу можно упростить:

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n}, \quad (28.17)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \text{ мДж/м}^2$ при 20°C .

Из формулы (28.17) видно, что для определения поверхностного натяжения достаточно подсчитать число капель исследуемой жидкости и воды.

Задание 1. Определить зависимость поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи ПАВ.

Вначале определяют число капель воды, затем подсчитывают число капель 0,1 М водных растворов следующих спиртов в указанном порядке: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Рассчитывают поверхностное натяжение этих спиртов по формуле (28.17). Строят кривую зависимости σ от числа углеродных атомов в молекулах спиртов (n атомов С). Делают вывод о зависимости поверхностного натяжения водных растворов спиртов от длины углеводородной цепи молекул спирта.

Задание 2. Определить зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ.

Как и в задании 1, вначале подсчитывают число капель воды, затем число капель водных растворов амилового спирта следующих концентраций: 0,01 М, 0,025 М, 0,05 М, 0,1 М, 0,2 М. Подсчет капель следует начинать с растворов меньших концентраций.

Рассчитывают поверхностное натяжение водных растворов амилового спирта по формуле (28.17). Графически представляют зависимость поверхностного натяжения водных растворов спирта от его концентрации и делают вывод о характере этой зависимости.

Работа 2. Изучение адсорбции вещества из раствора на твердом адсорбенте.

Цель работы: экспериментально определить величину адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле.

Сущность работы сводится к приведению растворов известной концентрации в контакт с адсорбентом. После установления между ними адсорбционного равновесия определяют концентрацию равновесного раствора. Количество адсорбированного вещества из раствора вычисляют по разности между концентрацией раствора до и после адсорбции. Определяя данную разность для растворов различной концентрации и зная массу адсорбента, получают данные об удельной адсорбции вещества при разных значениях равновесных концентраций. По этим данным строят изотерму адсорбции. В настоящей работе изотерма адсорбции удовлетворительно описывается с помощью уравнения Лэнгмюра.

Ход работы

Начертите таблицу по форме, указанной в табл. 28.3.

Таблица 28.3. Результаты опыта работы 2

Кол-ба	Концентрация		Объем раствора NaOH, мл	Равновесная концентрация CH_3COOH в фильтрате, моль/л	Адсорбция CH_3COOH , ммоль/г
	CH_3COOH в исходном растворе, моль/л	NaOH в растворе для титрования, моль/л			
1	0,1	0,2			
2	0,2	0,2			
3	0,3	0,2			
4	0,4	0,2			

С помощью мерного цилиндра в четыре сухие пронумерованные колбы наливают по 25 мл раствора уксусной кислоты указанной в таблице концентрации. В каждую колбу вносят одновременно по 0,5 г предварительно измельченного активированного угля. Содержимое колб перемешивают круговыми

движениями в течение 10 мин. Затем растворы фильтруют через сухие складчатые фильтры в отдельные колбочки. Из каждого фильтрата с помощью пипетки отбирают по 10 мл и переносят в колбочки для титрования, добавляют по 2 капли индикатора фенолфталеина и титруют каждую пробу раствором гидроксида натрия (до устойчивой слабо-розовой окраски). Результаты титрований записывают в табл. 28.3. Рассчитывают равновесную концентрацию уксусной кислоты по формуле

$$C_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (28.18)$$

где $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – объем, взятый для титрования.

Адсорбцию уксусной кислоты рассчитывают следующим образом:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{исх}} \cdot 1000}{m}, \text{ ммоль/г}, \quad (28.19)$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация раствора уксусной кислоты до адсорбции, моль/л; $C_{\text{равн}}$ – концентрация раствора уксусной кислоты после адсорбции или равновесная концентрация, моль/л; $V_{\text{исх}}$ – объем раствора кислоты, взятый для адсорбции (в нашем случае 0,025 л); m – масса адсорбента (в нашем случае 0,5 г).

Чтобы получить изотерму адсорбции, по оси абсцисс откладывают равновесные концентрации $C_{\text{равн}}$, а по оси ординат – соответствующие им значения адсорбции Γ .

Делают вывод о зависимости величины адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле от ее равновесной концентрации.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите единицы измерения поверхностного натяжения в СИ:

а) $\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$; б) $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$; в) Дж/м²; г) Н/м.

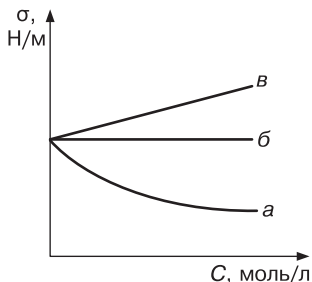
2. Какие факторы влияют на поверхностное натяжение жидкости?

- а) природа жидкости;
- б) природа граничащей фазы;
- в) объем жидкости (p , T – const);
- г) температура.

3. Укажите формулы поверхностно-активных веществ:

- а) C_3H_7COONa ; в) C_2H_5OH ; д) NH_2-CH_2-COOH .
б) $NaHCO_3$; г) $C_2H_5NH_2$;

4. Какая кривая отражает зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации уксусной кислоты?



5. В каком ряду веществ, формулы которых приведены ниже, поверхностное натяжение раствора сначала растет, а затем уменьшается?

- а) CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH ;
б) C_3H_7OH , CH_3OH , C_2H_5OH ;
в) C_2H_5OH , C_3H_7OH , CH_3OH ;
г) CH_3OH , C_3H_7OH , C_2H_5OH .

6. Какой раствор имеет наибольшее поверхностное натяжение?

- а) 0,5 М $HOOC-CH_2-NH_2$; в) 0,1 М $C_5H_{11}COONa$;
б) 1 М $HOOC-CH_2-NH_2$; г) 2 М $C_5H_{11}COONa$.

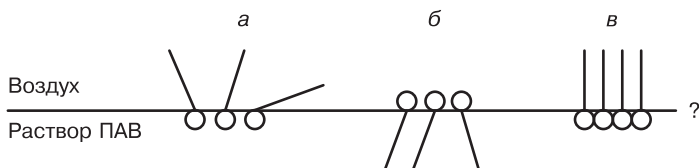
7. Если число капель водного раствора, вытекающего из сталагмометра, больше числа капель воды, то растворенное вещество:

- а) ПАВ; б) ПИВ; в) ПНВ.

8. Укажите, какие утверждения верны:

- а) состояние молекул в поверхностном слое жидкости не отличается от состояния молекул в объеме жидкости;
б) поверхностное натяжение — это поверхностная энергия единицы площади поверхности;
в) адсорбция — это способ изменения свободной поверхностной энергии.

9. Как могут ориентироваться молекулы ПАВ в поверхностном слое водного раствора:



10. Какие вещества, формулы которых указаны ниже, обладают отрицательной адсорбцией на поверхности водного раствора?

- а) NH_4NO_3 ; б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$; в) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$; г) Na_2SO_3 .

11. Укажите уравнение Гиббса:

- а) $\Gamma = \frac{n}{m}$; б) $\Gamma = K_\phi \cdot C^{1/n}$; в) $\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}$.

12. Адсорбция нелетучего растворенного вещества на поверхности его раствора зависит:

- а) от природы растворенного вещества и растворителя;
 б) температуры;
 в) давления;
 г) концентрации растворенного вещества.

13. В каких единицах измеряется адсорбция вещества на твердом адсорбенте?

- а) моль/г; б) моль/м²; в) моль/л; г) Дж/м².

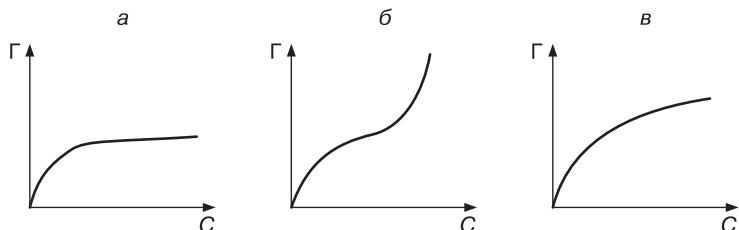
14. Укажите, какие утверждения верны:

- а) физическая адсорбция происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса;
 б) химическая адсорбция может быть необратимой;
 в) адсорбция не зависит от температуры.

15. Какой вид принимает уравнение Лэнгмюра при описании адсорбции из растворов малых концентраций?

- а) $\Gamma = \Gamma_\infty$; б) $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{C}{K}$; в) $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{C}{K + C}$.

16. Какая кривая является изотермой адсорбции Лэнгмюра:



17. Уравнение адсорбции Фрейндлиха:

- а) справедливо для средних концентраций адсорбтива;
- б) справедливо для больших концентраций адсорбтива;
- в) является эмпирическим.

18. Адсорбция газов на твердом адсорбенте зависит:

- а) от давления;
- б) температуры;
- в) природы адсорбента и адсорбата;
- г) удельной поверхности адсорбента.

19. В каком ряду возрастает адсорбция веществ из водных растворов на активированном угле?

- а) CH_3COOH ; CH_3COONa ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$;
- б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CH_3COOH ; CH_3COONa ;
- в) CH_3COONa ; CH_3COOH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$;
- г) CH_3COONa ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; CH_3COOH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

20. Адсорбция растворенного вещества из раствора на поверхности твердого адсорбента зависит:

- а) от природы адсорбента и растворенного вещества;
- б) температуры;
- в) природы растворителя;
- г) концентрации растворенного вещества.

21. 1,5 г активированного угля залили 20 мл 0,4н раствора CH_3COOH . Определите, чему равна концентрация кислоты после установления адсорбционного равновесия, если на титрование 10 мл фильтрата пошло 18 мл 0,2н раствора NaOH :

- а) 0,36 моль/г; в) 0,18 моль/г;
- б) 0,36 моль/л; г) 0,18 моль/л.

22. К 100 мл раствора CH_3COOH с концентрацией 400 ммоль/л добавили 3 г активированного угля и взболтали. После достижения равновесия концентрация раствора CH_3COOH понизилась до 160 ммоль/л. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты на угле (в миллимоль на грамм):

- а) 8000 ммоль/г; в) 16 ммоль/г;
б) 8 ммоль/г; г) 80 ммоль/г.

23. Укажите, какой катион из водного раствора лучше всего адсорбируется на отрицательно заряженных участках поверхности адсорбента:

- а) K^+ ; б) Na^+ ; в) Li^+ ; г) Cs^+ .

24. Укажите, какие ионы из водного раствора преимущественно могут адсорбироваться на поверхности кристаллического нитрида серебра:

- а) K^+ ; б) Ag^+ ; в) I^- ; г) NO_3^- .

25. Укажите, какие ионы адсорбируются на ионите в H^+ -форме:

- а) K^+ ; б) Na^+ ; в) NO_3^- ; г) Cl^- .

26. Согласно теории БЭТ, адсорбция завершается образованием:

- а) мономолекулярного слоя;
б) цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента.

ЗАДАЧИ

1. Чему равно поверхностное натяжение водного раствора амилового спирта, если число капель этого раствора, вытекающего из сталагмометра, равно 72, а число капель воды – 60? Поверхностное натяжение воды при температуре опыта 293 К равно $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ (плотность раствора принять равной 1 г/см^3). Для решения задачи смотрите экспериментальную работу 1.

Ответ: $60,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

2. При 20°C поверхностное натяжение 0,2 М водного раствора ПАВ равно $55 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Вычислите величину адсорбции ПАВ (поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

Ответ: $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

3. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции пропионовой кислоты на угле равна $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; коэффициент K равен $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса пропионовой кислоты адсорбировалась из раствора, если равновесная концентрация кислоты равна 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

Ответ: 0,139 г.

4. Даны три раствора уксусной кислоты с разной концентрацией. К 100 мл каждого раствора добавили по 3 г активированного угля. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием 50 мл каждого из растворов кислоты раствором КОН с концентрацией 0,1 моль/л.

1. Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

Объем титранта (КОН) до адсорбции, мл	5,50	10,60	23,00
Объем титранта (КОН) после установления равновесия, мл	1,22	3,65	10,20

2. Проанализируйте, как изменяется адсорбция уксусной кислоты на угле с увеличением ее концентрации.

Ответ: 1. $\Gamma_1 = 0,28$ ммоль/г; $\Gamma_2 = 0,46$ ммоль/г;
 $\Gamma_3 = 0,85$ ммоль/г.

2. С увеличением концентрации уксусной кислоты в растворе возрастает величина ее адсорбции на угле.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите величину адсорбции кислоты $C_8H_{17}COOH$ на поверхности водного раствора при $10^\circ C$, если массовая доля кислоты в растворе равна 0,005 %. Поверхностное натяжение чистой воды и раствора при этой температуре равны соответственно $74,22 \cdot 10^{-3}$ и $57,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Дано:

$\omega(C_8H_{17}COOH) = 0,005 \%$
 $\sigma(H_2O) = 74,22 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²
 $\sigma(C_8H_{17}COOH) = 57,0 \times$
 $\times 10^{-3}$ Дж/м²
 $T = 283$ К

$\Gamma - ?$

Решение

1. Для расчета адсорбции Γ на поверхности раствора используем уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} \cdot \frac{C}{RT}.$$

В уравнении Гиббса величина C_2 означает молярную концентрацию кислоты, $C_1 = 0$ (чистая вода).

2. Считая, что плотность разбавленного раствора кислоты приблизительно равна 1 г/мл (т.е. такая же, как и воды), используя ω % кислоты, находим, что в 100 мл раствора содержится 0,005 г кислоты. Следовательно, в 1000 мл раствора содержится 0,05 г кислоты. Молярная масса кислоты равна 158 г/моль, поэтому молярная концентрация раствора будет равна

$$C_M = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{ра}}} = \frac{0,05}{158 \cdot 1} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3. В уравнение Гиббса подставляем необходимые данные:

$$\begin{aligned} \Gamma &= - \frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{3,16 \cdot 10^{-4} - 0} \cdot \frac{3,16 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 283} = \\ &= 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2. \end{aligned}$$

Ответ: $7,3 \cdot 10^{-6}$ моль / м².

Задача 2. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M = 60$ г/моль) некоторым адсорбентом составляет $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Величина K равна 0,06 моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось 2 г данного адсорбента из раствора, если равновесная концентрация ПАВ стала равна 0,1 моль/л?

Дано:

$$\Gamma_{\infty} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$$

$$M_{\text{ПАВ}} = 60 \text{ г/моль}$$

$$K = 0,06 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{равн}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{адсорбента}) = 2 \text{ г}$$

$$m_{\text{ПАВ}} - ?$$

Решение

1. Рассчитываем величину адсорбции ПАВ по уравнению Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C};$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= 5,0 \cdot 10^{-3} \frac{0,1}{0,06 + 0,1} = \\ &= 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г.} \end{aligned}$$

2. Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в 2 раза больше:

$$\begin{aligned} n_{\text{ПАВ}} &= 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 2 \text{ г} = \\ &= 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

3. Масса адсорбированного вещества:

$$m_{\text{ПАВ}} = n \cdot M = 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 0,375 \text{ г.}$$

Ответ: m адсорбированного ПАВ равна 0,375 г.

Задача 3. К 60 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л добавили 2 г адсорбента и взболтали. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л. На титрование затрачено 15 мл титранта. Рассчитайте величину адсорбции уксусной кислоты.

Дано:

$$V_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ мл} \\ = 0,06 \text{ л}$$

$$C_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \\ = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$M_{\text{ПАВ}} = 60 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{адсорбента}) = 2 \text{ г}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH на титрова-} \\ \text{ние}) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{NaOH}) = 15 \text{ мл}$$

$$C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$\Gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$$

Решение

1. Найдем равновесную концентрацию раствора уксусной кислоты по результатам титрования:

$$C_{\text{равн}}(\text{CH}_3\text{COOH}) =$$

$$= \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})};$$

$$C_{\text{равн}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,05 \cdot 15}{10} =$$

$$= 0,075 \text{ моль/л.}$$

2. Рассчитывают величину адсорбции уксусной кислоты:

$$\Gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{m \text{ адсорбента}} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{исх}}}{m} = \\ = \frac{(0,1 - 0,075) \cdot 0,06}{2} = 7,5 \cdot 10^{-4} (\text{моль/г}) = 0,75 \text{ ммоль/г.}$$

Ответ: $\Gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,75 \text{ ммоль/г.}$

ГЛАВА 29. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Среди химических и физико-химических методов разделения, анализа, исследования свойств индивидуальных химиче-

ских соединений и их сложных смесей одно из ведущих мест занимает *хроматография*. Хроматографические методы широко используются в биохимической практике для разделения нуклеиновых кислот, липидов, белков, аминокислот, для выделения и очистки ферментов, антибиотиков, алкалоидов и т.д.

Анализ крови на присутствие в ней алкоголя, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию, проводится с помощью хроматографии за считанные минуты. Она является незаменимым методом для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов). С помощью хроматографии в биологических жидкостях можно выявить микрокомпоненты (не определяемые другими методами), которые появляются при наличии той или иной патологии. Значение хроматографии как важного диагностического метода постоянно возрастает.

29.1. Сущность хроматографии

Основы хроматографии были сформулированы в 1903 г. русским ботаником М.С. Цветом в сообщении «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу». В дальнейшем он обосновал хроматографический метод теоретически, описал разные варианты хроматографических методов, аппаратуру, практическое применение.

Именно М.С. Цвет с помощью хроматографического метода установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании через хроматографическую колонку (стеклянную трубку, заполненную адсорбентом – порошком мела) экстракта зеленого листа и последующем промывании колонки петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон. Этот метод разделения сложных смесей М.С. Цвет назвал хроматографией (от греч. «хроматос» – цвет).

Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях. Она основана на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами – неподвижной (стационарной) и подвижной (мигрирующей).

Неподвижной фазой может служить тонкоизмельченное вещество – сорбент, помещенный в колонку или нанесенный тонким слоем на поддерживающую пластинку. Неподвижной фазой может быть и вода, фиксированная сорбентом или волокнами бумаги.

Подвижная фаза – поток жидкости или газа, перемещающийся вместе с компонентами смеси через неподвижную фазу (сорбент).

В процессе прохождения через слой сорбента смеси веществ непрерывно совершаются акты сорбции – десорбции. Каждое вещество в подвижной фазе непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частично сорбируется, а сорбированное вещество (сорбат) контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

29.2. Классификация хроматографических методов

Многочисленные хроматографические методы принято классифицировать по следующим признакам: технике проведения и цели хроматографирования; агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз; механизму взаимодействия сорбент – сорбат.

По *цели хроматографирования* выделяют *аналитическую* (качественный и количественный анализ); *препаративную* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей), *промышленную* хроматографию.

По *агрегатному состоянию подвижной фазы* хроматографию разделяют на газовую и жидкостную.

Газовая хроматография применяется в основном для разделения, анализа и исследования веществ и их смесей, переходящих в парообразное состояние без разложения. По агрегатному состоянию неподвижной фазы это может быть газотвердофазная и газожидкостная хроматография.

В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы (газа-носителя) используется инертный газ: гелий, азот, аргон, значительно реже – водород и углекислый газ.

Газохроматографический процесс обычно осуществляют в специальных приборах, называемых *газовыми хроматографами*. Общая схема хроматографа приведена на рис. 29.1.

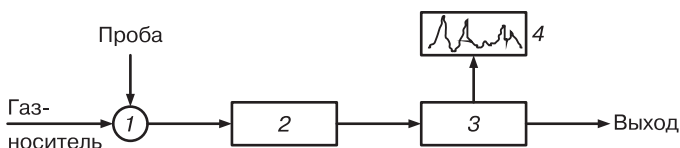


Рис. 29.1. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 – устройство для ввода пробы в хроматографическую колонку (дозатор); 2 – хроматографическая колонка; 3 – детектор (анализирующая система); 4 – регистратор

Поток газа-носителя из баллона непрерывно подается в хроматографическую колонку, а оттуда – в детектирующее устройство. Оно постоянно измеряет концентрацию компонентов у выхода из колонки и преобразует ее в электрический сигнал, регистрируемый потенциометром. На ленте самописца получается выходная кривая, которую называют *хроматограммой*. При газотвердофазном варианте хроматографическую колонку заполняют частицами сорбента размером 0,1–0,3 мм с высокоразвитой поверхностью 10–600 м²/г и с достаточной механической прочностью. В качестве адсорбентов используют оксид алюминия, активированные угли, графитированные сажи, молекулярные сита (цеолиты) или пористые полимерные сорбенты и др.

В *газожидкостном варианте* в качестве сорбента используют более сложную композицию, состоящую из твердого носителя, покрытого нелетучей в условиях проведения опыта жидкостью толщиной несколько микрон (неподвижная жидкая фаза). Твердыми носителями служат природные диатомитовые земли, предварительно прокаленные, промытые кислотами или щелочами, а также инертный политетрафторэтилен (тефлон), непористые стеклянные шарики и др. В качестве неподвижных жидких фаз применяют практически все основные классы органических соединений, как низко-, так и высококипящие, в частности углеводороды, амиды, простые и сложные эфиры, нитрилы, кислоты, полигликоли, полиэфиры, силиконовые жидкости с различными функциональными группами и т.д.

Газовая хроматография находит широкое применение в медицине для определения содержания многочисленных лекарственных препаратов, их метаболитов, для определения уровня жирных кислот, холестерина, стероидов и т.д.

Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. В названии метода первое слово характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

В жидкостной хроматографии подвижной фазой является жидкость. Подвижная (жидкая) фаза сама часто может сорбироваться в неподвижной фазе и тем самым в ряде случаев играть роль вытеснителя, или способна в той или иной степени вступать во взаимодействия с молекулами сорбатов. В силу этого сорбционная среда и сорбционные равновесия в жидкостной хроматографии существенно сложнее, чем при газовой хроматографии. Жидкостную хроматографию можно использовать для разделения нелетучих веществ с относительной молекулярной массой от 300 до нескольких миллионов, включая предельно сложные макромолекулы полимеров, белков, нуклеиновых кислот.

По *технике проведения* выделяют плоскостную и колоночную хроматографию.

В *плоскостной хроматографии* разделение проводится в тонком слое сорбента или на специальной бумаге (бумажная хроматография) или (тонкослойная хроматография).

Тонкослойная хроматография. При использовании метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) неподвижную твердую фазу тонким слоем наносят на пластинку из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и другие вещества с высокой адсорбционной способностью.

Тонкий слой сорбента готовят различными способами. При нанесении сорбента в виде водного раствора при комнатной температуре на его частицах остается тонкая пленка воды. Разделяемые вещества затем распределяются между подвижным органическим растворителем и фиксированной неподвижной водной фазой, согласно их растворимости. Если тонкий слой сорбента сушат нагреванием, то тонкая пленка воды исчезает и затем разделяемые вещества распределяются между подвижным растворителем и твердым неподвижным сорбентом, согласно их адсорбционной способности.

Выбор растворителя (подвижная фаза) зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов.

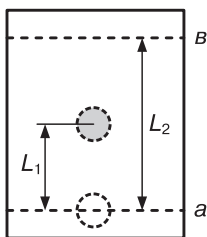


Рис. 29.2. Хроматографирование в тонком слое

Пробу анализируемой жидкости, содержащую смесь веществ, в виде пятна или полосы наносят на стартовую линию a в 2–3 см от края пластинки (рис. 29.2). Это осуществляют микропипетками, микрошприцами или специальными приспособлениями. Край пластинки погружают в растворитель (или систему растворителей), который действует как подвижная фаза.

Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента вверх, с разной скоростью перенося компоненты смеси, что и обуславливает их разделение. Стандартное вещество («свидетель») в том же растворителе, что и анализируемая проба, также наносится на стартовую линию и, следовательно, хроматографируется в тех же условиях. При этом влияние различных факторов на все вещества будут одинаковыми.

По окончании опыта полученную хроматограмму высушивают и проявляют химическим (пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси) или физическим (например, методом радиоавтографии и другими методами) способом.

Для полученных пятен (зон) веществ на хроматограмме (см. рис. 29.2) рассчитывают индекс удерживания R по формуле

$$R = \frac{L_1}{L_2}, \quad (29.1)$$

где L_1 – расстояние, пройденное веществом от стартовой линии a до центра пятна; L_2 – расстояние, пройденное растворителем от стартовой линии a до границы фронта b растворителя.

Совпадение индекса удерживания R компонента смеси и одного из «свидетелей» дает основание для отождествления вещества со «свидетелем» с учетом возможных наложений. Несовпадение R интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе вещества, соответствующего «свидетелю».

Количественные определения методом ТСХ можно осуществить либо непосредственно на пластинке (измеряют тем или иным методом площадь пятна) либо после удаления вещества

с пластинки (например, прямое спектрофотометрирование пластинки с помощью спектроденситометров).

Бумажная хроматография. Специфическим для этого вида хроматографии является применение в качестве носителя специальной хроматографической бумаги из чистой целлюлозы, содержащей гидроксильные группы, которые удерживают возле себя полярный растворитель (неподвижная жидкая фаза). Чаще всего с этой целью используется вода, которая и играет роль неподвижной жидкой фазы. Органические растворители являются подвижной фазой. К ним обычно предъявляют следующие требования: растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги.

По технике выполнения различают одномерную и двумерную бумажную хроматографию. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование производят дважды во взаимно противоположных направлениях: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет проводить более тонкие разделения компонентов смеси.

В *колоночной хроматографии* разделение проводится с использованием специальных колонок. Они представляют собой стеклянный цилиндрический сосуд, заполненный сорбентом.

В зависимости от способа введения пробы и способа перемещения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы в колонке различают элюентную (проявительную), вытеснительную и фронтальную хроматографии.

На практике чаще всего используют метод *элюентной хроматографии*. Этот метод заключается в том, что смесь веществ вносят в верхнюю часть колонки, т.е. сорбируют в верхнем слое неподвижной фазы, а затем через нее пропускают *элюент* – нейтральный разбавитель (например, инертный газ) или вещество, сорбирующееся хуже разделяемых компонентов. Процесс вымывания из колонки растворенных веществ чистым растворителем называется *элюированием*. В ходе элюирования компоненты выделяются отдельными зонами, изолированными друг от друга чистым разбавителем (элюентом). Подвижная фаза, выходящая из колонки и содержащая разделенные компоненты, называется *элюатом*.

Вытеснительный метод отличается от проявительного тем, что в качестве элюента применяют вытеснитель – вещество, сорбирующееся лучше разделяемых компонентов. При вытеснении разделяемые компоненты смеси выделяются примакающими друг к другу зонами, выходящими из колонки в порядке увеличения сорбируемости компонентов.

При *фронтальном методе* смесь веществ (подвижная фаза) непрерывно пропускают сквозь неподвижную фазу. Через некоторое время после начала процесса наименее сорбируемый компонент выходит в виде зоны чистого вещества, а за ним в порядке сорбируемости последовательно располагаются зоны смесей компонентов. Этот метод непригоден для разделения близких по свойствам компонентов и обычно используется для извлечения из смесей сильно сорбирующихся веществ.

По *механизму взаимодействия сорбента и сорбата* выделяют несколько видов хроматографии: *адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную и аффинную (биоспецифическую)*.

Кроме того, существуют *осадочная* хроматография (основана на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом), *адсорбционно-комплексобразовательная* (основана на образовании комплексных соединений с различными значениями констант устойчивости) и др.

Важно отметить, что классификация хроматографических методов анализа по механизму взаимодействия сорбента и сорбата весьма условна, так как ни при одном виде хроматографии механизм взаимодействия обычно не имеет четких границ. Например, явления адсорбции могут происходить при ионообменной, эксклюзионной и других видах хроматографии. Поэтому классификацию по механизму взаимодействия используют в том случае, если известен доминирующий механизм. На практике часто процесс разделения реализуется по нескольким механизмам одновременно (например, адсорбционно-распределительный, адсорбционно-эксклюзионный и т.д.).

29.3. Общий механизм разделения двухкомпонентной системы методом элюентной (проявительной) хроматографии

Исследуемый раствор, содержащий смесь веществ *A* и *B*, вводят в верхнюю часть колонки (рис. 29.3, *a*). При непрерыв-

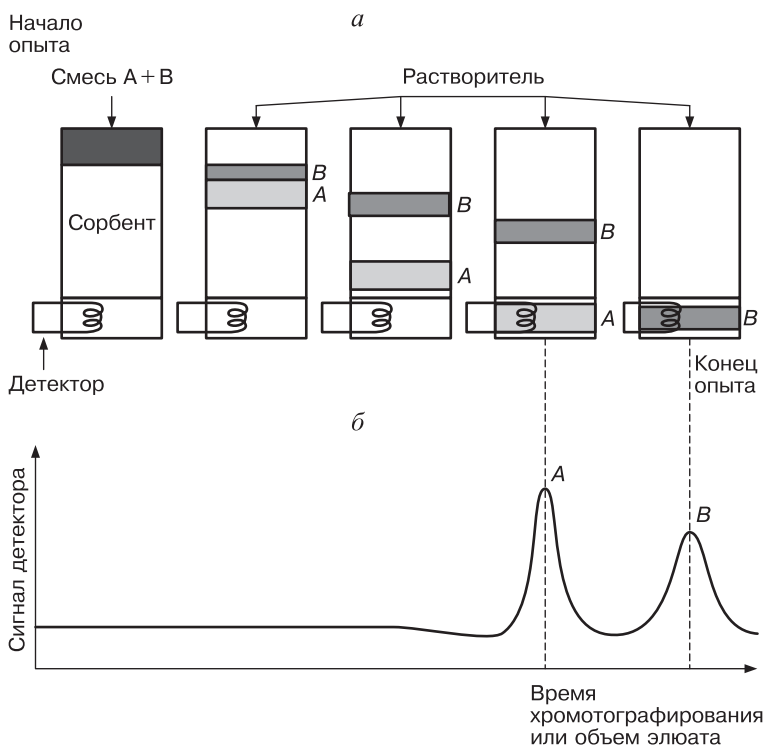


Рис. 29.3. Схема элюентной хроматографии двухкомпонентной смеси (*a*, *б*)

ном пропускании элюента происходит многократное перераспределение молекул веществ *A* и *B* между подвижной и неподвижной фазами.

Средняя скорость перемещения вещества вдоль колонки зависит от времени его пребывания в подвижной фазе и от его способности сорбироваться в неподвижной фазе. Если скорости перемещения компонентов *A* и *B* достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент *A*, а затем – компонент *B*. На выходе колонка может быть совмещена с детектором хроматографа, реагирующим на изменение концентрации веществ *A* и *B*.

На рис. 29.3, *б* представлена идеализированная хроматограмма смеси двух веществ *A* и *B*. По оси абсцисс отложено время хроматографирования (можно отложить объем элюата), по оси ординат – аналитический сигнал, зависящий от концен-

трации веществ A и B в элюате. Каждый пик соответствует определенному веществу. Высота или площадь пика позволяет определить его концентрацию. Поэтому хроматограммы используют как при качественном, так и при количественном анализе.

Перемещение и распределение разделяемых веществ вдоль колонки происходит с различными скоростями. Количественно распределение разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами описывается константой, называемой *коэффициентом распределения*:

$$K = \frac{C_s}{C_m}, \quad (29.2)$$

где C_s , C_m – концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Каждое вещество A и B характеризуется своим коэффициентом распределения:

$$K(A) = \frac{C_s(A)}{C_m(A)}; \quad K(B) = \frac{C_s(B)}{C_m(B)}.$$

Элементы кинетической теории элюентной хроматографии. Существует несколько теорий хроматографического процесса, позволяющих прогнозировать эффективность разделения веществ. Среди них особое место занимает *кинетическая теория*. Основное внимание в ней уделяется связи кинетики процесса с диффузией, медленным установлением равновесия и неравномерностью процесса.

Скорости перемещения через колонку длиной L растворителя v_m и вещества v выражаются соответствующими формулами:

$$v_m = \frac{L}{t_m}; \quad v = \frac{L}{t}, \quad (29.3)$$

где t_m – время перемещения растворителя через колонку; t – время перемещения вещества.

Отношение скорости движения вещества к скорости движения растворителя называется *индексом удерживания* R .

$$\frac{v}{v_m} = \frac{L/t}{L/t_m} = \frac{t_m}{t} = R. \quad (29.4)$$

Индекс удерживания R называют также *коэффициентом удерживания* или *коэффициентом замедления*.

Чем больше скорость движения вещества, тем больше индекс удерживания. Поскольку вещества могут продвигаться по колонке, находясь только в подвижной фазе, то R характеризует долю времени нахождения вещества или долю вещества в подвижной фазе. Тогда $1-R$ – доля времени, проведенного веществом в неподвижной фазе, или доля вещества в ней.

При динамическом равновесии отношение промежутков времени, проведенных веществом в каждой из двух фаз, будет равно отношению количеств вещества в обеих фазах:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_m V_m}{C_s V_s}, \quad (29.5)$$

где C_s , C_m – молярные концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно; V_s , V_m – объемы неподвижной и подвижной фаз соответственно.

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуется коэффициентом распределения K (см. 29.2). Подставляя значение $C_s = KC_m$ из формулы (29.2) в формулу (29.5), после математических преобразований получаем следующее выражение для индекса удерживания:

$$R = \frac{V_m}{KV_s + V_m}. \quad (29.6)$$

Уравнение (29.6) связывает долю вещества в подвижной фазе с коэффициентом распределения вещества и с объемами обеих фаз. Чем меньше коэффициент распределения, тем с большей скоростью вещество продвигается по колонке, так как его индекс удерживания подвижной фазой больше.

Из рис. 29.3, a видно, что вещество B сильнее удерживается в колонке, чем вещество A , поэтому $K(B) > K(A)$, а $R(B) < R(A)$. Из этого следует, что вещество A имеет большее сродство с подвижной фазой (с растворителем), а вещество B – с неподвижной фазой (с сорбентом).

29.4. Адсорбционная хроматография

Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом.

Как известно, адсорбция различных веществ из растворов зависит от природы (а также структуры поверхности) сорбента, от природы разделяемых веществ и растворителя.

В адсорбционной хроматографии используются тонкодисперсные пористые сорбенты, которые бывают двух типов: полярные и неполярные. К *полярным* сорбентам относятся оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, силикагель $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, крахмал, целлюлоза; к *неполярным* сорбентам – активированный уголь, графитированная сажа.

Как отмечалось, на поверхности полярных сорбентов лучше адсорбируются более полярные вещества. Например, адсорбция органических соединений на полярном сорбенте в связи с уменьшением полярности молекул уменьшается в ряду карбоновые кислоты → спирты → альдегиды → кетоны → → сложные эфиры → ненасыщенные углеводороды → насыщенные углеводороды. При адсорбции на неполярном сорбенте адсорбционная способность этих веществ в данном ряду, наоборот, будет увеличиваться.

Если вещество слабо адсорбируется, то оно перемещается по колонке с большей скоростью. При промывании колонки чистым растворителем или смесью растворителей (процесс элюирования) первыми вымываются молекулы слабо адсорбируемого вещества, а последними – молекулы вещества, наиболее прочно связанные с сорбентом.

Большое значение для селективности разделения и эффективности хроматографии имеет выбор растворителя (подвижной фазы). Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью и позволять выделять из нее разделенные компоненты. В качестве растворителей используют воду, спирты, бензол, гексан и другие углеводороды. На практике часто применяют не индивидуальные растворители, а их смеси.

Чтобы растворенное вещество хорошо адсорбировалось на поверхности сорбента, молекулы растворителя должны плохо смачивать поверхность сорбента, т.е. не должны занимать активные центры. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует малополярные органические вещества из водных растворов, но плохо адсорбирует эти вещества из органических растворителей.

В медицине используется гемосорбция, при которой для очистки крови от токсических веществ применяются активированные угли (неполярный сорбент). Активированный уголь

также используется для очистки пищевых спиртов, сиропов и др. Полярные адсорбенты (например, глину) применяют при рафинировании жиров (т.е. при очистке от свободных жирных кислот и др.).

29.5. Ионообменная хроматография

Адсорбция электролитов из водных растворов на твердых адсорбентах – более сложное явление, чем молекулярная адсорбция растворенных веществ. Эта адсорбция называется *ионообменной*, поскольку при этом происходит стехиометрический обмен входящих в состав ионита ионов на одноименно заряженные ионы из раствора. Ионообменная адсорбция составляет основу ионообменной хроматографии. Ее проводят с помощью адсорбентов, которые называются *ионитами*. Иониты – твердые, практически нерастворимые в воде и органических растворителях вещества, содержащие функциональные группы, ионы которых способны обмениваться на ионы, находящиеся в растворе. Структура ионитов имеет вид каркаса, «сшитого» обычно ковалентными связями (рис. 29.4). Каркас (матрица) несет положительный или отрицательный заряд, скомпенсированный противоположным зарядом подвижных ионов – *противоионов*.

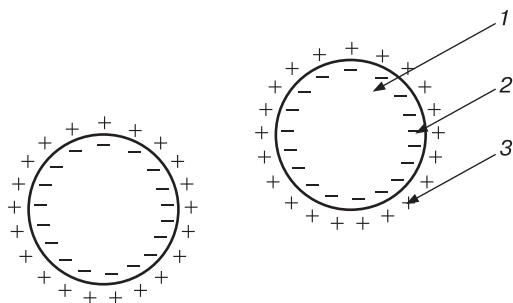


Рис. 29.4. Схематическое изображение структуры ионита (катионита):
1 – матрица – пространственная сетка, каркас; 2 – заряд функциональных ионогенных групп; 3 – противоионы, электростатически связанные с ионогенными группами

Противоионы могут заменяться на другие ионы с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителях.

Ионообменная адсорбция существенным образом зависит от природы адсорбента (ионита), от входящих в его состав

функциональных групп, от их способности поляризоваться, а также от природы иона – адсорбата.

Классификация и свойства ионитов. Иониты классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу – на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов – на катиониты (обменивают катионы), аниониты (обменивают анионы) и амфолиты (последние в зависимости от условий могут обмениваться с ионами раствора как катионами, так и анионами).

К основным свойствам ионитов, определяющим их качество как сорбентов, относятся кислотно-основные свойства, селективность, емкость, набухаемость и др.

Кислотно-основные свойства ионитов, как и растворимых электролитов, характеризуются константой кислотно-основного равновесия (константой диссоциации). В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов и величины их константы диссоциации различают следующие группы ионитов.

1. Сильнокислотные катиониты, содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы, например $R-SO_3H$ (R – матрица ионита). Эти катиониты обладают большей способностью к ионному обмену в кислой, нейтральной и щелочной средах.

2. Слабокислотные катиониты, содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы: $R-COOH$, $R-SH$ и др. Их рабочий диапазон – щелочные и слабокислые среды.

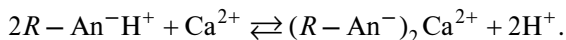
3. Сильноосновные аниониты, содержащие функциональные четвертичные алкиламмониевые группы: $R-[N(CH_3)_3]^+OH^-$ или $R-[N(CH_3)_2C_2H_4]^+OH^-$ и аниониты с пиридиниевыми группами $R-[C_5H_4N(CH_3)]^+OH^-$. Их рабочий диапазон очень широк (рН от 0 до 12–14).

4. Слабоосновные аниониты с функциональными амино- или иминогруппами $-NH_2$; $=NH$; $\equiv N$ и рабочим диапазоном в кислой и слабощелочной средах (рН < 8–9).

5. Амфотерные иониты содержат одновременно кислотные и основные ионогенные группы. Область катионообменной и анионообменной сорбции для этих ионитов значительно уже, чем для обычных, неамфотерных ионитов с такими же группами.

Взаимодействие ионита с раствором электролита представляет собой процесс ионного обмена, который протекает стехиометрически. Если катионит в H^+ -форме $R-An^-H^+$ (R – матрица катионита; An^- – ионогенные группы катионита; H^+ – противоионы, электростатически связанные с ионогенными группа-

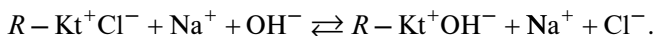
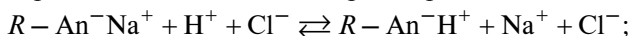
ми) ввести в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , то в системе установится *ионообменное равновесие* между ионами водорода, перешедшими в раствор, и эквивалентным количеством ионов Ca^{2+} , поглощенным катионитом:



Аналогичный процесс обмена имеет место при взаимодействии раствора, содержащего, например, Cl^- -ион с анионитом в OH^- -форме $R - \text{Kt}^+ \text{OH}^-$ (R – матрица анионита; Kt^+ – ионогенные группы анионита; OH^- – противоионы, электростатически связанные с ионогенными группами):

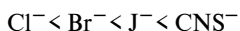
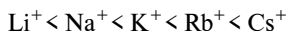


Из приведенных уравнений видно, что при ионном обмене изменяется реакция среды: при катионном обмене H^+ -формы катионита среда становится кислой, при анионном обмене OH^- -формы анионита – щелочной. Обратимость ионообменного процесса создает возможность для регенерации отработанного ионита, т.е. для обратного превращения его в H^+ - или OH^- -форму. Регенерацию катионитов осуществляют с помощью растворов кислот, а анионитов – растворов щелочей:



Адсорбционная способность ионов электролита на ионите зависит от величины их заряда. Чем больше заряд иона, тем сильнее он проявляет адсорбционную способность. Например, по увеличению способности адсорбироваться на катионите ионы располагаются в следующий ряд: $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} \ll \text{Th}^{4+}$.

Из ионов одинакового заряда максимальную ионообменную способность проявляют те, радиус которых в сольватированном (гидратированном) состоянии меньше:



← Увеличение гидратации

← Увеличение гидратации

→ Увеличение адсорбции на катионите

→ Увеличение адсорбции на катионите

Важнейшей характеристикой ионита является *обменная емкость* (ОЕ), определяемая в первом приближении числом функциональных групп каркаса и степенью их ионизации при

данном значении рН раствора. Теоретически ОЕ должна быть постоянной величиной. Однако на практике она зависит от ряда условий. Различают статическую обменную емкость (СОЕ) и динамическую обменную емкость (ДОЕ).

Статическая, или полная обменная емкость характеризует общее количество ионогенных групп (в миллимолях), приходящихся на единицу массы (1 г) воздушно-сухого ионита или на единицу объема (1 мл) набухшего ионита. Природные иониты имеют небольшую статическую обменную емкость, не превышающую 0,2–0,3 ммоль/г. Для синтетических ионообменных смол она колеблется в пределах 3–5 ммоль/г, иногда достигает 10,0 ммоль/г.

Динамическая, или рабочая, ОЕ относится только к той части ионогенных групп, которые участвуют в ионном обмене, протекающем в технологических условиях. ДОЕ зависит от скорости движения раствора, размеров колонки, других факторов и всегда меньше СОЕ.

Для определения СОЕ ионитов применяют различные методы. Но все они сводятся к насыщению ионита каким-либо ионом, к последующему вытеснению его другим ионом и к анализу первого в растворе. Например, катионит удобно полностью перевести в H^+ -форму (противоионами являются ионы водорода), промыть его раствором хлорида натрия и полученный кислый раствор оттитровать раствором щелочи. СОЕ равна отношению количества перешедшей в раствор кислоты к навеске ионита. Наиболее качественную характеристику ионогенных групп, присутствующих в ионите, дает метод потенциометрического титрования.

Характерным свойством сухих ионитов является *набухание* их при контакте с раствором. Особенно сильно набухают синтетические иониты и иониты на полисахаридной основе. Основной причиной набухания ионитов в воде является наличие гидрофильных функциональных групп. Набухание увеличивает скорость ионного обмена и непосредственно связано с кинетическими характеристиками ионитов, особенно органических.

Применение ионитов оказалось лучшим средством для очистки воды. С их помощью проводят обессоливание, опреснение и умягчение воды (рис. 29.5), удаление из продуктов радиоактивного распада.

В технологии водоподготовки для удаления из воды ионов применяют два процесса: катионирование (удаление катионов) и анионирование (удаление анионов). Катионирование воды проводят для ее умягчения, которое сопровождается удалением катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Анионирование осуществляет-

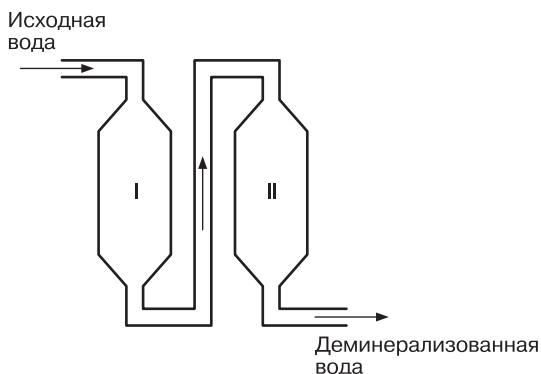
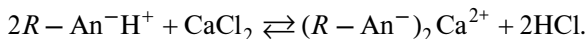
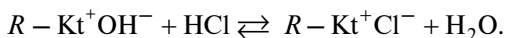


Рис. 29.5. Схема ионообменного обессоливания воды

ся лишь в комплексе с катионированием при обессоливании воды. В этом случае вода пропускается вначале через катионитный фильтр I, затем через анионитный фильтр II. На катионитном фильтре происходит поглощение из воды катионов металлов и замена их на ионы водорода:



Затем вода, содержащая хлорид-ион (Cl^-), проходит через анионитный фильтр, который обменивает гидроксид-ионы (OH^-) на ионы Cl^- в эквивалентном соотношении:



В конечном итоге получается деминерализованная вода.

Для получения продуктов питания высокого качества проводят ионообменные и сорбционные процессы на ионитах. В сахарной промышленности иониты используют для уменьшения жесткости сахарных растворов, осветления и глубокой очистки сока, увеличения выхода и повышения качества сахара, для получения глутаминовой кислоты из отходов сахарного производства. С помощью ионитов получают и очищают заменители сахара – ксилит и сорбит. Особое значение иониты приобретают для виноделия, в первую очередь для удаления из виноградного и фруктового соков остатков сернистой кислоты и для осветления шампанских вин. Иониты также широко используют для очистки лимонной, винной и других кислот, желатина, глицерина, молочного сахара, агар-агара, растительного масла и других пищевых продуктов.

На основе ионообменных материалов можно создавать лекарственные препараты пролонгированного действия, связывая тем или иным способом биологически активное или лекарственное вещество с ионитом. Имобилизованные ферменты применяют для проведения сложных каталитических реакций, пропуская раствор, биологическую жидкость, кровь через колонку с сорбентом без введения вещества-катализатора в реакционную среду.

29.6. Эксклюзионная хроматография

В *эксклюзионной хроматографии* разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размерами в порах сорбента, заполненных растворителем, и растворителем, протекающим между частицами сорбента. Растворитель в порах сорбента служит неподвижной фазой, а вытекающий из колонки – подвижной фазой.

Эксклюзионную хроматографию подразделяют на *гельпроникающую* и *гель-фильтрационную* (гель-фильтрацию). В *гельпроникающей* хроматографии разделение проводят на полимерах, набухающих в органических растворителях; в *гель-фильтрационной* – используют полимеры, набухающие в воде. Поэтому разделение водных смесей проводят на сшитых декстранах (сефадексах) или полиакриламиде (биогель *P*), а разделение смесей в органических растворителях – на гидрофобных полистиролах с различной степенью сшивки.

Выделение и очистку биополимеров (белков, пептидов, поли- и олигосахаридов, нуклеиновых кислот) проводят с помощью *гель-фильтрационной хроматографии*. В воде и растворах электролитов сефадексы вследствие большой гидрофильности хорошо набухают и образуют гели. *Гелями* называют текучие структурированные системы, образовавшиеся в результате действия молекулярных сил сцепления между коллоидными частицами или макромолекулами полимеров. Все гели имеют поры строго определенных размеров, по возможности не содержат ионогенные группы и не обладают химическим либо биологическим сродством с анализируемым веществом. В набухом геле можно различить два типа водных фаз: одна – внутри гранул геля, другая – окружающая их, т.е. внешняя водная фаза. Существует несколько типов сефадексов, отличающихся размером молекулярных пор, что позволяет разделять вещества с различной относительной молекулярной массой (табл. 29.1).

Таблица 29.1. Гели декстрана, выпускаемые промышленностью

Тип геля	Относительная молекулярная масса	
	фракций декстрана	пептидов и глобулярных белков, разделяемых на данном типе геля
G-10	До 700	До 700
G-15	До 1500	До 1500
G-25	100–5000	1000–5000
G-50	500–10 000	1000–30 000
G-75	1000–50 000	3000–70 000
G-100	1000–100 000	4000–150 000
G-150	1000–150 000	5000–400 000
G-200	1000–200 000	5000–800 000

На рис. 29.6 схематически представлен процесс гель-фильтрации на сефадексе. На первой стадии процесса (рис. 29.6, *а*) изображена разделяемая смесь больших и малых молекул над гранулами геля. На второй стадии (рис. 29.6, *б*) малые молекулы равномерно распределяются по всему объему геля, причем они задерживаются в гранулах геля, а большие молекулы не проникают в гранулы и остаются во внешнем объеме колонки. При промывании колонки растворителем в первую очередь начинают двигаться большие молекулы веществ (рис. 29.6, *в*), поскольку движение малых молекул тормозится их диффузией в неподвижную фазу (гель). Это третья стадия процесса.

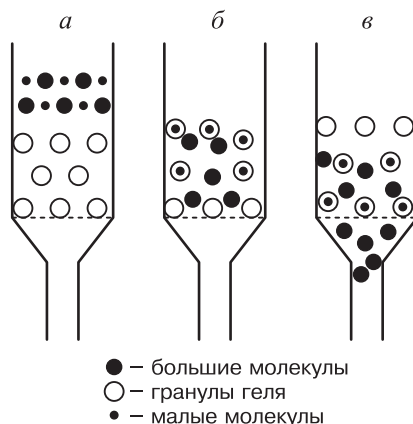


Рис. 29.6. Схема проведения эксклюзионной хроматографии

Рассмотрим разделение веществ в эксклюзионной хроматографии (колоночный вариант). Пусть общий объем колонки, заполненной гелем, $V = V_{\text{в}} + V_{\text{н}} + V_{\text{м}}$ ($V_{\text{в}}$ – объем воды в гранулах геля – неподвижная фаза; $V_{\text{н}}$ – объем воды, окружающий гранулы, – подвижная фаза; $V_{\text{м}}$ – объем, занимаемый матрицей геля). Растворенное вещество распределяется между водой, находящейся в гранулах геля, и водой, окружающей их. Это распределение характеризуется коэффициентом распределения K . Молекулы веществ большого размера, не попадающие в поры неподвижной фазы, элюируются из колонки вместе с подвижной фазой, для них $K = 0$. В том случае, когда $K = 1$, вещества равномерно распределяются между подвижной и неподвижной фазами, и, наконец, молекулы веществ могут лишь частично проникать в гранулы геля, если диапазон значений K лежит в интервале $0 < K < 1$. Разделение смеси веществ с помощью гель-фильтрации будет тем эффективнее, чем больше различаются вещества по размерам молекул.

При выделении из тканей ферментов и белков часто пользуются высаливанием с помощью сульфата аммония. Выделенные таким образом биополимеры содержат примесь сульфата и нуждаются в дальнейшей очистке. В данном случае для освобождения органических веществ от солей широко используются декстрановые и полиакриламидные гели. При обессоливании подбирают мелкопористые носители (сефадексы $G-10$, -15 или -25 и биогели $P-2,6$ или -10). Высокомолекулярные вещества (ВМВ) не проникают в поры таких носителей, они проходят в свободном объеме колонки и выходят из нее первыми. Соли же диффундируют в поры геля и выходят из колонки значительно позже.

Гель-фильтрация используется для фракционирования полимеров в соответствии с их относительной молекулярной массой, а также для определения последней. Дело в том, что при гель-фильтрации объем выхода белков из колонки (появление фракции, отвечающей максимуму пика на хроматограмме) соответствует их относительным молекулярным массам и не изменяется при повторном пропускании вещества через одну и ту же колонку. Если заполненную гелем колонку откалибровать с помощью специального набора белков с известными относительными молекулярными массами, а затем пропустить через нее анализируемый белок, то путем измерения объема его выхода можно рассчитать относительную молекулярную массу данного белка.

На практике фракционирование полимеров и определение их относительных молекулярных масс осуществляют следующим образом. В хроматографическую колонку, заполненную сефадексом G-100, вводят смесь белков с известной относительной молекулярной массой: альбумина ($M_r = 65\,000$) и инсулина ($M_r = 5000$), а также голубой декстран – вещество с высокой относительной молекулярной массой ($M_r = 2\,000\,000$). Затем через колонку пропускают растворитель. На выходе элюат собирают в ряд пробирок и определяют концентрацию веществ. По полученным данным строят графическую зависимость концентрации компонентов от объема элюата (рис. 29.7).

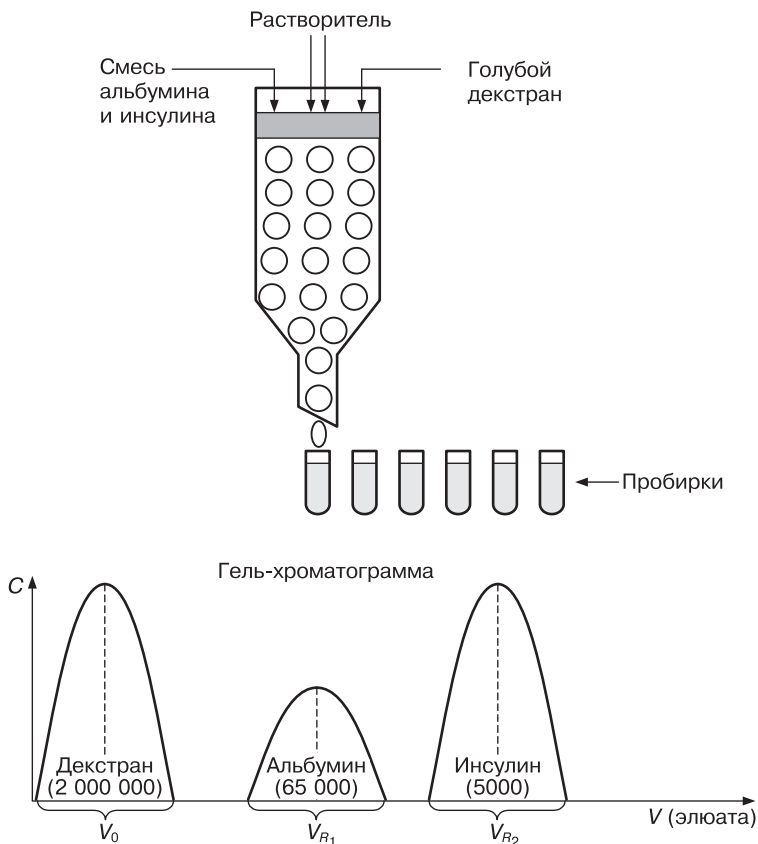


Рис. 29.7. Схема фракционирования полимеров

Из гель-хроматограммы видно, что вещества из колонки выйдут в следующем порядке: 1) декстран ($M_r = 2\,000\,000$); 2) альбумин ($M_r = 65\,000$); 3) инсулин ($M_r = 5\,000$).

Для определения относительной молекулярной массы исследуемых неизвестных белков по полученной гель-хроматограмме находят объемы вышедших компонентов: V_0 – исключаяющий объем колонки, так как декстран с $M_r = 2\,000\,000$ практически не проникает внутрь гранул геля сефадекса G-100; V_{R_1} и V_{R_2} – элюирующие объемы разделяемых веществ (альбумина и инсулина).

Затем рассчитывают константу K для каждого белка по формуле

$$K = \frac{V_R - V_0}{V - V_0}, \quad (29.7)$$

где V_R – элюирующий объем вещества; V_0 – исключаяющий объем колонки; V – общий объем колонки.

Обычно строят графическую зависимость рассчитанной константы K от десятичного логарифма известной относительной молекулярной массы маркерных белков (рис. 29.8). Пропустив затем через колонку исследуемый белок и рассчитав по формуле его константу K , по графику можно определить его относительную молекулярную массу.

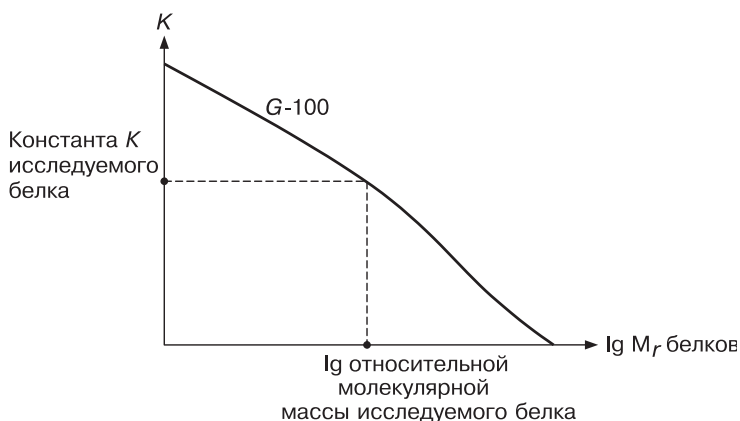


Рис. 29.8. Графическая зависимость константы K от логарифма относительной молекулярной массы маркерных белков

29.7. Аффинная (биоспецифическая) хроматография

Аффинная хроматография – это метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем. В качестве лигандов используют соединения, взаимодействие которых с разделяемыми веществами основано на биологической функции последних. Так, при разделении ферментов лигандами служат их субстраты, ингибиторы или коферменты. Высокую эффективность аффинной хроматографии, обуславливает разделение, основанное на различии не физико-химических признаков молекулы (заряда, формы и размера), а специфических функциональных свойств, отличающих данный фермент от множества других биополимеров. Поэтому более точно сущность этого метода отражает другое его название – *биоспецифическая хроматография*. Оно подчеркивает высокую специфичность биологического взаимодействия.

Схематически процесс разделения веществ с помощью аффинной хроматографии можно представить следующим образом (рис. 29.9). Колонку заполняют носителем, прочно связанным с каким-нибудь биологически активным веществом, называемым в данном случае *лигандом*, и пропускают через нее анализируемую смесь веществ, одно из которых биологически родственно лиганду. Последний выбирает его из всей смеси веществ и образует с ним комплекс. В результате данное вещество останется в колонке в связанном с лигандом виде, а все остальные компоненты смеси пройдут через колонку, не задерживаясь. После этого можно изменить буферный раствор,

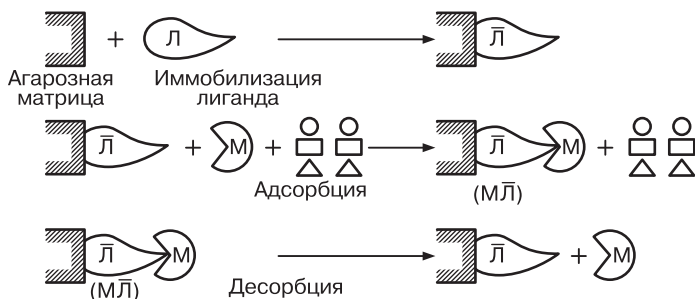


Рис. 29.9. Механизм аффинной хроматографии:

Л – лиганд; \bar{L} – иммобилизованный лиганд; М – биологически активное вещество; МЛ – биоспецифический комплекс; $\square\Delta$ – примеси; \bigcirc – несорбирующиеся компоненты смеси

подобрав условия, при которых комплекс лиганда с избранным им веществом распадается, и чистое вещество вымоется буфером из колонки.

Аффинная хроматография применяется для выделения и очистки многих природных белковых молекул (антител, антигенов, ингибиторов, ферментов, гормонов, клеточных рецепторов), специфических пептидов, гликопротеидов и гликолипидов, полисахаридов, моносахаридов, нуклеиновых кислот и нуклеотидов, липидов, субклеточных частиц и клеток многих видов.

Проиллюстрируем применение аффинной хроматографии конкретными примерами.

Для получения чистых антител против дифтерийного токсина из сыворотки крови его антигены (лиганды) ковалентно связывают с целлюлозной матрицей и помещают в колонку. Через колонку пропускают иммунную сыворотку, антитела (биологически активные вещества) из которой прочно связываются с антигенами. Последующей промывкой образующегося иммуносорбента раствором хлорида натрия с массовой долей его 0,85 % удаляют все неспецифические белки сыворотки крови. При промывке колонки фосфатно-лимонным буферным раствором с pH 3,2 отщепляются чистые антитела. Аналогичным способом можно получить чистые антитела против вируса гриппа из сыворотки крови.

В медицинской практике для лечения и профилактики тромбозов сосудов используется фермент плазмин, участвующий в расщеплении сгустков крови. Для получения этого фермента поступают следующим образом. Известно, что плазмин прочно связывается с лизином. Поэтому лизин (лиганд) ковалентно связывают с полисахаридной матрицей и помещают в колонку. Через колонку пропускают плазму крови. При этом плазмин связывается с лизином и остается в колонке, а все остальные белки плазмы выходят из нее. В основе связывания плазмина с лизином лежит электростатическое взаимодействие, поэтому для разрушения комплекса «плазмин – лизин» и получения чистого плазмина через колонку пропускают раствор, обладающий высокой ионной силой.

Основные вопросы темы

1. Сущность хроматографии и классификация хроматографических методов.
2. Газовая и жидкостная хроматография.

3. Колоночная и плоскостная хроматография. Определение индекса удерживания.

4. Элюентная (проявительная) хроматография, ее механизм и кинетика. Коэффициент распределения и его связь с индексом удерживания.

5. Сущность адсорбционной хроматографии.

6. Сущность ионообменной хроматографии. Иониты, их классификация и свойства.

7. Использование ионитов для очистки воды.

8. Сущность эксклюзионной хроматографии и ее использование в медико-биологических исследованиях.

9. Принципы разделения, выделения и очистки различных биополимеров с помощью аффинной хроматографии.

29.8. Экспериментальные работы

Работа 1. Разделение липидов сыворотки крови методом тонкослойной хроматографии.

Цель работы: получить хроматограмму смеси липидов сыворотки крови и выявить в экстракте наличие холестерина и стеариновой кислоты.

Разделение липидов сыворотки крови основано на различной их растворимости в подвижном органическом растворителе и неподвижной фазе – воде, фиксированной полярным сорбентом. В результате хроматографического процесса компоненты смеси многократно, непрерывно перераспределяются между подвижной и неподвижной фазами согласно их коэффициентам распределения, что определяется степенью их сродства либо с неподвижной полярной фазой – водой, либо с неполярным органическим растворителем – подвижной фазой. Поэтому компоненты смеси передвигаются по пластинке с разной скоростью и перемещаются на различные расстояния от места их нанесения (линии старта).

Ход работы

Разделение проводят на хроматографической пластинке «Силуфол», представляющей собой алюминиевую фольгу, покрытую тонким слоем силикагеля с примесью крахмала. На расстоянии 2 см от нижнего края пластинки карандашом отмечают линию старта (осторожно, чтобы не повредить слой сорбента), а на расстоянии 10 см от линии старта – линию финиша. С помощью тонкого капилляра наносят на линию старта

по две капли (0,02 мл) растворов холестерина, стеариновой кислоты («свидетели») и смеси компонентов на равном расстоянии друг от друга (рис. 29.10). Пластинку высушивают на воздухе и с помощью пинцета осторожно помещают в эксикатор с органическим растворителем, так чтобы уровень растворителя был ниже места нанесения веществ. Закрывают эксикатор и после того, как подвижная фаза поднимется по пластинке на 12 см (до линии финиша), вынимают пластинку из эксикатора и высушивают на воздухе до полного удаления растворителя. Для проявления на пластинке пятен помещают ее в банку с кристаллическим иодом. Затем ее вынимают, а после испарения избытка иода смачивают водой и высушивают на воздухе.

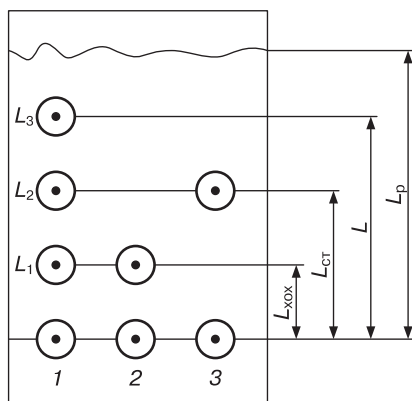


Рис. 29.10. Определение индекса удерживания R при хроматографии в тонком слое:

1 – исследуемая смесь; 2 – холестерин; 3 – стеариновая кислота

Измеряют расстояния, пройденные веществами смеси (L_1 , L_2 , L_3), «свидетелями» и органическим растворителем (L_p). Рассчитывают индексы удерживания (R_1 , R_2 , R_3) по формуле (29.1). Сравнивая R «свидетелей» с R_1 , R_2 , R_3 проявленных веществ в смеси, делают заключение о наличии или отсутствии холестерина и стеариновой кислоты в экстракте.

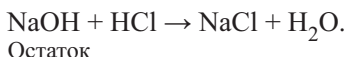
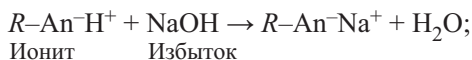
В выводе по величинам индексов удерживания R_1 , R_2 , R_3 отдельных компонентов разделяемой смеси липидов сравнивают их полярность.

Работа 2. Определение обменной емкости катионита.

Цель работы: определить полную обменную емкость катионита, предложенного преподавателем.

Ход работы

Навеску катионита заливают избытком раствора гидроксида натрия, а затем избыток его оттитровывают раствором соляной кислоты, т.е. используют прием обратного титрования. Определения основываются на следующих реакциях:



На технических весах взвешивают 0,50 г катионита в H^+ -форме, навеску количественно переносят в колбу объемом 100–150 мл и заливают 50 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Содержимое колбы периодически перемешивают в течение 1,5–2 ч. После этого равновесный раствор отделяют от зерен ионита и оттитровывают три аликвоты (по 10 мл раствора) 0,1 М раствором соляной кислоты в присутствии 1–2 капель метилового красного. Получают у преподавателя значение влажности образца ионита и вычисляют его обменную емкость по формуле

$$\text{ОЕ} = [C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - a \cdot C(\text{HCl}) \times \\ \times V(\text{HCl})] / m(1 - \omega) \text{ ммоль/г},$$

где $C(\text{NaOH})$ и $C(\text{HCl})$ – концентрации растворов щелочи и кислоты, моль/л; $V(\text{NaOH})$ – объем рабочего раствора щелочи, добавленный к навеске ионита, мл; a – коэффициент, показывающий, во сколько раз объем раствора, находящийся в контакте с ионитом, больше объема аликвоты, взятой на титрование (в нашем случае коэффициент a равен 5); $V(\text{HCl})$ – средний объем соляной кислоты, пошедший на титрование аликвоты равновесного раствора, мл; m – навеска ионита, г; ω – массовая доля воды в катионите.

После окончания опыта ионит переносят в емкость с отработанным ионитом для последующей регенерации.

Тестовый самоконтроль

1. Все хроматографические методы основаны:

а) на многократном повторении актов сорбции и десорбции разделяемых веществ;

б) на различии в скоростях передвижения отдельных компонентов смеси в подвижной фазе;

в) на различии в размерах молекул разделяемых веществ;

г) на различии в степени распределения разделяемых веществ между подвижной и стационарной фазами.

2. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата различают следующие виды хроматографии:

а) ионообменная;

б) аффинная;

в) гель-фильтрация;

г) тонкослойная.

3. Количественно степень распределения разделяемых веществ между стационарной и подвижной фазами (коэффициент распределения) выражается:

а) соотношением скоростей перемещения различных компонентов смеси в подвижной фазе;

б) соотношением концентраций вещества в стационарной и подвижной фазах;

в) концентрацией вещества только в подвижной фазе;

г) концентрацией вещества только в неподвижной фазе.

4. Индекс удерживания зависит:

а) от коэффициента распределения;

б) объема стационарной фазы;

в) объема подвижной фазы;

г) степени сродства вещества с подвижной или стационарной фазой.

5. В смеси «вода – фенол» коэффициент распределения $\left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{фенол}}} \right)$ цистеина больше, чем тирозина. Укажите, у какой аминокислоты скорость передвижения при ТСХ на пластинке с силикагелем будет больше:

а) цистеин; б) тирозин.

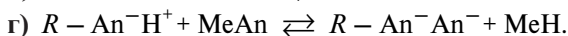
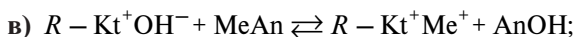
Какая из аминокислот более полярна:

в) цистеин; г) тирозин.

6. Укажите схему реакции, протекающей на ионите при разделении смеси солей NaCl , KCl , CaCl_2 , FeCl_3 :

а) $R - \text{Kt}^+ \text{OH}^- + \text{MeAn} \rightleftharpoons R - \text{Kt}^+ \text{An}^- + \text{MeOH}$;

б) $R - \text{An}^- \text{H}^+ + \text{MeAn} \rightleftharpoons R - \text{An}^- \text{Me}^+ + \text{HAn}$;



7. На титрование 0,4 г анионита, содержащего группы $-OH^-$, пошло 20,8 мл 0,01н раствора соляной кислоты. Обменная емкость анионита в миллимолях на грамм ионита равна:

- а) 6,2; б) 0,52; в) 7,2; г) 0,62.

8. Укажите, в каком рабочем диапазоне рН среды слабо-кислотные катиониты обладают наименьшей способностью к ионному обмену:

- а) слабокислая среда; в) слабощелочная среда;
б) сильнокислая среда; г) сильнощелочная среда.

9. Укажите, в какой последовательности при вымывании раствором NaOH из колонки, заполненной анионитом, выйдут растворы солей NaCl, NaBr, NaI и Na_2SO_4 :

- а) Na_2SO_4 , NaCl, NaBr, NaI;
б) NaBr, NaCl, NaI, Na_2SO_4 ;
в) NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4 ;
г) Na_2SO_4 , NaI, NaBr, NaCl.

10. Укажите, в какой последовательности выйдут при вымывании растворителем из колонки, заполненной сефадексом G-200, белки гемоглобин ($M_r = 67\ 000$), цитохром C ($M_r = 15\ 500$), фибриноген ($M_r = 330\ 000$):

- а) гемоглобин, цитохром, фибриноген;
б) фибриноген, гемоглобин, цитохром ;
в) цитохром, гемоглобин, фибриноген;
г) гемоглобин, фибриноген, цитохром.

ЗАДАЧИ

1. При хроматографии пигментов зеленых листьев на полярном адсорбенте Al_2O_3 окрашенные слои расположились сверху вниз следующим образом:

- а) желто-зеленый – α -хлорофилл;
б) сине-зеленый – α -хлорофилл;
в) желтый – ксантофиллы;
г) красный – каротин.

Сделайте вывод о степени полярности отдельных пигментов листьев.

2. В колонку, заполненную сильнокислотным катионитом КУ-2, введен раствор, содержащий катионы Fe^{3+} , Ca^{2+} , Li^{+} и K^{+} . В какой последовательности выйдут эти катионы из колонки при вымывании их 0,5 М HCl?

3. 1,00 г сухого катионита в H^{+} -форме залили 100 мл 0,10 М раствора NaOH. На титрование 10 мл равновесного раствора, содержащего избыток непрореагировавшей с ионитом щелочи, пошло 4,8 мл 0,10 М раствора HCl. Рассчитайте обменную емкость катионита.

Ответ: 5,2 ммоль/г ионита.

Примеры решения задач

Задача 1. При разделении смеси липидов на пластинке с силикагелем получены четыре пятна, расстояния которых от линий старта следующие: а) 1,2 см; б) 2,5 см; в) 6,4 см; г) 7,2 см. Путь, пройденный растворителем, равен 11,6 см. Идентифицируйте пятна холестерина и стеариновой кислоты на хроматограмме, если индекс удерживания R холестерина и стеариновой кислоты в смеси «вода – смешанный органический растворитель» равны соответственно 0,103 и 0,560. Какой из компонентов смеси липидов более полярен? Ответ поясните.

Дано:

$$L_1 = 1,2 \text{ см}$$

$$L_2 = 2,5 \text{ см}$$

$$L_3 = 6,4 \text{ см}$$

$$L_4 = 7,2 \text{ см}$$

$$L_{\text{раств}} = 11,6$$

$$R_{\text{стеар. к-ты}} = 0,560$$

$$R_{\text{хол}} = 0,103$$

Идентифицировать на хроматограмме пятна холестерина и стеариновой кислоты. Какой из компонентов более полярен?

Решение

Индекс удерживания R (см. рис. 29.2) равен отношению пути, пройденного веществом от линии старта, к пути, пройденному растворителем. Для каждого из четырех пятен рассчитывают R по формуле (29.1):

$$R_1 = \frac{1,2}{11,6} = 0,103; \quad R_3 = \frac{6,4}{11,6} = 0,552;$$

$$R_2 = \frac{2,5}{11,6} = 0,216; \quad R_4 = \frac{7,2}{11,6} = 0,620.$$

При сравнении рассчитанных значений индексов удерживания с индексами удерживания по условию задачи можно сказать, что пятно с $R_1 = 0,103$ соответствует значению R холестерина и, следовательно, принадлежит ему. По аналогии значение $R_3 = 0,552$ принадлежит пятну стеариновой кислоты, значение R которой равно 0,560 (это различие незначительно).

Силикагель является полярным адсорбентом и фиксирует полярный растворитель – воду (неподвижную фазу). Полярное вещество лучше растворяется в полярном растворителе, чем в неполярном органическом растворителе, который является подвижной фазой, поэтому характеризуется меньшим значением R . В нашем случае значение R меньше у холестерина и поэтому холестерин более полярен, чем стеариновая кислота.

Задача 2. Расположите катионы солей CaCl_2 , Na_2SO_4 , KCl , FeCl_3 , LiNO_3 в ряд по увеличению способности поглощаться их H^+ -формой катионита из водных растворов. Как изменится этот ряд, если растворители будут слабо полярными?

Решение

Адсорбционная способность ионов зависит от величины заряда и радиуса. Чем больше заряд иона, тем сильнее он проявляет способность к ионному обмену. Для ионов одинакового заряда максимальную ионообменную способность проявляют те ионы, радиус которых в гидратированном состоянии меньше. Поэтому способность поглощаться катионитами из водных растворов возрастает в ряду ионов: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

В слабополярных растворителях надо учитывать радиус несольватированных ионов, таким образом способность ионов поглощаться катионитами возрастает в следующем ряду: $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

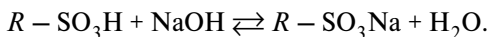
Задача 3. На титрование 0,50 г воздушно-сухого сильно-кислотного катионита с сульфатными группами – SO_3H пошло 25,5 мл 0,100 М раствора гидроксида натрия. Вычислите обменную емкость катионита, если массовая доля воды в образце составляет 8 %.

Дано:
 $m = 0,50$ г
 $V(\text{NaOH}) = 25,5$ мл
 $C(\text{NaOH}) = 0,100$ М
 $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 8\%$

 ОЕ – ?

Решение
 Обменную емкость ионитов характеризуют количеством эквивалентов (миллимоль) активных групп (или противоионов), содержащихся в 1 г сухого ионита и способных обмениваться в растворе на эквивалентное количество ионов того же знака.

1. Реакция ионного обмена протекает по уравнению



Из этого уравнения видно, что обмен происходит между H^+ и Na^+ в эквивалентных количествах. Следовательно, количество NaOH равно количеству ионов H^+ , содержащихся в сухом катионите.

2. Находят массу сухого катионита:

$$m(\text{сухого катионита}) = m(\text{катионита}) \cdot \omega(\text{катионита}) = 0,5 \cdot 0,92 = 0,46 \text{ г}.$$

3. Рассчитывают ОЕ катионита, исходя из ее определения:

$$\begin{aligned} \text{ОЕ} &= \frac{n(\text{H}^+)}{m(\text{сухого катионита})} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{m(\text{сухого катионита})} = \\ &= \frac{25,5 \cdot 0,100}{0,46} = 5,54 \text{ (ммоль/г)}. \end{aligned}$$

Ответ: 5,54 ммоль/г.

ГЛАВА 30. ОСНОВЫ ФИЗИКОХИМИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы широко распространены в природе и играют важную практическую роль, чем и определяется не только научное, но и прикладное значение коллоидной химии. Природные воды, облака, дым, почва, глина – все это примеры природных дисперсных систем. Такие биологические жидкости, как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, представляют собой дисперсные системы, в кото-

рых ряд входящих в них веществ, находится в коллоидном состоянии. Например, в биологических жидкостях в коллоидном состоянии могут находиться фосфаты, ураты, оксалаты, карбонаты и т.д. Поэтому знание физико-химических процессов, протекающих в дисперсных системах, и факторов, определяющих их устойчивость, позволяет объяснить такие патологические состояния организма человека, как отложение минеральных осадков (камней) в почках, печени, мочевыводящих путях, протоках пищеварительных желез, во внутрисуставной жидкости и т.д.

Многие лекарственные препараты, производимые фармацевтической промышленностью в виде паст, мазей, суспензий и эмульсий, аэрозолей, также являются дисперсными системами.

30.1. Дисперсные системы и их классификация

Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одно или несколько веществ в мелкораздробленном состоянии распределено в другом веществе. Частицы вещества, находящиеся в раздробленном состоянии, называются *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза называется *дисперсионной средой*, и она, в отличие от дисперсной фазы, непрерывна.

Обязательным условием получения дисперсной системы является взаимная нерастворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды, т.е. гетерогенность системы. Например, так как сахар хорошо растворим в воде, но практически нерастворим в бензоле, то при его растворении в первом случае образуется истинный раствор, а во втором – дисперсная (коллоидная) система. Следовательно, получение дисперсной системы в первую очередь зависит от природы ее образующих компонентов.

Вторым обязательным условием образования дисперсной системы является высокая раздробленность (дисперсность) частиц дисперсной фазы. Для характеристики раздробленности дисперсной фазы А.В. Думанский ввел понятие «степень дисперсности» δ . Степень дисперсности – величина, обратная среднему диаметру d частиц:

$$\delta = 1/d, \text{ м}^{-1}. \quad (30.1)$$

Из уравнения следует, что чем меньше размер частиц, тем больше степень дисперсности системы (*высокодисперсные* системы) и, наоборот, чем больше размер частиц, тем меньше степень дисперсности (*низкодисперсные* системы). Если в системе частицы сильно различаются по размерам, то система – *полидисперсна*. От дисперсности частиц зависят многие свойства дисперсных систем, например их устойчивость, оптические свойства, осмотическое давление, седиментация и т.д.

Единой классификации дисперсных систем, учитывающей разнообразие их свойств, не существует. Рассмотрим наиболее распространенные.

Классификация по агрегатному состоянию фазы и среды. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды все дисперсные системы можно разделить на восемь типов (табл. 30.1). Так как необходимым условием образования дисперсной системы является гетерогенность системы (ограниченная растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде), то система типа «газ в газе» не включается в данную классификацию вследствие их неограниченной растворимости друг в друге.

Таблица 30.1. Типы дисперсных систем

Агрегатное состояние дисперсионной среды	Тип системы	Агрегатное состояние дисперсной фазы	Условное обозначение системы	Примеры систем
Газ	Аэрозоль	Жидкость Твердое тело	Ж/Г Т/Г	Туман, облака Дым, пыль, порошки
Жидкость	Лиозоль	Газ Жидкость Твердое тело	Г/Ж Ж ₁ /Ж ₂ Т/Ж	Пена Эмульсии (нефть, молоко) Взвеси, суспензии, коллоидные растворы
Твердое тело	Твердый золь	Газ Жидкость Твердое тело	Г/Т Ж/Т Т ₁ /Т ₂	Твердые пены (пемза, хлеб) Капиллярные системы (жидкость в пористых телах, почва, грунт) Твердые системы (минералы, сплавы, бетон)

Классификация по степени дисперсности дисперсной фазы. По степени дисперсности различают две группы систем: грубодисперсные и коллоидно-дисперсные (коллоидные) (табл. 30.2).

Грубодисперсные системы – это дисперсные системы, размер частиц которых более 10^{-7} м (больше 100 нм). Иногда их называют *микрорегетерогенными* системами или *низкодисперсными*.

Если размер частиц от 10^{-7} до 10^{-9} м (1–100 нм), то система называется *коллоидно-дисперсной* (*ультрамикрорегетерогенной*) или *высокодисперсной*.

Таблица 30.2. Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные (микрорегетерогенные) системы	Коллоидно-дисперсные (ультрамикрорегетерогенные) системы	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически неустойчивы, но устойчивы кинетически	Термодинамически устойчивы
Частицы не проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр
Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)	Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)	Частицы проходят через ультрафильтры (мембраны)
Отражают свет, поэтому непрозрачны	Прозрачные, но рассеивают свет, поэтому опалесцируют и дают конус Тиндаля	Прозрачные, неопалесцирующие, конус Тиндаля не наблюдается
Частицы видны в оптическом микроскопе	Частицы видны в электронном микроскопе, в ультрамикроскопе	Частицы не видны в современных микроскопах

Коллоидно-дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой (Т/Ж) часто называют *коллоидными растворами* (*гидрозолями* или просто *золями*, если дисперсионной средой является вода).

Системы с частицами менее 1 нм (меньше 10^{-9} м) не относятся к дисперсным. Они образуют молекулярные (диаметр частиц 10^{-10} м) и ионные (10^{-11} м) растворы, известные под общим названием истинные растворы. Примерами истинных молекулярных растворов являются растворы неэлектролитов (хорошо растворимые в воде мочевины, глюкозы, сахаразы и т.д.), а ионных систем – растворы электролитов (хлорид натрия в воде). Эти системы термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно, так как, будучи гомогенными, не образуют границу раздела фаз.

В отличие от истинных растворов, дисперсные растворы термодинамически неустойчивы и самопроизвольно не образуются. Но грубодисперсные системы термодинамически более неустойчивы, чем коллоидно-дисперсные, частицы их дисперсной фазы оседают в гравитационном поле, не проходят через бумажный фильтр и видны в оптическом микроскопе. Частицы коллоидно-дисперсных систем проникают через бумажный фильтр, но не могут проходить через поры животных и растительных мембран, чем отличаются от истинных растворов.

Здесь не рассматриваются системы, образованные высокомолекулярными соединениями, размеры макромолекул которых находятся в пределах 10^{-8} – 10^{-9} м, но при этом они могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. 32.

Классификация по кинетическим свойствам дисперсной фазы. Согласно данной классификации все дисперсные системы можно разделить на два класса: свободнодисперсные и связнодисперсные системы.

К *свободнодисперсным системам* относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием теплового движения или силы тяжести. К ним относятся лиозоли, аэрозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии.

К *связнодисперсным системам* относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет молекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки (структуры). Такие частицы не способны перемещаться, а могут лишь совершать колебательные движения. Это

образованные из зелей гели, концентрированные суспензии (пасты) и концентрированные аэрозоли. Не следует путать связнодисперсные системы с твердыми растворами, в которых неспособность частиц перемещаться друг относительно друга обусловлена огромной вязкостью дисперсионной среды.

30.2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

К молекулярно-кинетическим свойствам свободнодисперсных систем относятся: броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментация.

Броуновское движение. Оно проявляется хаотическим непрерывным движением частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплого движения. Перемещаться частицы могут в различных направлениях. Траектория их движения представляет собой ломаную линию неопределенной конфигурации (рис. 30.1).

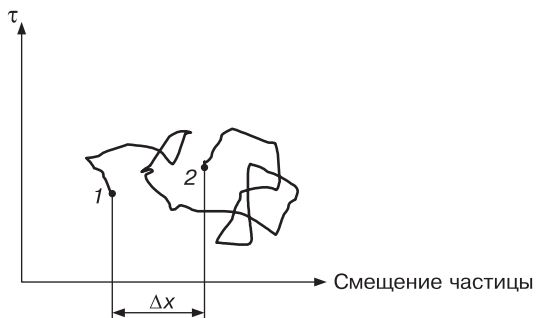


Рис. 30.1. Схема перемещения частицы при броуновском движении:
 ΔX — величина смещения от точки 1 до точки 2 за время τ

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина ее среднего смещения за некоторый промежуток времени. Смещением или сдвигом частицы называют расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещений.

А. Эйнштейн и М. Смолуховский установили, что квадрат среднего смещения равен

$$\overline{\Delta X}^2 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}, \quad (30.2)$$

где $\overline{\Delta X}$ – среднее смещение частицы, м⁻¹; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж · моль/К; T – температура, К; N – число Авогадро, моль⁻¹; τ – время смещения, с; η – вязкость дисперсионной среды, Н · с/м²; r – радиус дисперсной частицы, м.

Из этого уравнения следует, что броуновское движение тем интенсивнее, чем меньше размер частиц и вязкость среды и чем выше температура. Броуновское движение не прекращается со временем, т.е. не зависит от длительности существования системы.

Диффузия. Это самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций ионов, молекул или коллоидных частиц вследствие их беспорядочного теплового (для истинных растворов) или броуновского (для дисперсных систем) движения. Диффузия заканчивается с достижением равномерного распределения частиц по всему объему. Следовательно, диффузия возможна лишь в системах с неодинаковыми концентрациями.

Величина, показывающая количество вещества, диффундирующего через поперечное сечение площадью 1 м² за 1 с при градиенте концентраций, равном 1, называется *коэффициентом диффузии*.

По формуле Стокса – Эйнштейна коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (30.3)$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с.

Из этого уравнения следует, что чем больше размер частиц и выше вязкость среды, тем меньше скорость диффузии. Значит, при одинаковой температуре скорость диффузии в коллоидных растворах в сотни и тысячи раз меньше, чем в истинных растворах.

Осмотическое давление. Это одно из коллигативных свойств растворов, т.е. зависит только от количества свободно движущихся частиц. Следовательно, оно характерно, как для коллоидных растворов, так и для истинных, а для расчета величины осмотического давления коллоидных растворов применимо уравнение Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = \frac{n}{V} RT, \quad (30.4)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление золя, Па; n – количество частиц, моль; V – объем золя, м³; R – газовая постоянная; T – температура, К.

Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекулы низкомолекулярных веществ, то при одной и той же массовой концентрации вещества, в единице объема золя содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Поэтому осмотическое давление коллоидных растворов ничтожно мало по сравнению с таковым в истинных растворах. Например, осмотическое давление золя золота с массовой концентрацией вещества 10 г/л равно 45 Па, а раствора сахарозы той же концентрации и в тех же условиях – 72 500 Па.

Второй особенностью осмотического давления коллоидных растворов является его непостоянство. В связи с термодинамической неустойчивостью коллоидных растворов в них непрерывно протекают процессы агрегации и дезагрегации, приводящие к изменению числа осмотически активных частиц в единице объема, а следовательно, и осмотического давления.

Седиментация. Самопроизвольное оседание частиц под действием силы тяжести. В свободнодисперсных системах частицы вещества, диспергированные в дисперсионной среде, находятся под действием двух противоположно направленных сил: силы тяжести и сил диффузии. В истинных растворах ввиду малой массы их частиц (молекул, ионов, атомов) силы диффузии преобладают над силами тяжести, происходит выравнивание концентраций по всему объему системы. В грубодисперсных системах, где размер частиц довольно велик, сила тяжести значительно больше сил диффузии, что способствует осаждению и концентрированию частиц на дне сосуда. Скорость седиментации рассчитывается по уравнению Стокса:

$$U = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (30.5)$$

где U – скорость седиментации частиц, м/с; r – радиус сферических частиц, м; ρ и ρ_0 – соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м³; g – ускорение свободного падения, равное 9,8 м/с²; η – вязкость среды, Н · с/м².

Из уравнения следует, что если плотность частиц дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, т.е. разность $(\rho - \rho_0) > 0$, то частицы оседают; если же плотность частиц меньше плотности среды, например в эмульсии масла в воде, то $(\rho - \rho_0) < 0$, и частицы не осаждаются, а всплывают по тому же закону.

Если при достижении равновесия основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время окажется в осадке (или всплывет), систему считают *кинетически (седиментационно) неустойчивой*. Это характерно для грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий и т.п.). Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является *кинетически устойчивой*. К таким системам относятся коллоидные растворы (золи).

В коллоидных растворах между силами тяжести и силами диффузии устанавливается *седиментационное равновесие*, при котором концентрация дисперсной фазы закономерно понижается от нижних слоев к верхним и остается постоянной во времени.

Седиментационный анализ применим для качественной оценки функционального состояния эритроцитов. Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) значительно изменяется при различных заболеваниях, что используется в диагностике.

30.3. Оптические свойства дисперсных систем

Специфика оптических свойств дисперсных систем обусловлена их основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Дисперсные системы неоднородны по фазовому составу, поэтому для них характерна оптическая неоднородность. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как его преломление, поглощение, отражение и рассеяние. Преобладание одного из этих явлений зависит, главным образом, от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц.

В *грубодисперсных системах* размер частиц превышает длину волны видимой части спектра, что способствует отражению света от поверхности частиц. Поэтому данные растворы мутные (непрозрачные).

В *истинных растворах* размеры частиц растворенного вещества (молекулы, ионы, атомы) значительно меньше длины волны. Такие растворы оптически пусты (прозрачные).

В *высокодисперсных системах* (коллоидных растворах) размер частиц соизмерим с длиной волны видимого света, в результате чего в таких растворах преобладает светорассеяние. Для коллоидных неокрашенных растворов светорассеяние проявляется в виде *опалесценции*, т.е. свечения матового цвета, чаще всего голубоватых оттенков.

Теория светорассеяния дисперсными системами была разработана Д. Рэлеем в 1871 г. Она устанавливает зависимость интенсивности рассеянного света от внешних и внутренних факторов и математически эта зависимость выражается в виде формулы Рэлея:

$$I = \frac{I_0 \cdot k \cdot n \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (30.6)$$

где I – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света, Вт/м²; I_0 – интенсивность падающего света, Вт/м²; k – константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы, м³; n – число частиц в единице объема золя, м⁻³; V – объем частиц дисперсной фазы, м³; λ – длина волны падающего света, м.

Из уравнения можно сделать вывод, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Это означает, что при прохождении пучка белого света рассеиваются преимущественно наиболее короткие волны – синей и фиолетовой части спектра. Действительно, для систем с неокрашенным веществом дисперсной фазы при боковом освещении характерна голубоватая опалесценция, что объясняет голубой цвет табачного дыма. Голубой цвет неба также обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды и флуктуациями плотности газов атмосферы.

Благодаря светорассеянию коллоидные растворы можно легко отличить от молекулярных и ионных. Дисперсную фазу обнаруживают с помощью эффекта Фарадея – Тиндаля. Яркий свет от сильного источника (дуга или лампа) фокусируют посредством конденсорной линзы на плоскую кювету с раствором. При наблюдении сбоку чистая жидкость или молекулярные растворы (бесцветные и окрашенные) представляются оптически пустыми, тогда как в случае коллоидного раствора наблюдается равномерное свечение освещенного участка (эффект Тиндаля). Наличие отдельных блесков указывает на присутствие грубодисперсных частиц, которым характерно не рассеяние, а отражение света.

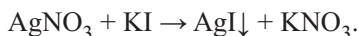
30.4. Строение коллоидных частиц

Всякий золь состоит из *мицелл* (частиц дисперсной фазы), и *интермицеллярной жидкости* (дисперсионной среды, в состав которой входят растворитель и растворенные в нем электролиты и неэлектролиты).

Мицеллы имеют сложное строение (рис. 30.2). Согласно современным представлениям, мицелла состоит из электронейтрального агрегата и ионогенной оболочки. Электролит, ионы которого образуют ионогенную оболочку агрегата, называется *стабилизатором*. При получении золя химическим методом таковым обычно является электролит, взятый в избытке. Он сообщает устойчивость коллоидным растворам за счет сил отталкивания одноименно заряженных частиц (гранул).

Масса коллоидной частицы сосредоточена, главным образом, в агрегате, который состоит из сотен и тысяч атомов и молекул. Например, средняя молярная масса мицеллы гидрозоля гидроксида железа (III) равна 56 500 г/моль, а гидрозоля кремниевой кислоты – 49 000 г/моль. Следовательно, в первом случае в частицу входит 530 атомов Fe, во втором – 630 атомов Si.

Предположим, что золь иодида серебра образуется в ходе химической реакции:



Основу коллоидных частиц (рис. 30.2) составят микрокристаллы малорастворимого AgI, включающие в себя m структурных единиц AgI (точнее, m пар ионов Ag^+ и I^-). Эти микрокристаллы называют *агрегатом*.

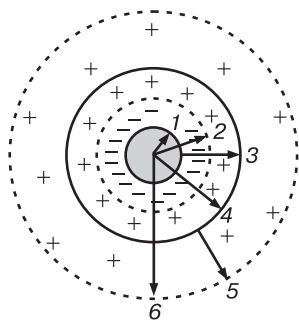


Рис. 30.2. Схема строения мицеллы:

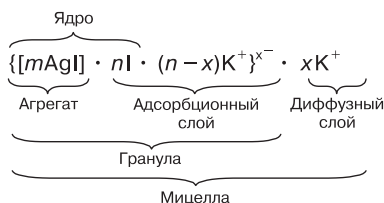
1 – агрегат; 2 – ядро; 3 – адсорбционный слой; 4 – гранула; 5 – диффузный слой; 6 – мицелла

Если реакция протекает в присутствии избытка раствора KI, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции содержащихся в нем в избытке I^- -ионов (согласно правилу Панета – Фаянса, структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав или родственные веществу этой решетки). Иодид-ионы

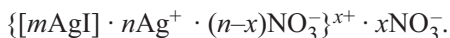
в данном случае являются *потенциалопределяющими ионами*. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами является частицей твердой фазы и называется *ядром*.

Под действием электростатических сил к ядру притягивается n ионов противоположного знака – *противоионов*, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют находящиеся в избытке ионы K^+ . Часть противоионов ($n-x$) прочно удерживаются около ядра и образуют вместе с потенциалопределяющими ионами *адсорбционный слой*. Агрегат и адсорбционный слой вместе составляют *гранулу*, имеющую заряд вследствие неполной компенсации заряда потенциалопределяющих ионов противоионами, в нашем случае – отрицательный.

Оставшиеся x противоионов K^+ , слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой среде диффузно (т.е. размыто), поэтому и называются *диффузным слоем*. Гранула вместе с диффузным слоем противоионов составляет *мицеллу*. Мицелла электронейтральна. Схему мицеллы можно изобразить следующим образом:



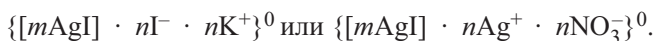
В том случае, если в избытке взят раствор $AgNO_3$, схема мицеллы будет иметь следующий вид:



Из приведенных формул видно, что первая мицелла имеет отрицательно заряженную гранулу, вследствие избирательной адсорбции на агрегате ионов I^- , а гранула второй мицеллы заряжена положительно за счет ионов Ag^+ , т.е. заряд гранулы обуславливается зарядом потенциалопределяющих ионов.

При пользовании схемами строения мицелл следует помнить, что мицелла золя не является чем-то постоянным. Числа m , n и x могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий получения и очистки золя, а также под воздействием

различных внешних факторов. Например, при введении в золь индифферентного (специфически не взаимодействующего с поверхностью) электролита будет происходить сжатие диффузной части (уменьшение радиуса мицеллы). При этом противоions диффузного слоя начнут переходить в адсорбционный слой, т.е. количество противоions адсорбционного слоя $n-x$ будет возрастать, а количество противоions диффузного слоя x – уменьшаться. Заряд гранулы уменьшается, и в случае полного перехода ионов в адсорбционный слой частица лишается заряда (гранула станет нейтральной). Схема мицеллы примет следующий вид:



Не имея заряда, коллоидные частицы при столкновении начнут слипаться, что приведет к укрупнению частиц и выпадению их в осадок под действием силы тяжести. Коллоидная система при этом перейдет в грубодисперсную, а затем произойдет разделение фаз. Таким образом, наличие заряда у частицы дисперсной фазы, как и наличие диффузного слоя, от которого зависит величина заряда частицы, являются основными условиями того, что система не разрушится. Из чего следует, что для получения устойчивых коллоидных систем обязательно наличие стабилизатора.

30.5. Методы получения коллоидных растворов

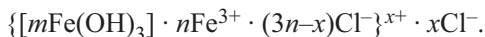
Коллоидные растворы, или золи, могут быть получены двумя группами принципиально различных методов: диспергирования и конденсации.

Методы диспергирования. Это методы получения коллоидных растворов, основанные на раздроблении крупных частиц на более мелкие. Различают физические и химические методы диспергирования.

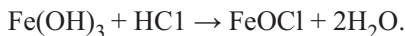
К *физическим методам диспергирования* относятся механическое дробление с помощью шаровых или коллоидных мельниц, дробление ультразвуком, распылением в электрической дуге.

Химическим методом диспергирования является метод пептизации. Суть его заключается в следующем: к свежеполученному рыхлому осадку добавляют пептизатор (стабилизатор), которым могут быть растворы электролитов, растворы ПАВ или растворители. Например, свежесажженный осадок

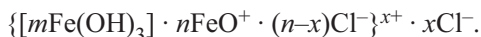
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно обработать раствором FeCl_3 , содержащим ион-пептизатор Fe^{3+} . Ионы Fe^{3+} , адсорбируясь на кристаллах $\text{Fe}(\text{OH})_3$, достраивают кристаллическую решетку и образуют слой потенциалоопределяющих ионов. Частицы осадка, приобретая заряд, переходят во взвешенное состояние. Схема мицеллы золя будет иметь такой вид:



Другим способом получения золя методом пептизации является обработка осадка электролитом, частично растворяющим данный осадок. Например, осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно обработать небольшим количеством раствора HCl . При этом протекает реакция:



Образующаяся в результате реакции соль диссоциирует по схеме $\text{FeOCl} \rightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. Ионы данной соли служат пептизатором. Схема мицеллы в таком случае приобретает следующий вид:



При последнем способе пептизации важно, чтобы количество добавляемого электролита было очень мало, иначе растворится весь осадок.

Методы конденсации. Методы, связанные с агрегацией молекул, ионов в более крупные коллоидные частицы. С их помощью можно получить дисперсные системы из гомогенных растворов. Появление новой фазы происходит при пересыщении среды. Пересыщение (т.е. создание концентраций, превышающих равновесные) можно вызвать с помощью физического процесса или химической реакции.

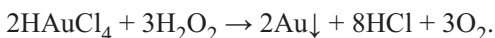
К физическим методам конденсации относятся следующие.

1. *Метод замены растворителя.* Основан на медленном добавлении раствора какого-либо вещества к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько малорастворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы. Например, при вливании спиртовых растворов серы, холестерина или канифоли в воду образуются гидрозолы соответствующих веществ ввиду их малой растворимости в воде.

2. *Метод конденсации паров.* Основан на пропускании паров какого-либо простого вещества в жидкость. В результате конденсации паров образуются очень устойчивые золи. Пары вещества можно получить электрическим методом. Например, путем распыления металлов под водой или под органической жидкостью в вольтовой дуге или в искровом высокочастотном разряде получают золи металлов. Стабилизаторами для образующихся при конденсации паров металла служат оксиды этих же металлов, являющиеся побочными продуктами процесса распыления. Оксиды адсорбируются на частицах металла и создают защитный слой. В природе при конденсации водяных паров в атмосфере образуются туман и облака.

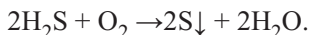
В основе *химических методов конденсации* лежат химические реакции, приводящие к образованию нерастворимых в данной среде веществ, в частности следующие типы реакций.

1. *Реакции восстановления.* Например, получение золя золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты. В качестве восстановителя можно использовать пероксид водорода:

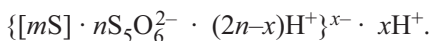


Золи железа, никеля, вольфрама, свинца и ряда других металлов можно получить электрохимическим восстановлением их солей.

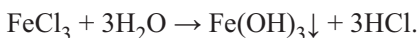
2. *Реакции окисления.* Такая реакция, в частности, применяется для получения золя серы:



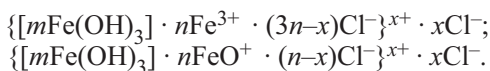
При этом наряду с серой образуются полиотионовые кислоты, главным образом пентатионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, которая стабилизирует золь, адсорбируясь на частицах серы:



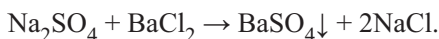
3. *Реакции гидролиза.* Этот метод широко применяется для получения золь гидроксидов металлов. Например, золь гидроксида железа получается по реакции



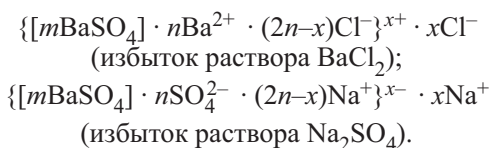
Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения. Возможны следующие схемы строения мицелл:



4. *Реакции обмена.* Позволяют получать золи многих малорастворимых соединений. Например, при смешивании разбавленных растворов, содержащих неодинаковые количества солей хлорида бария и сульфата натрия, образуется золь сульфата бария:



Строение мицеллы золя зависит от того, раствор какого электролита взят в избытке:



Из ранее сказанного следует, что для получения устойчивых коллоидных растворов необходимо выполнить три условия.

1. Дисперсная фаза должна трудно растворяться в дисперсионной среде. Это означает, что при получении коллоидных растворов методом химической конденсации необходимо *образование труднорастворимого вещества*.

2. Размеры частиц труднорастворимых веществ должны быть в пределах 10^{-7} – 10^{-9} м (1–100 нм). Для этого при использовании химических методов конденсации *исходные растворы должны быть достаточно разбавленными*.

3. Должен присутствовать стабилизатор (ионы электролитов). Поэтому при получении золь методом химической конденсации *один из электролитов необходимо взять в избытке*. В данном случае раствор электролита, взятого в недостатке, приливают небольшими порциями к раствору электролита, взятого в избытке, до появления легкой мути (или опалесценции).

30.6. Методы очистки коллоидных растворов

Дисперсные системы, полученные химическими методами, содержат примеси низкомолекулярных электролитов, снижающих устойчивость коллоидных систем. Их удаляют следующими методами.

Диализ. Он заключается в очистке золь от примесей низкомолекулярных веществ с помощью чистых растворителей и полупроницаемых мембран. Схема простейшего диализатора показана на рис. 30.3. Очищаемый золь заливают во внутренний сосуд, дном которого служит мембрана, задерживающая коллоидные частицы или макромолекулы и пропускающая молекулы растворителя и низкомолекулярных примесей. Во внешний сосуд заливают растворитель. Молекулы низкомолекулярных примесей проходят через мембрану во внешнюю среду (диализат), где их концентрация ниже или равна нулю. На рисунке направление потока молекул примесей показано стрелками. При этом частицы дисперсной фазы проникнуть через поры мембраны не могут из-за своих размеров. Очистка идет до тех пор, пока концентрации примесей в золе и диализате не станут близкими. Если обновлять растворитель, то можно практически полностью избавиться от примесей электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов.

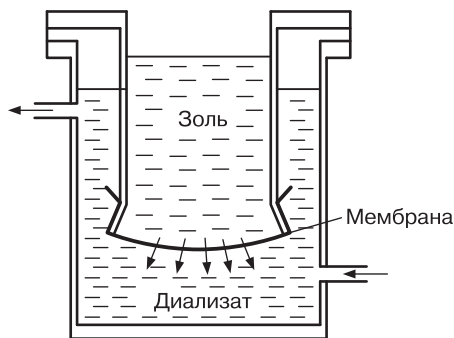


Рис. 30.3. Схема диализатора

Недостатком метода является большая длительность процесса очистки (недели, месяцы).

Электродиализ. Это диализ, ускоренный за счет применения электрического тока. В данном методе очистку золь от низкомолекулярных электролитов проводят в приборе, называемом электродиализатором (рис. 30.4). Он представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три камеры. В среднюю камеру (Б) наливают коллоидный раствор. В боковые камеры (А) помещают электроды от источника постоянного тока и обеспечивают подвод и отвод растворителя (воды).

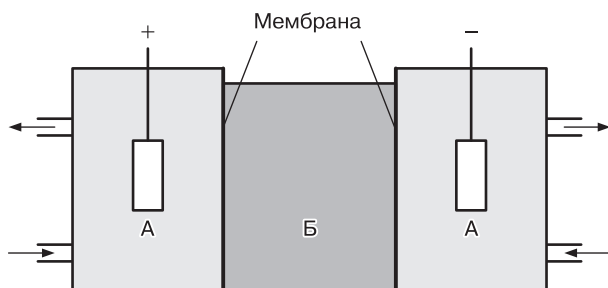


Рис. 30.4. Схема электродиализатора

Под действием электрического тока перенос положительно заряженных частиц из средней камеры в катодную камеру, а отрицательно заряженных частиц — в анодную происходит значительно быстрее. Раствор в средней камере может быть очищен от растворенных солей в течение короткого времени (минуты, часы).

Ультрафильтрация. Метод очистки путем продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры (мембраны). Очищаемый коллоидный раствор продавливают под давлением через мембрану. При этом молекулы дисперсионной среды и примесей проходят через поры мембраны, а коллоидные частицы остаются на мембране. Промывая коллоидные частицы водой, добиваются быстрой очистки дисперсной фазы от примесей. Очистку можно проводить, не только создавая давление над фильтром, но и создавая разрежение (вакуум) под фильтром путем откачивания воздуха из колбы.

Ультрафильтрацию широко используют для очистки и разделения смеси белков, нуклеиновых кислот, ферментов, а также для стерилизации растворов.

Диализ можно сочетать с ультрафильтрацией. Примером этого является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключают к системе кровообращения больного; кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей площади мембран ($15\,000\text{ см}^2$) из крови сравнительно быстро (3–4 ч) удаляются шлаки — продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатин, ионы калия и др.).

30.7. Структура и механизм образования двойного электрического слоя

Формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности соприкасающихся фаз, как и адсорбция, обусловливается стремлением гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии. Последнее вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов или электронов в поверхностном слое. Вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины.

Образование ДЭС возможно по двум следующим механизмам:

- 1) в процессе диссоциации твердого вещества с поверхности. Примером может служить система «металл – вода» (или «металл – раствор» соли этого металла);

- 2) в результате преимущественной избирательной адсорбции (правило Панета – Фаянса) на поверхности раздела фаз ионов электролитов, входящих в состав веществ, которые образуют дисперсную фазу. Это могут быть электролиты-примеси или, например, избыток одного из электролитов при получении коллоидного раствора методом конденсации.

Если в рассмотренном ранее случае получения золя иодида серебра в избытке взят раствор иодида калия, то из раствора будут адсорбироваться иодид-ионы (потенциалоопределяющие), вследствие чего поверхность приобретет избыточный отрицательный заряд, а близлежащий слой раствора – положительный за счет ионов калия (противоионы).

Современная теория строения ДЭС мицелл основана на представлениях Штерна. Согласно этой теории, ДЭС состоит из двух слоев: внутреннего (адсорбционный) и внешнего (диффузный). Толщина первого не более двух диаметров ионов, а второго – во много раз больше, так как он имеет размытое строение из-за теплового движения ионов.

Адсорбционный слой располагается на твердой поверхности и состоит из двух рядов ионов противоположных знаков (рис. 30.5, а). Непосредственно на поверхности твердой фазы сорбируются потенциалоопределяющие ионы на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии, и поверхность приобретает электрический заряд. В результате электростатического притяжения из раствора поступает часть противоионов, которые образуют второй слой ионов, противо-

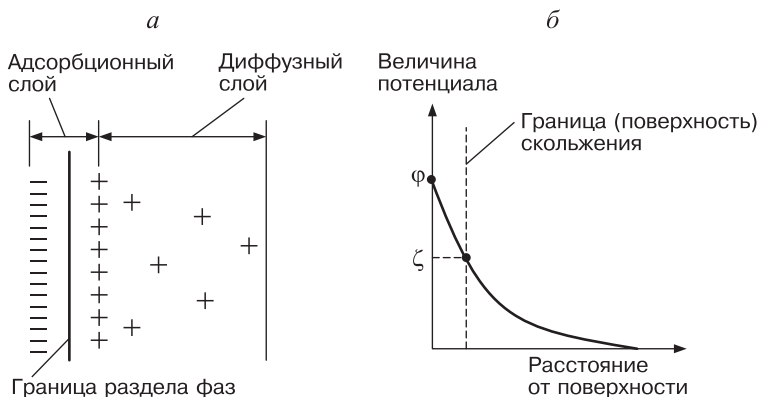


Рис. 30.5. Схема строения двойного электрического слоя:
 а – распределение зарядов; б – кривая падения потенциала

положительного знака. Но эта часть противоионов располагается в жидкой фазе и движется вместе с твердой частицей. Остальная часть противоионов располагается также в жидкой фазе, но представляет собой размытую (диффузную) ионную оболочку. Причем концентрация противоионов, наибольшая около заряженной поверхности твердой фазы, убывает по мере увеличения расстояния от границы раздела. При движении частицы в электрическом поле противоионы диффузного слоя не перемещаются вместе с ней.

Потенциалы в ДЭС. Разность потенциалов в адсорбционном слое между потенциалопределяющими ионами и всеми противоионами называется *электротермодинамическим потенциалом* ϕ . Его величина зависит только от количества (числа n) адсорбированных потенциалопределяющих ионов. Это число может изменяться в зависимости от условий проведения опыта и методов очистки полученного золя.

Неподвижный адсорбционный слой содержит только часть противоионов. Они понижают заряд твердой поверхности, обусловленный потенциалопределяющими ионами. Этот частично нейтрализованный заряд и противоионы диффузного слоя создают разность потенциалов между неподвижной и подвижной частями двойного электрического слоя, т.е. между гранулой и диффузным слоем. Разность потенциалов называется *электрокинетическим потенциалом*. Ее обозначают греческой буквой ξ (дзета) и потому часто называют дзета-потенциалом

(ξ -потенциал). Как видно из рис. 30.5, б, электрокинетический потенциал составляет лишь часть электротермодинамического потенциала и, следовательно, зависит от его величины.

Под действием электрического поля мицелла как бы разрывается на границе между адсорбционным и диффузным слоями (эта граница называется *поверхностью скольжения*), и частица (гранула) получает заряд, соответствующий ξ -потенциалу. Поверхность скольжения может находиться на разном расстоянии от поверхности фазы, и соответственно будет разной величина ξ -потенциала. Его значение в первую очередь зависит от толщины диффузного слоя. Установлено, что с увеличением толщины диффузного слоя возрастает заряд гранулы и, следовательно, увеличивается ξ -потенциал.

Толщина диффузного слоя, а значит, и величина электрокинетического потенциала, зависят от способа получения и очистки золя и могут изменяться под воздействием многих факторов: температуры, разведения золя, добавления электролитов (следовательно, и от pH среды) и т.д.

Измерить непосредственно электротермодинамический потенциал нельзя, но электрокинетический потенциал – можно, например, методом электрофореза, который будет рассмотрен позже.

30.8. Электрокинетические явления

Электрокинетическими явлениями называли процессы, происходящие в дисперсных системах и связанные с перемещением фаз относительно друг друга под действием внешнего электрического поля. Эти явления впервые были обнаружены Ф.Ф. Рейсом в 1807 г. Причиной их является существование ДЭС на границе «гранула – диффузный слой» и легкость смещения гранулы относительно диффузного слоя. В электрическом поле при наложении внешней разности потенциалов двойной электрический слой разрывается по границе (поверхности) скольжения, и частица получает заряд, соответствующий ξ -потенциалу. При этом гранула движется к одному полюсу, а противоионы диффузного слоя, увлекая за собой гидратные оболочки, – к другому.

Движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля называется *электрофорезом*.

Движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля называется *электроосмосом*.

Позже, в 1859 г., Квинке обнаружил, что при проталкивании под давлением коллоидного раствора через капилляр на его концах возникает разность потенциалов, названная *потенциалом протекания*. Это явление можно рассматривать как обратное электроосмосу.

Явление, обратное электрофорезу, открыл в 1878 г. Дорн. Он установил, что при оседании частиц дисперсной фазы в жидкой среде по высоте сосуда возникает разность потенциалов между верхним и нижним слоями. Ее назвали *потенциалом седиментации*. Причина этого явления – деформация ДЭС оседающих частиц при трении о дисперсионную среду.

Электрофорез коллоидных растворов. Метод электрофореза позволяет определить знак заряда частиц золя, а также величину ξ -потенциала. Наблюдать электрофорез коллоидных растворов можно с помощью прибора, изображенного на рис. 30.6. Прибор представляет собой U-образную трубку, в колена которой вставлены электроды. Коллоидный раствор вводят через трубочку Б до уровня А – А. На поверхность раствора налита контактная жидкость, которая является дисперсионной средой золя или имеет одинаковую с ней электропроводность. На электроды подают напряжение. Через некоторое время уровень золя изменится в обоих коленах (В – В).

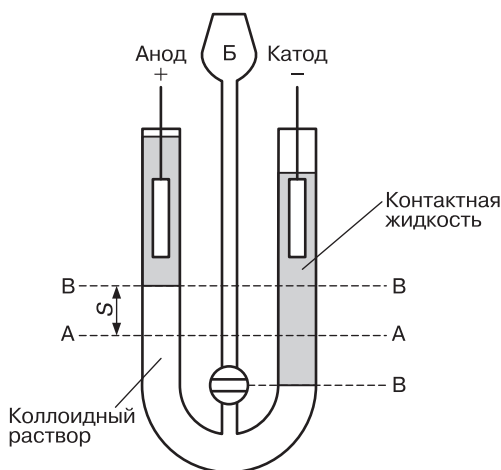


Рис. 30.6. Схема прибора для электрофореза

В электрическом поле противоионы диффузного слоя обычно двигаются в направлении, противоположном движению гранул. При этом в соответствующем колене прибора повышается уровень жидкости, так как ионы диффузного слоя увлекают за собой дисперсионную среду за счет сил межмолекулярного трения (вязкости) между гидратной оболочкой ионов и окружающей жидкостью, т.е. в данном колене наблюдается электроосмос.

Но это только в том случае, если на пути передвижения стоит мембрана, препятствующая движению гранул (т.е. фаза закреплена).

При свободном передвижении диффузный слой удерживается гранулой и в виде отстающего «хвоста» следует вместе с ней. Поэтому уровень золя будет повышаться в электродном пространстве, имеющем знак заряда, противоположный заряду гранул коллоидных частиц. Следовательно, в нашем случае частицы золя заряжены отрицательно, так как уровень жидкости повысился в анодном пространстве.

Зная величину смещения уровня S за определенный промежуток времени t , можно экспериментально рассчитать скорость электроосмоса (электрофореза): $v = S/t$, м/с. В то же время скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле по уравнению Гельмгольца – Смолуховского равна

$$v = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot \xi}{k \cdot \pi \cdot \eta}, \quad (30.7)$$

где v – линейная скорость перемещения частиц (или границы золя), м/с; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; H – напряженность электрического поля (градиент потенциала), В/м; ξ – электрокинетический потенциал, В; k – коэффициент, зависящий от формы частиц ($k = 4$ – для сферических частиц, $k = 6$ – для цилиндрических); η – вязкость среды, Н · с/м².

Как видно из уравнения, скорость электрофореза тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость среды, напряженность электрического поля, величина ξ -потенциала (т.е. заряд частиц) и чем меньше вязкость среды, а также зависит от формы частиц.

Уравнение (30.7) позволяет рассчитать величину ξ -потенциала:

$$\xi = \frac{v \cdot k \cdot \pi \cdot \eta}{H \cdot \varepsilon}. \quad (30.8)$$

Линейная скорость электрофореза (v) изменяется пропорционально напряженности электрического поля и не может служить характеристикой частиц. Поэтому было введено понятие *электрофоретическая подвижность u* :

$$u = v/H, \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}. \quad (30.9)$$

Следовательно,

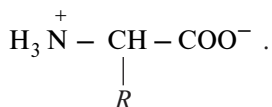
$$\xi = \frac{u \cdot k \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon}. \quad (30.10)$$

Величина ξ -потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора, поскольку последняя зависит от данной величины.

Уравнение (30.7) также применимо для электрофореза аминокислот и белков, где ξ -потенциал определяется суммарным зарядом иона.

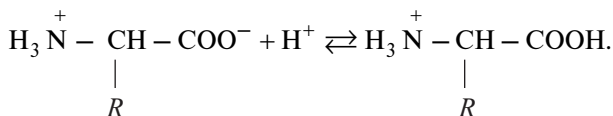
Электрофорез аминокислот и белков. Разделение белков, аминокислот методом электрофореза основано на способности их молекул принимать определенный знак заряда в зависимости от pH среды.

Аминокислоты, являясь структурной единицей белков, своим строением и последовательностью соединения молекул определяют специфичность и свойства белков. Так как их молекулы содержат и основную ($-\text{NH}_2$), и кислотную ($-\text{COOH}$) группы, то они являются амфотерными соединениями и в водных растворах преимущественно находятся в виде биполярных ионов:

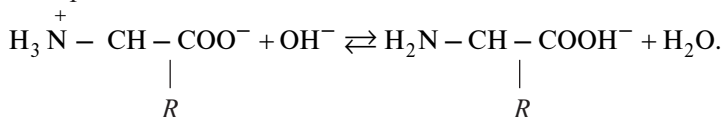


В нейтральной среде заряд иона аминокислоты (или белка) определяется соотношением числа $-\text{NH}_2$ - и $-\text{COOH}$ -групп и степенью их диссоциации. Если число карбоксильных групп больше числа аминогрупп, суммарный заряд иона будет отрицательный, если больше аминогрупп – положительный. Если же количество этих групп в ионе одинаково, то суммарный заряд равен нулю.

Ионизация amino- и карбоксильных групп зависит также от pH среды. В кислой среде диссоциация карбоксильной группы подавляется, а аминогруппа протонируется. В результате аминокислота (белок) приобретает положительный заряд:



В щелочной среде аминокислота приобретает отрицательный заряд:



При некотором значении pH среды, характерном для данной аминокислоты (белка), суммарный заряд иона равен нулю. Состояние, в котором молекула аминокислоты или белка обладает равенством положительных и отрицательных зарядов, т.е. электронейтральна, называется *изоэлектрическим состоянием*, а значение pH среды, при котором молекула электронейтральна, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или pI).

ИЭТ белков с преобладанием –COOH-групп (кислых белков) находится в кислой среде, а с преобладанием –NH₂-групп (основных белков) – в щелочной. Если число amino- и карбоксильных групп равно, то ИЭТ будет находиться приблизительно в нейтральной среде, точное ее значение зависит также от степени диссоциации данных групп. Следовательно, суммарный заряд иона белка (аминокислоты) зависит от pH среды и ИЭТ белка (аминокислоты).

Любой раствор, pH которого меньше, чем ИЭТ, является кислым для молекулы данного белка (аминокислоты), и она, приобретая положительный заряд, в электрическом поле движется к катоду. Если pH раствора, больше чем ИЭТ, то данная среда является щелочной для молекулы, и она, приобретая отрицательный заряд, в электрическом поле движется к аноду.

Проводить электрофорез аминокислот и белков можно с помощью прибора, схема которого изображена на рис. 30.7, а. Он представляет собой ванну, состоящую из катодного и

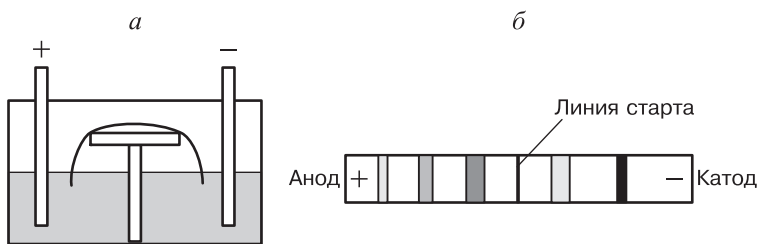


Рис. 30.7. Схема прибора для электрофореза на бумаге (а) и электрофореграмма (б)

анодного отделений, в которые заливается буферный раствор с определенным значением pH. Берется полоска плотной фильтровальной бумаги, пропитанной тем же буферным раствором. На середину полоски (линия старта) наносят небольшое количество смеси белков, которые необходимо разделить, а на концах ее ставят знаки «+» и «-». Затем полоску помещают на подставке в прибор так, чтобы один конец (-) погрузился в раствор катодного отделения, а второй (+) – анодного, и подают внешнее напряжение. Через некоторое время прибор отключают, бумагу вынимают, высушивают и окрашивают красителем, проявляющим белки. На полученной электрофореграмме (рис. 30.7, б) будет наблюдаться несколько окрашенных зон. Их число соответствует числу компонентов в смеси. Характер расположения и интенсивность полос на ней определяются качественным и количественным составом белков в смеси.

Так как все компоненты имеют различную электрофоретическую подвижность, то они окажутся на различном расстоянии от линии старта. Причем, чем дальше от линии старта оказалась зона, тем выше скорость электрофореза вследствие большей величины ξ -потенциала (заряда) молекулы данного белка (аминокислоты). По направлению движения зон можно судить о заряде молекулы в данной среде. Если зона двигалась к катоду (-), то знак заряда положительный, если к аноду (+) – отрицательный.

Электрофорез и электроосмос широко применяются в медико-биологических исследованиях. Например, методом электрофореза разделяют белки, нуклеиновые кислоты, антибиотики, смеси лекарственных веществ в лекарственных препаратах, очищают от примесей лекарственные сыворотки, опреде-

ляют белковые фракции в сыворотке крови. Этим методом можно не только разделять аминокислоты и белки, но и определять их ИЭТ. Если проводить электрофорез данного белка (аминокислоты) при разных значениях pH среды, то при pH, равном ИЭТ, данное вещество не будет двигаться ни к катоду, ни к аноду.

Методы электрофореза применяются при диагностике ряда заболеваний и для контроля эффективности лечения путем сравнения фракционного состава (по числу и интенсивности зон на электрофореграмме) нормальных и патологических жидкостей.

Электрофорез и электроосмос происходят при прохождении тока через ткани живых организмов. На поверхности биологических мембран находятся заряженные группы, что обуславливает образование ДЭС, в котором фиксированный отрицательный заряд клеточной поверхности уравнивается положительным зарядом, создаваемым ионами межклеточной среды. Поэтому метод электрофореза позволяет определить величину ξ -потенциала, а следовательно, и заряд эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов и других элементов крови. Достаточно хорошо изучен электрокинетический потенциал эритроцитов. Было установлено, что для каждого вида животных, в том числе и для человека, характерна своя величина ξ -потенциала.

Электрофорез (ионофорез) является одним из методов введения лекарственных препаратов в организм человека. Он широко применяется в физиотерапии, поскольку имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами введения лекарств. При электрофорезе лекарство поступает непосредственно в ткани зоны воздействия (следовательно, требуются меньшие дозы) и действует медленнее, но продолжительнее.

30.9. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов

Коллоидные растворы из-за большой удельной поверхности на границе раздела фаз имеют избыток поверхностной энергии и поэтому термодинамически неустойчивы. И только присутствие стабилизатора придает им устойчивость.

Устойчивость дисперсных систем. Это постоянство во времени их свойств, в первую очередь постоянство дисперсности и постоянство равновесного распределения частиц дис-

персной фазы в среде. В данном определении имеется в виду способность системы противостоять агрегации (укрупнению) частиц дисперсной фазы – *агрегативная устойчивость*, и способность системы противостоять седиментации частиц (т.е. их осаждению под действием силы тяжести) – *седиментационная (кинетическая) устойчивость*.

Способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии зависит от их дисперсности, вязкости дисперсионной среды, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Кинетическая (седиментационная) устойчивость золя тем выше, чем меньше размер частиц, чем ближе значения плотностей фазы и среды, чем выше вязкость дисперсионной среды. Причем степень дисперсности частиц оказывает наибольшее влияние. Поэтому высокодисперсные системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть *седиментационно (кинетически) устойчивыми*.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Основными факторами агрегативной устойчивости дисперсных систем являются наличие у частиц ионной оболочки, т.е. ДЭС, диффузного слоя противоионов, а также их сольватной (гидратной) оболочки. Эти факторы оценивают величиной электротермодинамического потенциала ϕ коллоидной частицы, толщиной ее диффузного слоя, величиной заряда частицы и ее ξ -потенциала. Их значения зависят от условий получения золя, а также от природы противоиона (его заряда, радиуса, гидратирующей способности). В зависимости от данных условий изменяется количество противоионов в диффузном слое. Чем больше противоионов в нем, тем больше его толщина и, соответственно, выше заряд и ξ -потенциал частицы. Это способствует увеличению агрегативной устойчивости. Утрата агрегативной устойчивости приводит к коагуляции.

Коагуляция. Процесс слипания коллоидных частиц и образования более крупных агрегатов, ведущий к выпадению их в осадок под действием сил тяжести и последующему разделению фаз. Другими словами, это потеря в начале агрегативной, а затем седиментационной устойчивости, ведущая к разрушению дисперсной системы. В общем смысле под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Коагуляцию могут вызвать различные факторы: изменение температуры, механическое воздействие, облучение, действие света, увеличение концентрации золя, добавление электролитов.

Изменение температуры по-разному влияет на кинетическую и агрегативную устойчивость, а следовательно, и на коагуляцию. Первая при увеличении температуры возрастает в результате усиления броуновского движения. Вторая при этом снижается вследствие уменьшения толщины диффузного слоя. Причем увеличивается и вероятность столкновения (соответственно – слипания) частиц, что способствует коагуляции.

Наиболее изучена и имеет большое практическое значение коагуляция электролитами. Электролиты, с одной стороны, необходимы для стабилизации золя, но с другой – их избыток в растворе вызывает коагуляцию. Поэтому коллоидные растворы, полученные химическими методами, необходимо очищать от примесей электролитов.

Коагуляция коллоидных растворов электролитами. Количественной характеристикой коагулирующей способности электролита служит *порог коагуляции* – наименьшее количество электролита, которое вызывает коагуляцию 1 л золя. Он рассчитывается по формуле

$$\gamma = \frac{C \cdot V}{V_0}, \quad (30.11)$$

где γ – порог коагуляции, моль/л; C – концентрация электролита, моль/л; V – объем раствора электролита, л; V_0 – объем золя, л.

Порог коагуляции можно рассчитывать и в миллимолях на литр.

Величина, обратная порогу коагуляции ($1/\gamma$), является *мерой коагулирующей способности электролита*: чем меньше порог коагуляции, тем выше коагулирующая способность электролита.

Практически все электролиты способны вызвать коагуляцию золя, если концентрацию электролита увеличить до значений, соответствующих его порогу коагуляции для данного золя.

Коагулирующее действие электролитов зависит от знака заряда и величины заряда ионов и определяется правилом Шульце – Гарди. «Коагуляцию вызывают в основном ионы, имеющие заряд, противоположный знаку заряда частицы» (М. Гарди), т.е. для золя с положительно заряженными частицами ионами-коагулянтами являются анионы, а коагуляцию отрицательно заряженного золя вызывают катионы добавляе-

мого электролита. «Чем выше заряд иона коагулянта, тем выше его коагулирующая способность» (Г. Шульце), т.е. требуется меньшее количество электролита для коагуляции (порог коагуляции меньше). Позже Б.В. Дерягиным было установлено, что если коагуляцию вызывают ионы одного знака, но разной величины заряда, то их пороги коагуляции соотносятся как величины, обратные их зарядам в шестой степени:

$$\gamma_+ : \gamma_{2+} : \gamma_{3+} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 730 : 11 : 1. \quad (30.12)$$

Поскольку порог коагуляции зависит не только от природы иона-коагулянта, но и от природы иона, сопутствующего ему, а также условий проведения опыта, на практике наблюдаются отклонения от указанного соотношения. В настоящее время установлено, что порог коагуляции пропорционален величине заряда иона-коагулянта в степени от 2 до 9, часто в степени 6.

У ионов одного знака и одинаковой величины заряда пороги коагуляции также отличаются друг от друга, но незначительно.

Коагуляция в ряде случаев зависит от способа прибавления электролита-коагулятора. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если электролит добавлять к золю небольшими порциями, то в итоге коагуляция наступает при более высокой концентрации электролита, чем при внесении сразу большого его количества. Такое явление называют *привыканием золя*.

Явление коагуляции электролитами играет существенную роль в живом организме, так как коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей соприкасаются с электролитами. Поэтому при введении в организм какого-либо электролита надо учитывать не только его концентрацию, но и заряд ионов. К примеру, физиологический раствор хлорида натрия нельзя заменить изотоничным раствором хлорида магния, поскольку данная соль содержит двухзарядный ион магния, оказывающий более высокое коагулирующее действие.

Кинетика и механизм коагуляции электролитами. Коагуляция любого коллоидного раствора не происходит мгновенно — она протекает во времени. Процесс коагуляции можно наблюдать по изменению оптических свойств раствора. Различают две стадии коагуляции: скрытую и явную. На первой стадии происходит укрупнение частиц без видимых изменений оптических свойств раствора (*скрытая коагуляция*).

На второй стадии идет дальнейшее укрупнение частиц, сопровождающееся видимым изменением золя (*явная коагуляция*).

На рис. 30.8 показана кривая $OSKN$ зависимости скорости коагуляции золя от концентрации добавляемого электролита. Отрезок OS соответствует скрытой коагуляции, а точка A – концентрации электролита при пороге коагуляции, который можно зафиксировать. Признаками явной коагуляции являются помутнение золя или изменение его окраски.

В начале явной коагуляции (отрезок SKN) скорость ее невелика. Но по мере нарастания концентрации электролита она значительно увеличивается. Поэтому различают *медленную* (SK) и *быструю* (KN) коагуляцию. Точка B соответствует концентрации электролита при некотором остаточном значении ξ -потенциала (в литературе его называют критическим ξ -потенциалом).

Существуют различные теории, описывающие механизм коагуляции. Из них наиболее удовлетворительной считается теория Дерягина – Ландау, доработанная Э. Фервеем и Дж. Овербеком (теория коагуляции ДЛФО). Согласно этой теории, две коллоидные частицы в процессе броуновского движения могут сблизиться на расстояние, при котором перекрываются их диффузные оболочки. Только в таком случае они начинают испытывать силы межмолекулярного притяжения и силы электростатического отталкивания их диффузных слоев.

В первом приближении механизм ионной стабилизации сводится к электростатическому отталкиванию диффузных слоев, зависящему от их толщины. При *большой* толщине диффузных слоев (рис. 30.9, а) их перекрытие проявляется на рас-

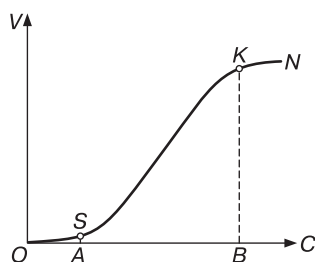


Рис. 30.8. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

стоянии, когда силы отталкивания одноименно заряженных слоев больше сил межмолекулярного притяжения и коллоидные частицы не слипаются (не агрегируют). При *малой* толщине диффузных слоев (рис. 30.9, б) частицы сближаются до расстояния, на котором межмолекулярное притяжение сильнее отталкивания этих слоев, и тогда происходит их агрегация, т.е. коагуляция.

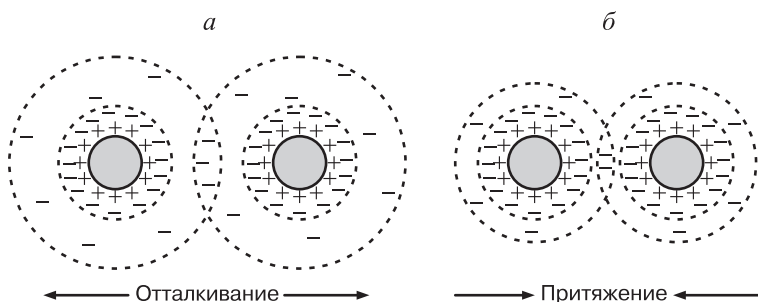


Рис. 30.9. Схема взаимодействия коллоидных частиц (а, б)

Согласно теории ДЛФО, введение в дисперсную систему электролита вызывает сжатие ионной оболочки частиц за счет избирательной или ионообменной адсорбции на их поверхности ионов данного электролита. При этом понижается заряд частицы, ее ξ -потенциал и, следовательно, толщина диффузного слоя. Уменьшение толщины диффузного слоя приводит к преобладанию сил межмолекулярного притяжения над силами электростатического отталкивания, вследствие чего скорость коагуляции возрастает.

В данном механизме коагуляции золей электролитами учтено взаимодействие сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, но не учтены силы взаимодействия адсорбционно-сольватных оболочек частиц и другие факторы, что является недостатком теории ДЛФО.

Коагуляция золя смесями электролитов. Коагуляцию золей можно вызвать и смесями электролитов, которые способны оказывать на них различные действия (рис. 30.10).

1. Коагулирующее действие смеси электролитов суммируется, т.е. смесь электролитов оказывает такое же действие, как один из них, взятый тем же количеством, — *аддитивное действие*.

2. Коагулирующее действие смеси электролитов меньше, чем каждого из них в отдельности, т.е. для коагуляции золя количества

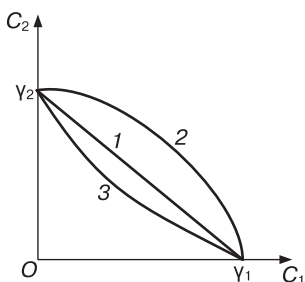


Рис. 30.10. Коагуляция смесями электролитов:
 кривая 1 — аддитивное действие;
 кривая 2 — антагонизм; кривая 3 — синергизм

смеси потребуется больше, чем количества каждого из них в отдельности, — *антагонизм*. Это характерно для смесей ионов, имеющих различную валентность.

3. Коагулирующее действие смеси электролитов большее, чем каждого из них в отдельности, т.е. количества смеси потребуется меньше, чем количества одного из электролитов в отдельности — *синергизм*.

Вышеописанные явления очень важны для понимания закономерностей воздействия ионов на органы и ткани живого организма, поскольку биологически активные ионы часто выступают в роли «антагонистов» или «синергистов». Это обстоятельство необходимо учитывать при составлении кровезамещающих растворов: они должны быть не только изотоническими плазме крови и иметь одинаковую с ней ионную силу, но и максимально близкими по ионному составу. Однако описанные явления ни в коем случае нельзя смешивать с явлениями физиологического антагонизма ионов, под которым обычно понимают ослабление одним катионом токсического или иного физиологического действия, вызываемого другим катионом.

Взаимная коагуляция зольей. Помимо электролитов коагуляцию зольей можно вызвать путем смешивания одного из них в определенных количественных соотношениях с другим зольем, гранулы которого имеют противоположный знак заряда. Это явление носит название взаимной коагуляции. Причем даже при незначительной концентрации противоположно заряженных частиц скорость коагуляции существенно возрастает.

Механизм взаимной коагуляции заключается в следующем. При перекрывании диффузных слоев коллоидных частиц, имеющих заряды разных знаков, данные частицы не отталкиваются, а электростатически притягиваются, и как следствие этого идет быстрая агрегация частиц. Наиболее полно взаимная коагуляция происходит тогда, когда заряды частиц, противоположные по знаку, равны между собой по величине.

Данный процесс широко применяется при очистке природных и промышленных вод. Так, перед поступлением воды на песчаные фильтры к ней добавляют соли алюминия или железа. Образующиеся в результате гидролиза солей положительно заряженные золи гидроксида алюминия или железа вызывают быструю коагуляцию взвешенных отрицательно заряженных частиц почвы, микрофлоры и т.д.

30.10. Коллоидная защита

Устойчивость коллоидных растворов можно повысить, используя не только малые количества электролита, но и добавляя к нему высокомолекулярные соединения (ВМС). Повышение устойчивости коллоидного раствора при добавлении к нему ВМС называли *коллоидной защитой*. Это явление выражается в увеличении порога коагуляции. Если, например, к золю гидроксида железа (III) добавить небольшое количество раствора желатина, то для коагуляции такого золя требуется значительно больше электролита, чем для коагуляции незащищенного золя. При выпаривании защищенных коллоидных растворов досуха часто получают осадки, способные снова переходить в золи при простом соприкосновении с дисперсионной средой.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из молекул ВМС, которые создают структурно-механический барьер, препятствующий слипанию частиц. При этом повышается не только агрегативная, но и седиментационная устойчивость золя вследствие повышения вязкости дисперсионной среды.

Устойчивость *гидрозолей* повышают, вводя в них некоторое количество полярных ВМС (белки, полисахариды, пектины), обладающих большой устойчивостью к коагулирующему действию электролитов. Устойчивость *лиоозолей с неполярной дисперсионной средой* можно повысить добавлением к ним неполярного ВМС, например каучука.

Коллоидные частицы, защищенные слоем белка, устойчивы и по своим свойствам не отличаются от макромолекул белка. Примером таких дисперсных систем могут служить медицинские бактерицидные препараты протаргол и колларгол, представляющие собой золи металлического серебра, защищенные белками. Эти препараты приобретают устойчивость, сохраняющуюся даже при полном удалении дисперсионной среды. Следует отметить, что бактерицидное действие, свойственное тяжелым металлам, не экранируется белковой оболочкой.

Такие биологические жидкости, как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, представляют собой системы, в которых некоторые входящие в них вещества находятся в коллоидном состоянии, например фосфаты, ураты, оксалаты, карбонаты, холестерин, липиды. В крови кристаллы малораствори-

мых соединений не выпадают в осадок, потому что защищены от коагуляции белками. Согласно одной из теорий, с возрастом защитная функция белков снижается, и возникают различные заболевания, например атеросклероз, кальциноз, подагра, образование камней в почках, печени и т.д.

Основные вопросы темы

1. Дисперсные системы, их особенности и классификация.
2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Седиментация.
3. Оптические свойства коллоидных систем. Опалесценция.
4. Строение коллоидных частиц.
5. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Пептизация.
6. Строение и механизм двойного электрического слоя частиц золя.
7. Электрокинетический и электротермодинамический потенциалы, возникновение, механизм и факторы, определяющие их.
8. Электрокинетические явления в коллоидных растворах.
9. Электрофорез коллоидных растворов. Факторы, определяющие скорость электрофореза.
10. Белки как полиэлектролиты. Изoeлектрическое состояние и изoeлектрическая точка белков. Влияние рН раствора на характер ионизации белков.
11. Электрофорез в растворах белков.
12. Значение электрофореза и электроосмоса в медико-биологических исследованиях и физиотерапевтической практике.
13. Виды и факторы устойчивости коллоидных систем.
14. Коагуляция коллоидных растворов и вызывающие ее факторы.
15. Коагуляция коллоидных растворов электролитами. Порог коагуляции.
16. Кинетика и механизм коагуляции коллоидных растворов.
17. Процессы коагуляции при очистке питьевой и сточных вод.
18. Коллоидная защита и ее значение.

30.11. Экспериментальные работы

Работа 1. Получение коллоидных растворов методом конденсации и изучение их оптических свойств.

Цель работы: научиться получать коллоидные растворы методом конденсации и изучить оптические свойства коллоидных растворов.

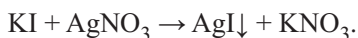
Реактивы и приборы: аппарат Тиндаля; штатив с пробирками; 0,01н растворы KI, AgNO₃, H₂SO₄, Na₂S₂O₃, K₄[Fe(CN)₆], CuSO₄; раствор канифоли в спирте; вода.

Ход работы

Задание 1. Получить коллоидные растворы методами физической и химической конденсации (для золей, полученных методом химической конденсации, написать схемы строения мицелл).

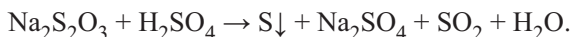
Опыт I. Получение золь иодида серебра.

В пробирку на 1/2 наливают раствор KI и приливают к нему по каплям при встряхивании раствор AgNO₃ до появления опалесцирующего золя AgI (легкой светящейся мути):



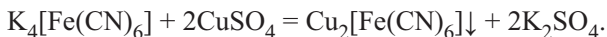
Опыт II. Получение золя серы.

К раствору Na₂S₂O₃ (1/2 пробирки) приливают 4–5 капель раствора H₂SO₄. При стоянии полученного раствора медленно образуется опалесцирующий золь серы:



Опыт III. Получение золя гексацианоферрата (II) меди.

К раствору K₄[Fe(CN)₆] (1/2 пробирки) приливают по каплям при встряхивании раствор CuSO₄ до образования золя красно-кирпичного цвета:



Опыт IV. Получение золя канифоли методом замены растворителя.

К воде (1/2 пробирки) добавляют 1–2 капли спиртового раствора канифоли и энергично встряхивают пробирку. Образуется молочно-белый золь, так как канифоль в воде нерастворима.

Делают вывод о методах получения золя в опытах I – III и в опыте IV.

Задание 2. Изучить оптические свойства полученных коллоидных растворов.

Приготовленную пробирку с водой или раствором электролита, например KI, а также пробирки с полученными коллоидными растворами по очереди помещают через верхнее отверстие в черный ящик, где находится источник света (упрощенный, без фокусирующей линзы, аппарат Тиндаля). Если в пробирке коллоидный раствор, то через боковое отверстие должна наблюдаться яркая светящаяся полоса (конус Тиндаля). Полученные результаты оформляют в виде следующей таблицы:

Система	Метод получения и тип реакции	Внешний вид золя (цвет, опалесценция)	Наличие конуса Тиндаля	Вывод
Раствор электролита Золь иодида серебра Золь серы Золь гексацианоферрата (II) меди Золь канифоли				

На основании изучения оптических свойств полученных растворов делают вывод, являются ли они коллоидными и почему.

Работа 2. Изучение коагулирующего действия электролитов на золь и определение знака заряда частиц золя. Проверка защитных свойств желатина.

Цель работы: научиться экспериментально определять пороги коагуляции для электролитов по отношению к данному золю, а также знак заряда частиц золя по значениям порогов коагуляции; экспериментально подтвердить, что растворы белка (желатина) повышают порог коагуляции, т.е. обладают защитным действием.

Реактивы и приборы: золь гидроксида железа (III); 0,7 М раствор KCl; 0,01 М раствор K_2SO_4 ; 0,001 М раствор K_3PO_4 ; 0,1 %-ный раствор желатина; колбы для титрования; бюретки; пипетки Мора на 10 мл.

Ход работы

Задание 1. Определить пороги коагуляции для данных электролитов по отношению к золю гидроксида железа (III).

В три колбы для титрования (по одной для каждого электролита) вносят пипеткой Мора по 10 мл раствора золя гидроксида железа (III). Каждую колбу с раствором золя отти-

травывают соответственно растворами электролитов KCl, K₂SO₄, K₃PO₄ до появления муты или посветления окраски раствора. Муть заметна при сравнении с исходным золев и должна быть одинакова во всех трех колбах.

Рассчитывают порог коагуляции γ для каждого электролита по формуле

$$\gamma = \frac{V \cdot C \cdot 1000}{V_0}, \quad (30.13)$$

где V – объем раствора электролита, мл; C – концентрация электролита, моль/л; V_0 – объем раствора золя, мл.

Данные опыта и результаты расчетов оформляют в виде таблицы:

Номер опыта	Раствор электролита для титрования	Объем золя, мл	Концентрация электролита, моль/л	Объем электролита, мл	Порог коагуляции, ммоль/л
1	KCl	10	0,7		
2	K ₂ SO ₄	10	0,01		
3	K ₃ PO ₄	10	0,001		

Задание 2. Определить знак заряда частиц золя гидроксида железа (III) по значениям порогов коагуляции.

Находят соотношения порогов коагуляции заданными электролитами, которые получены в задании 1.

На основании полученных данных делают вывод о знаке заряда иона-коагулянта, а также указывают знак заряда частиц золя гидроксида железа (III).

Задание 3. Проверить защитные свойства желатина.

В колбу вносят пипеткой Мора 10 мл раствора золя и 0,1 мл 0,1 %-ного раствора желатина. Оттитровывают полученный раствор раствором KCl, сравнивая степень мутности с таким же раствором в задании 1. Рассчитывают порог коагуляции раствора KCl по отношению к золю гидроксида железа (III) после добавления желатина ($\gamma_{\text{ж}}$) и определяют, во сколько раз увеличился порог коагуляции золя после добавления желатина.

На основании изменения порога коагуляции при добавлении желатина делают вывод о защитных свойствах желатина и объясняют механизм его защитного действия.

Работа 3. Электрофорез аминокислот на бумаге.

Цель работы: разделить смесь аминокислот методом электрофореза на бумаге; на основании электрофореграммы определить знак заряда аминокислот в данной среде.

Реактивы и приборы: прибор для электрофореза аминокислот; полоски хроматографической бумаги типа *FN-15*; буферный раствор с pH 9,24; растворы аспарагиновой кислоты и аргинина; красящий раствор Баролье; сушильный шкаф.

Ход работы

1. На середине полоски хроматографической бумаги простым карандашом наносят легкую поперечную линию (метку) и по обе стороны от нее на расстоянии около 7 см ставят знаки «+» и «-».

2. В чашку Петри наливают буферный раствор с pH 9,24 и смачивают им полоску бумаги так, чтобы концы ее оставались сухими. Избыток буфера удаляют с бумаги, слегка просушив ее между листами фильтровальной бумаги.

3. С помощью пипетки на метку наносят 0,05 мл (1 капля) смеси аминокислот в виде тонкой полоски.

4. Помещают полоску бумаги в прибор для электрофореза на подставку, чтобы знаки заряда на приборе совпали со знаками на бумаге. Проверяют, чтобы сухие концы полоски бумаги полностью смочились раствором буфера. Закрывают прибор крышкой и далее **работают строго по инструкции к данному прибору, проявляя осторожность, так как он работает при высоком напряжении.**

5. По окончании электрофореза (~ 25 мин) выключают прибор, достают бумагу и, срезав смоченные концы, помещают ее на подставку в сушильный шкаф на 5–7 мин при 80 °С.

6. Высушенную бумагу смачивают налитым в чашку Петри красящим раствором и, не промокая, снова сушат 5–10 мин до появления окрашенных полос: фиолетовой (аспарагин) и розовой (аргинин).

7. Полученную электрофореграмму подклеивают в тетрадь, указав название каждой аминокислоты.

На основании полученной электрофореграммы делают вывод о знаках заряда аргинина и аспарагина в данной среде, а также указывают, у какой аминокислоты большая скорость электрофореза и почему.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите верные утверждения:

- а) при растворении хлорида натрия в воде можно получить коллоидный раствор;
- б) коллоидный раствор – термодинамически неустойчивая система;
- в) дисперсная система – это гетерогенная система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- г) размеры частиц дисперсной фазы золя (коллоидного раствора) более 100 нм.

2. Укажите свойства, характеризующие коллоидные растворы:

- а) низкое осмотическое давление;
- б) светорассеяние;
- в) для частиц дисперсной фазы характерна седиментация;
- г) малая скорость диффузии частиц дисперсной фазы.

3. Укажите факторы, которые уменьшают скорость диффузии:

- а) повышение температуры;
- б) понижение температуры;
- в) увеличение размеров частиц;
- г) уменьшение вязкости раствора.

4. Укажите, в какой из ниже указанных систем при одинаковой массовой концентрации вещества осмотическое давление ниже:

- а) раствор хлорида натрия; в) золь гидроксида железа (III);
- б) раствор глюкозы; г) раствор хлорида алюминия.

5. Укажите факторы, от которых зависит скорость седиментации:

- а) размер частиц дисперсной фазы
- б) вязкость дисперсионной среды;
- в) плотность дисперсионной среды;
- г) плотность дисперсной фазы.

6. Коллоидным растворам наиболее характерно оптическое свойство:

- а) отражение; в) дифракция;
- б) поглощение; г) рассеивание.

7. Основу (агрегат) коллоидной частицы (мицеллы) составляют микрокристаллы:

- а) трудно растворимого электролита;
- б) хорошо растворимого электролита,
- а на поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита, взятого:
- в) в избытке; г) в недостатке.

8. Золь карбоната кальция получен путем смешивания равных объемов растворов нитрата кальция и карбоната калия. Укажите, какой заряд имеют гранулы золя, если концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ выше концентрации K_2CO_3 :

- а) положительный; б) отрицательный; в) нейтральный.

9. Золь карбоната бария получен взаимодействием избытка раствора хлорида бария с раствором карбоната аммония. Для мицеллы полученного золя:

А) агрегат состоит из микрокристаллов:

- а) BaCl_2 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; в) NH_4Cl ; г) BaCO_3 ;

Б) потенциалопределяющими ионами являются:

- а) CO_3^{2-} ; б) Cl^- ; в) Ba^{2+} ; г) NH_4^+ ;

В) схема ядра имеет вид:

- а) $[m\text{BaCO}_3] \cdot n \text{CO}_3^{2-}$; в) $[m\text{BaCO}_3] \cdot 2n \text{NH}_4^+$;
- б) $[m\text{BaCO}_3] \cdot 2n \text{Cl}^-$; г) $[m\text{BaCO}_3] \cdot n \text{Ba}^{2+}$;

Г) противоионами являются ионы:

- а) Ba^{2+} ; б) Cl^- ; в) CO_3^{2-} ; г) NH_4^+ ;

Д) схема адсорбционного слоя:

- а) $n \text{Ba}^{2+}$; в) $n \text{Ba}^{2+} \cdot (2n-x) \text{Cl}^-$; д) $\text{CO}_3^{2-} n \cdot (2n-x)$;
- б) $2n \text{Cl}^-$; г) $2n \text{Cl}^- \cdot (n-x) \text{Ba}^{2+}$; е) $n \text{CO}_3^{2-}$;

Е) схема гранулы имеет вид:

- а) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot n \text{Ba}^{2+} \cdot (2n-x) \text{Cl}^-\}^{x+}$;
- б) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot 2n \text{Cl}^- \cdot (n-x) \text{Ba}^{2+}\}^{2x-}$;
- в) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot n \text{Ba}^{2+} \cdot (2n-x) \text{Cl}^-\}^{x-}$;
- г) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot n \text{CO}_3^{2-} \cdot (2n-x) \text{NH}_4^+\}^{x-}$;

Ж) заряд гранулы:

- а) положительный; в) нейтральный;
- б) отрицательный;

З) диффузный слой состоит из ионов:

- а) Ba^{2+} ; б) NH_4^+ ; в) Cl^- ; г) CO_3^{2-} ;

И) схема мицеллы:

- а) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot 2n\text{Cl}^- \cdot (n-x)\text{Ba}^{2+}\}^{2x-} \cdot x\text{Ba}^{2+}$;
б) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot n\text{CO}_3^{2-} \cdot (2n-x)\text{NH}_4^+\}^{x-} \cdot x\text{NH}_4^+$;
в) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot (2n-x)\text{Cl}^-\}^{x-} \cdot x\text{Cl}^-$;
г) $\{[m\text{BaCO}_3] \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot (2n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$.

10. При смешивании равных объемов растворов нитрата серебра и хлорида натрия образовался золь хлорида серебра, гранулы которого заряжены положительно. Концентрация исходных электролитов:

- а) больше в растворе AgNO_3 ; в) меньше в растворе NaCl ;
б) больше в растворе NaCl ; г) одинаковая.

11. Для получения устойчивых коллоидных растворов (золей) необходимы следующие условия:

- а) размеры частиц дисперсной фазы – 1–100 нм;
б) хорошая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
в) плохая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
г) наличие стабилизатора (небольшой избыток электролита).

12. Укажите дисперсионные методы получения коллоидных растворов:

- а) метод замены растворителя; в) химическое окисление;
б) пептизация; г) механическое дробление.

13. Укажите, какой ион выступает в качестве пептизатора при добавлении к свежееосажденному осадку гидроксида алюминия небольшого количества азотной кислоты:

- а) AlO^+ ; б) OH^- ; в) H^+ ; г) NO_3^- .

14. На каких из нижеуказанных свойствах основаны методы очистки коллоидных растворов:

- а) размеры частиц дисперсной фазы больше размеров частиц примесей;
б) концентрация частиц дисперсной фазы больше концентрации частиц примесей;
в) диффузия частиц дисперсной фазы через мембрану;
г) диффузия частиц примесей через мембрану.

15. Величина электротермодинамического потенциала частиц золя определяется:

- а) количеством потенциалопределяющих ионов в адсорбционном слое;
- б) количеством противоионов только в диффузном слое;
- в) количеством противоионов только в адсорбционном слое;
- г) общим количеством противоионов в адсорбционном и диффузном слоях.

16. Электрокинетический потенциал частиц коллоидного раствора возникает:

- а) между потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя и всеми противоионами;
- б) между ионами адсорбционного слоя и противоионами диффузного слоя;
- в) между агрегатом и потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя;
- г) между гранулой и диффузным слоем.

17. Укажите верные утверждения:

- а) величина заряда гранулы может меняться, так как противоионы диффузного слоя могут переходить в адсорбционный слой и наоборот;
- б) чем больше противоионов в диффузном слое, тем больше величина заряда гранулы;
- в) электроосмос – это движение молекул дисперсионной среды относительно дисперсной фазы в электрическом поле;
- г) потенциал протекания возникает при проталкивании под давлением золя через капилляр.

18. Скорость электрофореза частиц коллоидного раствора увеличивается:

- а) с увеличением величины дзета-потенциала;
- б) с уменьшением величины дзета-потенциала;
- в) с уменьшением вязкости дисперсионной среды;
- г) с увеличением напряженности электрического поля.

19. При сливании равных объемов 0,008 М раствора AgNO_3 и 0,0096 М раствора NaCl образовался золь хлорида серебра, схема строения мицеллы которого имеет вид:

- а) $\{[m\text{AgCl}] \cdot n\text{Cl}^- \cdot (n-x) \cdot \text{Na}^+\}^{x-} \cdot x\text{Na}^+$;
- б) $\{[m\text{AgCl}] \cdot n\text{Na}^+ \cdot (n-x) \cdot \text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$;
- в) $\{[m\text{AgCl}] \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x) \cdot \text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$,

а при электрофорезе гранулы вышеуказанного золя:

- г) перемещаются к катоду;
- д) перемещаются к аноду;
- е) остаются неподвижными.

20. Укажите верные утверждения:

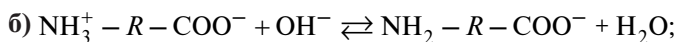
а) в водных растворах аминокислоты находятся в виде биполярных ионов;

б) суммарный заряд аминокислоты в растворе зависит от соотношения числа amino- и карбоксильных групп в молекуле и от pH среды;

в) разделение аминокислот, белков методом электрофореза основано на их способности принимать определенный знак заряда в зависимости от pH среды;

г) в электрическом поле при pH среды, равном ИЭТ, белок перемещается к катоду.

21. В щелочной среде аминокислота участвует в превращении:



и при этом суммарный заряд вышеуказанной аминокислоты:

- г) отрицательный; д) положительный; е) отсутствует.

22. Для диаминомонокарбоновой аминокислоты значение ИЭТ соответствует:

- а) слабокислой среде;
- б) нейтральной среде;
- в) слабощелочной среде.

23. При разделении белков (α -глобулин с ИЭТ=4,8, альбумин с ИЭТ=4,64, γ -глобулин с ИЭТ=6,4) методом электрофореза использовали буферный раствор с pH=4,9. Укажите белки, которые двигались к аноду:

а) α -глобулин; **б)** альбумин; **в)** γ -глобулин;
укажите, у какого из вышеуказанных белков в этой среде скорость электрофореза будет больше:

- г) α -глобулин; д) альбумин; е) γ -глобулин.

24. Желатин с ИЭТ, равной 4,7, помещен в раствор, в котором концентрация H^+ -ионов в 100 раз больше, чем в воде. При электрофорезе в этом растворе молекулы желатина будут перемещаться:

- а)** к катоду; **б)** к аноду; **в)** не будут перемещаться.

25. Кинетическая устойчивость коллоидных растворов уменьшается:

- а)** с уменьшением температуры;
б) увеличением вязкости дисперсионной среды;
в) увеличением температуры;
г) с уменьшением степени дисперсности частиц дисперсной фазы.

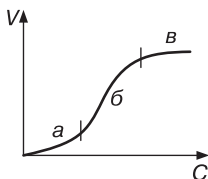
26. Укажите факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем:

- а)** наличие ионной оболочки частиц;
б) наличие у частиц диффузного слоя;
в) наличие сольватной (гидратной) оболочки частиц;
г) степень дисперсности частиц дисперсной фазы.

27. Механизм коагуляции коллоидных растворов электролитами связан:

- а)** со сжатием ионной оболочки частиц дисперсной фазы;
б) с увеличением толщины диффузного слоя частиц;
в) уменьшением величины дзета-потенциала частиц;
г) увеличением величины заряда частиц.

28. Укажите, какие участки кривой кинетики коагуляции коллоидного раствора электролитом соответствуют явной коагуляции:



29. Укажите, какой электролит следует взять в избытке при сливании растворов $Ba(NO_3)_2$ и Na_2SO_4 , чтобы получить золь сульфата бария с положительно заряженными гранулами:

- а)** $Ba(NO_3)_2$; **б)** Na_2SO_4 ;

коагуляцию вышеуказанного золя можно вызвать ионами:
в) Cl^- ; г) Al^{3+} .

30. Чтобы вызвать коагуляцию, к 5 мл золя гидроксида железа (III) потребовалось добавить 1 мл 0,005 М раствора сульфата калия. Порог коагуляции данного электролита по отношению к золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равен:

- а) 0,001 ммоль/л; в) 1,0 моль/л;
б) 0,001 моль/л; г) 1,0 ммоль/л.

31. Укажите, какой из электролитов будет иметь наименьший порог коагуляции по отношению к золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с положительно заряженными гранулами:

- а) KNO_3 ; б) MgSO_4 ; в) AlCl_3 ; г) K_3PO_4 .

32. Укажите, какой знак заряда имеют гранулы золя, полученного путем смешивания растворов CuSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, если пороги коагуляции этого золя электролитами KCl , MgCl_2 , AlCl_3 соответственно равны 50, 0,72, 0,093 ммоль/л:

- а) положительный; б) отрицательный.

33. Рассчитайте защитное действие желатина по отношению к золю гидроксида алюминия ($\gamma_{\text{ж}}/\gamma$), если на титрование 10 мл золя без желатина до появления мути ушло 2,3 мл 0,01 М раствора K_2SO_4 , а с желатином – 5,0 мл этого же раствора:

- а) 0,005; б) 0,0023; в) 2,17; г) 0,46.

34. Повысить устойчивость гидрозоль можно добавлением к нему:

- а) глюкозы; в) декстрина;
б) белка; г) нитрата кальция.

ЗАДАЧИ

1. При взаимодействии растворов AlCl_3 и NaOH получен золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ с положительно заряженными гранулами. Определите, какой электролит взят в избытке при его получении, и запишите схему строения мицеллы золя.

2. Свежеосажденный осадок гидроксида железа (III) обработали небольшим количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образовался

золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа (III), учитывая, что в электрическом поле частицы золя перемещаются к катоду. Каким методом получен данный золь?

3. Золь сульфида железа (II) получен смешиванием равных объемов растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и FeCl_2 . В электрическом поле гранулы перемещались к катоду. Одинакова ли концентрация исходных растворов электролитов? Напишите схему строения мицеллы и назовите ее составные части.

4. Альбумин яйца (изоэлектрическая точка – 4,8) помещен в раствор, в котором концентрация OH^- -ионов в 100 раз меньше, чем в воде. Как заряжен альбумин в растворе? К какому электроду – катоду или аноду – будет двигаться белок в электрическом поле?

5. Изоэлектрические точки α -, β - и γ -глобулинов крови равны соответственно 4,8; 5,2 и 6,4. Какой заряд имеют эти белки в крови здорового человека? У какого из глобулинов величина заряда больше? Ответ поясните.

6. В растворе содержатся два белка, изоэлектрические точки которых 4,7 и 8,8. К какому электроду будут перемещаться они при электрофорезе в буферном растворе с $\text{pH} = 7,9$. Какой из указанных белков в этой среде (при прочих равных условиях) будет перемещаться быстрее к соответствующему электроду и почему?

7. При взаимодействии растворов AgNO_3 и K_2CrO_4 получен золь Ag_2CrO_4 с отрицательно заряженными гранулами. Определите, какой электролит взят в избытке при его получении, и запишите схему строения мицеллы этого золя. Расположите в ряд по увеличению пороги коагуляции электролитов MgSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по отношению к этому золю.

8. Пороги коагуляции для электролитов KCl , MgCl_2 , AlCl_3 по отношению к некоторому золю соответственно равны 50, 0,72; 0,093 ммоль/л. Какие ионы указанных солей – катионы или анионы – вызывают коагуляцию данного золя? Какой знак заряда имеют гранулы золя?

9. В три колбы налито по 100 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Чтобы вызвать явную коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 10,5 мл 1 М раствора KCl , во вторую – 62,5 мл 0,01 М раствора Na_2SO_4 , в третью – 37,0 мл 0,001 М Na_3PO_4 .

Вычислите пороги коагуляции для данных электролитов по отношению к золю гидроксида железа (III) и определите знак заряда частиц золя.

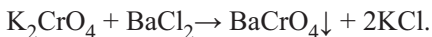
10. Вычислите скорость и электрофоретическую подвижность частиц коллоидной платины, если дзета-потенциал частиц равен 60 мВ, разность потенциалов между электродами – 240 В, расстояние между электродами – 20 см, вязкость – $1 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, диэлектрическая постоянная – 81. Форма частиц золя цилиндрическая.

Примеры решения задач

Задача 1. Золь хромата серебра получен путем смешивания равных объемов 0,005М раствора K_2CrO_4 и 0,012М раствора BaCl_2 . Напишите схему строения мицеллы золя и укажите знак заряда ее гранул.

Решение

Уравнение реакции, лежащей в основе получения золя:



Так как $C(\text{BaCl}_2) > C(\text{K}_2\text{CrO}_4)$, то при равных объемах растворов количество BaCl_2 больше количества K_2CrO_4 ($0,012 \cdot V > 0,005 \cdot V$). Следовательно, в избытке находится BaCl_2 .

Агрегат мицеллы золя образуют микрокристаллы плохо растворимого BaCrO_4 . По правилу Панета – Фаянса на поверхности агрегата будут адсорбироваться потенциалопределяющие ионы, родственные веществу агрегата и находящиеся в растворе в избытке. В нашем случае – это $n\text{Ba}^{2+}$.

Противоионы, также находящиеся в избытке $2n\text{Cl}^-$, которые распределяются следующим образом: $(2n-x)\text{Cl}^-$, будут находиться в адсорбционном слое, а остальные $x\text{Cl}^-$ – в диффузном.

Схема строения мицеллы золя следующая:

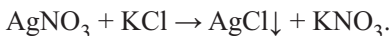


Гранула мицеллы, заключенная в фигурные скобки, имеет положительный заряд, т.е. знак заряда потенциалопределяющих ионов Ba^{2+} .

Задача 2. Гранулы золя хлорида серебра, полученного путем смешивания растворов AgNO_3 и KCl , имеют отрицательный заряд. Какой из данных электролитов взят в избытке? Напишите формулу мицеллы.

Решение

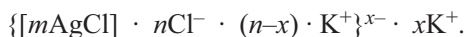
Золь получен по следующему уравнению реакции:



Из уравнения следует, что агрегатом является малорастворимый хлорид серебра AgCl .

Так как гранула имеет отрицательный заряд, то потенциал-определяющими ионами, по правилу Панета – Фаянса, будут отрицательные ионы, входящие в состав агрегата, т.е. Cl^- -ионы. Следовательно, в избытке взят раствор KCl , содержащий эти ионы.

Формула мицеллы:



Задача 3. Заряд частиц золя гидроксида железа (III) положительный. Какой из электролитов – KCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , AlCl_3 – будет иметь наименьший порог коагуляции по отношению к данному золю?

Решение

Так как частицы имеют положительный заряд, то в соответствии с правилом Шульце – Гарди коагуляцию золя будут вызывать ионы, имеющие противоположный знак заряда, т.е. анионы электролитов (Cl^- или SO_4^{2-}). И чем выше величина заряда иона-коагулятора, тем сильнее коагулирующее действие электролита, а порог коагуляции меньше. Следовательно, наименьший порог коагуляции будет у $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, так как заряд сульфат-иона выше заряда хлорид-иона.

Задача 4. Электролиты KCl , K_2SO_4 , K_3PO_4 по отношению к золю гидроксида железа (III) имеют следующие пороги коагуляции: 7,1; 0,099; 0,01 ммоль/л. Какой знак заряда имеют частицы золя?

Решение

По условию задачи пороги коагуляции электролитов KCl , K_2SO_4 , K_3PO_4 относятся следующим образом: $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 7,1 : 0,099 : 0,01 = 740 : 10 : 1$.

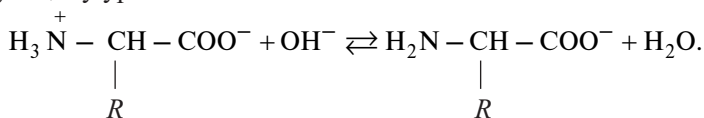
Это соотношение близко к теоретическому отношению порогов коагуляции (730:11:1). Следовательно, коагуляцию вызывают ионы одного знака, но разной величины заряда. В нашем случае – Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Поскольку коагуляцию вызывают анионы, то знак заряда частиц золя положительный.

Задача 5. Пепсин желудочного сока (ИЭТ = 2,0) помещен в буферный раствор, в котором концентрация H^+ -ионов в 1000 раз больше, чем в чистой воде. К какому электроду будет перемещаться белок при электрофорезе в этом растворе?

Решение

Концентрация H^+ -ионов в воде равна 10^{-7} моль/л. Следовательно, в данном растворе $[\text{H}^+] = 10^{-7} \cdot 1000 = 10^{-4}$ моль/л. Отсюда pH среды $= -\lg 10^{-4} = 4$.

Поскольку pH среды больше ИЭТ ($4 > 2$), молекула белка в данной среде приобретает отрицательный заряд согласно следующему уравнению:



Белок, имея отрицательный заряд, в электрическом поле будет перемещаться к аноду.

ГЛАВА 31. ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Грубодисперсными системами называются дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы 10^{-6} – 10^{-4} м. В зависимости от агрегатного состояния фазы и среды их классифицируют на *суспензии* (тв/ж), *эмульсии* (ж/ж), *аэрозоли* (тв/г, ж/г) и др.

Частицы дисперсной фазы в грубодисперсных системах имеют большой размер (они видны даже в микроскопе), поэтому данные системы резко отличаются по молекулярно-кинетическим и оптическим свойствам от коллоидных растворов. Уменьшение степени дисперсности частиц приводит к резкому уменьшению интенсивности броуновского движения и, следовательно, значительному уменьшению скорости диффузии, а также увеличению скорости седиментации. В некоторых системах, например суспензиях, броуновское движение, диффузия и осмос практически не наблюдаются, зато им характерна седиментация. При прохождении света через эти системы возникает не опалесценция, а только мутность, поскольку световые лучи в основном преломляются и отражаются, а не рассеиваются.

31.1. Суспензии

Суспензии – это грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, в которых размеры частиц дисперсной фазы больше, чем в коллоидных системах, т.е. в пределах 10^{-6} – 10^{-4} м. Системы с размерами частиц больше 10^{-4} м называют *взвесьми*, например взвесь глины в воде.

Примерами суспензий являются: почва (при достаточном содержании в ней влаги), растворы цемента, извести, металлов, пигментов в органических жидкостях (краски). В фармакологии часто лекарственные препараты выпускают в виде суспензий или паст (высококонцентрированные суспензии).

Методы получения и стабилизации суспензий в основном не отличаются от методов получения коллоидных растворов.

Седиментационная устойчивость суспензий обычно очень мала вследствие крупных размеров частиц дисперсной фазы. Твердые частицы могут находиться во взвешенном состоянии и продолжительное время, не оседая под действием силы тяжести, при условии, что плотность дисперсионной среды выше ее вязкости или значительно больше плотности дисперсной фазы. Помимо седиментации суспензиям характерна флотация – всплывание твердых частиц. Это происходит в том случае, если в водных растворах поверхность частиц покрыта гидрофобным слоем ПАВ.

Агрегативная устойчивость суспензий очень близка по свойствам к агрегативной устойчивости зольей. Основными факторами ее устойчивости являются наличие у частиц ионной оболочки (ДЭС) и диффузного слоя, а также сольватной оболочки противоионов диффузного слоя, что достигается присутствием в системе стабилизатора. Повысить устойчивость суспензии возможно также добавлением ВМС.

Повышение концентрации частиц дисперсной фазы до предельно возможной величины в агрегативно устойчивых суспензиях приводит к образованию высококонцентрированных суспензий, называемых *пастами*.

Как и исходные суспензии, пасты агрегативно устойчивы в присутствии достаточного количества сильных стабилизаторов, когда частицы в них хорошо сольватированы и разделены тонкими пленками жидкости, являющейся дисперсионной средой. Поскольку в пастах дисперсионная среда практически полностью связана в сольватные (гидратные) оболочки, то отсутствие свободной жидкости придает таким системам высокую вязкость и некоторую механическую прочность.

Коагуляцию суспензий, как и зелей, можно вызвать различными способами: фильтрованием, центрифугированием, флоатацией, добавлением электролита, изменением pH среды или взаимной коагуляцией, что используется при очистке воды.

31.2. Эмульсии

Эмульсии – это грубодисперсные системы, в которых дисперсной фазой и дисперсионной средой являются две несмешивающиеся (т.е. разные по полярности) или смешивающиеся ограниченно жидкости. При этом одна из жидкостей (фаза) распределена в другой (среда) в виде мельчайших капель размером от 10^{-7} м до видимых глазом. Одна из этих жидкостей полярна и называется *водой*, а другая – неполярна (или малополярна) и называется *маслом*. Полярной жидкостью обычно является вода.

В зависимости от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии классифицируют на два типа:

- *прямые (I рода)* эмульсии, имеющие неполярную дисперсную фазу (масло) и полярную дисперсионную среду (вода), которые обозначают М/В;
- *обратные (II рода)* эмульсии, имеющие полярную дисперсную фазу и неполярную дисперсионную среду, которые обозначают В/М.

Тип полученной эмульсии (т.е. то, какая жидкость будет дисперсной фазой) определяется не количеством жидкости в растворе, а в первую очередь природой стабилизатора (эмульгатора). Таким образом, можно получить эмульсию, где дисперсная фаза будет составлять до 99 % объема. Это является отличительной особенностью эмульсий.

В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы эмульсии делят:

- на *разбавленные* (содержание фазы не более 0,1 % от объема эмульсии);
- *концентрированные* (содержание фазы от 0,1 % до 74 % объема);
- *высококонцентрированные* (содержание фазы более 74 % объема).

Граница между двумя последними видами эмульсий определяется тем, что частицы сохраняют сферическую форму вплоть до объемной доли 74 %, что соответствует плотнейшей упаковке. Дальнейшее увеличение концентрации капель

связано с деформацией частиц дисперсной фазы, приводящей к появлению новых свойств. В таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек жидкости между деформированными каплями.

При концентрации свыше 90 % эмульсии приобретают свойства гелей, поэтому их называют *желатинизированными*. Они не обладают текучестью и не способны к седиментации. Эмульсии, в которых достигнута максимально возможная концентрация, называются *предельно-концентрированными*.

От концентрации дисперсной фазы зависят основные свойства эмульсий (например, устойчивость) и методы их стабилизации.

Методы получения эмульсий. Эмульсии получают методами диспергирования или конденсации. Тип полученной эмульсии зависит, как отмечалось выше, в основном от природы эмульгатора, а также от порядка смешения жидкостей, техники эмульгирования и способа введения эмульгатора.

На практике чаще используют механическое диспергирование двух жидкостей в присутствии эмульгатора путем встряхивания, перемешивания, воздействия вибрации или ультразвука, а также выдавливания дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Эмульгирование проводят в коллоидных мельницах, а также в специальных установках – эмульгаторах и роторно-пульсационных аппаратах.

Полученные перечисленными методами эмульсии, а также некоторые природные эмульсии (например, молоко), ввиду довольно крупных капель дисперсной фазы и их полидисперсности, отличаются седиментационной неустойчивостью. Их хранение и использование затруднительно, так как они расслаиваются. Вторичное уменьшение размеров капель, сопровождающееся выравниванием их размеров, называется *гомогенизацией*. В результате образуются устойчивые высокодисперсные эмульсии с размерами частиц дисперсной фазы порядка 10^{-7} м. Гомогенизированное молоко может храниться, не расслаиваясь, в течение нескольких месяцев.

Высокой устойчивостью отличаются эмульсии, полученные с помощью ультразвука. Но этот метод применим не всегда, так как ультразвуковые колебания способны изменить природу эмульгатора, что особенно нежелательно при работе с биологическими объектами.

Когда межфазное поверхностное натяжение на границе фаз «вода – масло» снижено изменением температуры или введением эмульгатора до очень малой величины, происходит самопроизвольное эмульгирование – образование эмульсии без внешнего перемешивания. Например, некоторые масла могут самопроизвольно эмульгироваться в воде при наличии 10–40 % натриевых мыл. При этом получаются очень высокодисперсные системы, отличающиеся своей термодинамической устойчивостью от обычных эмульсий, агрегативная устойчивость которых временна.

Самопроизвольное эмульгирование играет существенную роль в процессах переваривания и усвоения пищи организмом. Например, при попадании жира в кишечник вначале происходит самодиспергирование жира под действием содержащихся в желчи холевых кислот (ПАВ), а затем полученная высокодисперсная система всасывается организмом.

Условия получения устойчивых эмульсий сходны с условиями получения золей:

1) обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или слаборастворимы друг в друге, т.е. разнородны;

2) в системе должен присутствовать стабилизатор, который применительно к эмульсиям называется *эмульгатором*;

3) дисперсность системы: чем меньше размеры капель (высокодисперсные эмульсии), тем устойчивее эмульсии.

Устойчивость эмульсий. Так как эмульсии являются гетерогенными системами с большой удельной поверхностью раздела фаз, то они термодинамически неустойчивы.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость эмульсий определяется их дисперсностью, различием плотностей жидкостей и вязкостью среды. Эмульсии тем устойчивее, чем меньше размер частиц, чем ближе плотности жидкостей, образующих эмульсию, и чем выше вязкость дисперсионной среды.

Агрегативная неустойчивость (коагуляция) эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капель с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капель друг с другом. Если агрегаты капель не сливаются и при определенных условиях снова расходятся, то такой процесс называется *флокуляцией*.

Агрегативная устойчивость в первую очередь зависит от концентрации частиц дисперсной фазы. Чем меньше число ка-

пель в единице объема эмульсии, тем меньше частота их столкновений и тем устойчивее эмульсия. Разбавленные эмульсии могут существовать длительное время, поскольку при малой концентрации частиц вероятность их столкновения мала. Для концентрированных эмульсий требуется эмульгатор.

Эмульгаторы. Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. При эмульгировании всегда одновременно образуются два типа эмульсии – М/В и В/М, и только вследствие большей устойчивости «выживает» та эмульсия, которая соответствует природе примененного эмульгатора.

Эмульгаторы делятся на низкомолекулярные ПАВ, высокомолекулярные ПАВ и порошки. По средству с дисперсионной средой их классифицируют на гидрофильные и гидрофобные. Некоторые примеры различных типов эмульгаторов приведены в табл. 31.1.

Таблица 31.1. Классификация эмульгаторов

Тип эмульгатора	Гидрофильные эмульгаторы для эмульсий типа М/В	Гидрофобные эмульгаторы для эмульсий типа В/М
Порошки	CaCO_3 , CaSO_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 , глина и др.	HgI_2 , PbO , сажа, графит и др.
Высокомолекулярные ПАВ	Желатин, казеин, альбумин, декстрины, лецитин, желчные кислоты и др.	Смолы, каучук, холестерин и др.
Низкомолекулярные ПАВ	Мыла щелочных металлов: $R - \text{COOMe}$	Мыла щелочноземельных металлов: $(R - \text{COO})_2\text{Me}$

Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов различен, но есть общие закономерности, которые характеризуются правилом Банкфорта: *«Гидрофильные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в воде, чем в масле, или порошки, смачиваемые водой) стабилизируют прямые эмульсии (М/В), а гидрофобные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в неполярной жидкости, или порошки, смачиваемые этой жидкостью) способствуют образованию обратных эмульсий (В/М)»*. Другими словами, дисперсионной средой эмульсии будет жидкость, с которой у эмульгатора большее сродство.

По одной из современных теорий, молекулы ПАВ, взаимодействуя полярными группами с водой, а углеводородными цепями с маслом, образуют по обе стороны от поверхности раздела фаз соответственно гидратный и сольватный слои. Образовавшаяся сольватная или гидратная оболочка не дает капле слиться с другими каплями эмульсии. Соотношение между размерами толщины этих слоев определяет тип эмульгатора, а следовательно, и тип эмульсии. Если гидратная оболочка толще сольватной (т.е. преобладают гидрофильные свойства), то эмульгатор имеет сродство с водной дисперсионной средой и стабилизирует прямую эмульсию. Если толще сольватная оболочка, то стабилизируется обратная эмульсия, поскольку у эмульгатора большее сродство с неполярной дисперсионной средой.

Низкомолекулярные ПАВ с длиной цепи от 12 до 18 атомов углерода проявляют наиболее выраженное эмульгирующее действие. Например, мыла щелочных металлов ($R - COONa$) стабилизируют прямые эмульсии (рис. 31.1, *а*) и не могут образовывать устойчивые обратные эмульсии, а мыла щелочно-земельных металлов ($((R - COO)_2Ca)$) формируют устойчивые обратные эмульсии (рис. 31.1, *б*) и не стабилизируют прямые эмульсии.

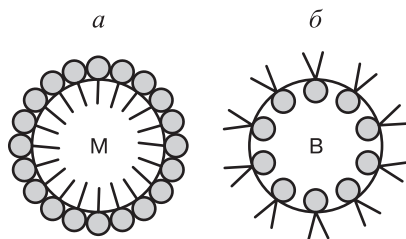


Рис. 31.1. Типы эмульсий:

а – М/В (стабилизируется гидрофильным эмульгатором); *б* – В/М (стабилизируется гидрофобным эмульгатором)

Общий механизм действия эмульгаторов сводится к следующему. ПАВ, адсорбируясь на поверхности капель, ориентируются гидрофильной «головкой» к полярной фазе, а гидрофобным «хвостом» – к неполярной. Наблюдается снижение поверхностного натяжения капель, которые легко дробятся при столкновениях друг с другом. Почему же тогда мыла щелочных металлов стабилизируют именно прямые, а мыла щелочно-земельных металлов – именно обратные эмульсии? По-

пытаемся дать ответ на этот вопрос. Для объяснения примем во внимание площади поперечного сечения гидрофильной (S_1) и гидрофобной (S_2) частей молекулы. По соотношению S_1 и S_2 все ПАВ можно разделить на три типа (рис. 31.2):

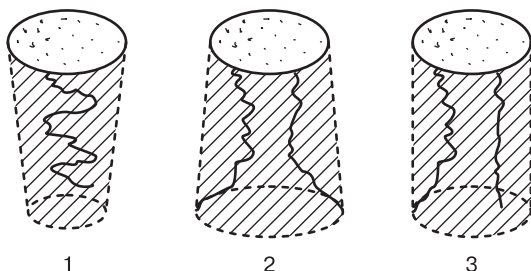


Рис. 31.2. Типы эмульгаторов

1. ПАВ, по строению подобные *усеченным конусам*, у которых гидрофобная часть оказывается более узкой ($S_1 > S_2$). К ним относятся ПАВ с одним углеводородным «хвостом», например стеарат и олеат натрия.

2. ПАВ, по строению подобные тоже *усеченным конусам*, но у которых более узкой оказывается гидрофильная часть ($S_1 < S_2$). Например, это ПАВ с двумя углеводородными «хвостами», если оба они – *непредельные*. В данном случае поперечный размер значительно увеличивается вследствие того, что в месте двойной связи углеводородная цепь делает сильный изгиб (примерно на 50°). К этому типу ПАВ подходит олеат магния, но не стеарат магния.

3. ПАВ третьего типа по строению подобны цилиндрам, т.е. у них $S_1 \approx S_2$. Эти ПАВ, как правило, тоже имеют два углеводородных «хвоста», но один из них – *предельный*, а другой – *непредельный*. Достигается примерное равенство между S_1 и S_2 . К этому типу ПАВ относится большинство фосфолипидов, образующих биомембраны.

Таким образом, можно сформулировать общее правило: *эмульгатором стабилизируется эмульсия такого типа, при котором более узкая часть эмульгатора погружена в дисперсную частицу, а более широкая – обращена к дисперсионной среде.*

Согласно этому правилу, каждая из двух частей молекул ПАВ (гидрофильная и гидрофобная) в максимальной степени взаимодействует с соответствующей жидкостью (полярной

или неполярной), так как в данном случае достигается наилучшая «упаковка» усеченных конусов. Поэтому ПАВ первого типа стабилизирует *прямые* эмульсии, где более узкая гидрофобная часть ПАВ погружена в каплю масла (см. рис. 31.1, *а*). В присутствии ПАВ второго типа образуются *обратные* эмульсии, когда более узкая гидрофильная часть ПАВ погружена в каплю воды (см. рис. 31.1, *б*).

ПАВ третьего типа – не очень хорошие эмульгаторы, но зато они образуют *бислой*, который является основой *биомембран* (см. рис. 28.9).

Механизм стабилизации высокомолекулярными ПАВ аналогичен. Но они являются менее устойчивыми эмульгаторами, чем низкомолекулярные ПАВ.

В зависимости от типа полярной группы (ионогенные или неионогенные) капли эмульсии могут приобретать еще и заряд, что дополнительно стабилизирует ее.

Эмульгирующая способность порошков значительно меньше, чем у ПАВ. Механизм стабилизации эмульсии порошками заключается в образовании на поверхности капли структурно-механического барьера из частиц высокодисперсного порошка, который ограждает капли от сливания. Образуя вокруг капли сплошной слой, частицы порошка располагаются так, чтобы большая часть их находилась в дисперсионной среде. Следовательно, частицы порошка должны лучше смачиваться дисперсионной средой, чем дисперсной фазой, но не намного, иначе сплошная пленка порошка не образуется. Примерами гидрофильных порошков, стабилизирующих прямые эмульсии, являются мел (CaCO_3), глина, гипс, некоторые металлы, хорошо смачиваемые водой. Гидрофобные сажа, графит и многие металлы, лучше смачиваемые малополярной жидкостью, стабилизируют обратные эмульсии.

Разрушение эмульсии можно вызвать повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористый материал и другими физическими методами. Разрушить эмульсию можно и химическим способом, например добавлением к ней электролита или ПАВ. При этом ПАВ должно быть более поверхностно-активно, чем эмульгатор, и не должно образовывать структурные слои, т.е. сольватные оболочки.

Методы определения типа эмульсий. Тип эмульсий устанавливают на основании различий физико-химических свойств полярной и неполярной жидкостей. Например, *кон-*

дуктометрический метод основывается на различной электропроводимости полярной и неполярной жидкостей. Более высокие значения электрической проводимости свидетельствуют о том, что непрерывной жидкостью, т.е. дисперсионной средой, является вода, а тип эмульсии – М/В и, наоборот, для эмульсии типа В/М характерны низкие значения электропроводности, так как дисперсионной средой в этом случае является малополярная органическая жидкость. Данный метод чаще применяется для эмульсий, взятых в малом количестве.

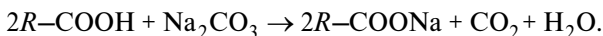
Тип эмульсий можно определить по различной смачиваемости твердой поверхности жидкостью. Эмульсия типа М/В хорошо смачивает гидрофильную (полярную) поверхность, а эмульсия типа В/М – гидрофобную. Примером может служить смачивание фильтровальной бумаги: если нанесенная на нее капля эмульсии быстро распространяется по поверхности, оставляя небольшую каплю в центре, то дисперсионной средой является вода, а тип эмульсии – М/В. Если эмульсия бумагой не впитывается, то эмульсия – В/М.

В основе *метода разбавления* (смешивания) лежит способность эмульсии легко разбавляться, т.е. смешиваться с жидкостью, которая является ее дисперсионной средой. Обычно определение проводят с двумя каплями эмульсии, сравнивая их способность слиться с каплей воды и каплей масла. Если капля эмульсии сливается с каплей воды, но не сливается с каплей масла, то тип эмульсии будет М/В, и наоборот – В/М, если капля эмульсии сливается с каплей масла. Недостаток метода: возможность перехода дисперсной фазы в дисперсионную среду (см. ниже «Обращение фаз эмульсий»).

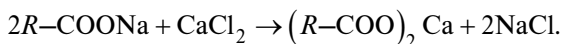
Метод окрашивания основан на различной растворимости красителей в жидкостях. Водорастворимые (гидрофильные) красители, например метиленовый синий, окрашивают воду, а маслорастворимые (гидрофобные) красители окрашивают масло, например краситель красного цвета судан (III). Вышеупомянутые два красителя аккуратно перемешивают с эмульсией, и каплю полученной смеси помещают под микроскоп. Если капли дисперсной фазы будут окрашены в красный цвет, а фон (дисперсионная среда) – в синий, то это эмульсия первого рода (М/В). И если фон окрашен в красный цвет, а капли – в синий, то это эмульсия второго рода (В/М).

Обращение фаз эмульсии. Это переход эмульсии прямого типа в эмульсию обратного типа и наоборот. Данное свойство характерно только для эмульсий. Практически это явление

можно вызвать разными способами: изменением температуры или концентрации эмульсии, добавлением эмульгатора другого типа и т.д. Но наиболее эффективен метод изменения природы эмульгатора путем химического воздействия на него. Например, если при получении эмульсии из воды и жира добавить раствор соли щелочного металла, то образуется эмульгатор, стабилизирующий прямую эмульсию (М/В):



При добавлении в полученную эмульсию раствора соли щелочно-земельного металла, гидрофильный эмульгатор превращается в гидрофобный:



При этом прямая эмульсия переходит в обратную эмульсию (рис. 31.3).

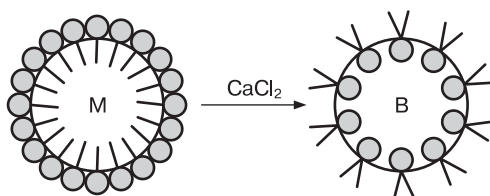


Рис. 31.3. Изменение типа эмульсии (обращение фаз)

Значение эмульсий. Примерами природных эмульсий являются нефть, млечный сок каучуконосных растений, лимфа, а также яичный желток, молоко и продукты его переработки (майонез, сметана, сливки, сливочное масло, маргарин). К эмульсиям относятся и продукты производства, например лакокрасочные эмульсии, распыляемые смеси для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве, кремы и мази в парфюмерии, лекарственные препараты.

Эмульсии имеют большое значение в жизни человека. Жиры, к примеру, являются необходимой составной частью питания, но они нерастворимы в водной среде, составляющей основу жизнедеятельности организма. Поэтому организм хорошо усваивает эмульгированные жиры, например молоко, сливки, сметану и т.д. Другие потребляемые с пищей жиры (растительное масло, животный жир) усваиваются только после перевода их в эмульгированное состояние, вначале в же-

лудке, а затем в двенадцатиперстной кишке. В двенадцатиперстную кишку также поступает желчь, которая содержит холевые кислоты, являющиеся хорошими эмульгаторами (ПАВ). Под действием этих кислот жиры самопроизвольно эмульгируют, причем перистальтические движения кишечника оказывают диспергирующее действие. Получающаяся в результате прямая высокодисперсная эмульсия легко всасывается через стенки тонких кишок и поступает в лимфу и кровь.

Многие лекарства для лучшей их усвояемости готовят в виде эмульсий. При этом внутрь, как правило, применяют прямые эмульсии М/В, поскольку во всех биологических жидкостях дисперсионной средой является вода. Для наружного применения (втирания, мази) используют обратные эмульсии В/М, так как кожа гидрофобна и непроницаема для воды и растворимых в ней препаратов.

31.3. Аэрозоли

Аэрозолями называются дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. По агрегатному состоянию фаз и размерам частиц их классифицируют на *туманы* (ж/г) – размеры капель дисперсной фазы $10^{-7} - 10^{-5}$ м; *дымы* (тв/г) – размеры частиц $10^{-9} - 10^{-5}$ м; *пыли* (тв/г) – размеры частиц свыше 10^{-5} м. Дымы являются наиболее высокодисперсными системами и обычно получают методом конденсации, а пыли – методом диспергирования.

При определенных условиях образуются системы смешанного типа, когда на твердых частицах фазы конденсируется влага. Так возникает смог – туман, образующийся на частицах дыма.

Различают аэрозоли, образующиеся естественным путем вследствие различных природных явлений (облака, туман) и искусственным путем в результате производственной деятельности человека (добыча и переработка руд, угля, измельчение материалов, производство цемента, сжигание топлива и т.д.). Последние в большинстве случаев крайне нежелательны.

Методы получения аэрозолей – *конденсация* и *диспергирование*. Чаще используют методы диспергирования: распыление раствора сжатым воздухом с помощью различных пульверизаторов; разбрызгивание жидкостей ультрацентрифугой; разбрызгивание в электрическом поле (промышленное полу-

чение лекарственных аэрозолей). Для получения аэрозолей с высокой концентрацией, например аэрозолей водных растворов антибиотиков, используют разбрызгивание с помощью ультразвука.

Характерной особенностью аэрозолей является незначительная вязкость дисперсионной среды (газа), что обуславливает очень низкую кинетическую устойчивость аэрозолей, приводящую к быстрому осаждению частиц дисперсной фазы. Для них также характерна и агрегативная неустойчивость. Поэтому возможность длительного существования аэрозолей связана с высокой дисперсностью и малой концентрацией частиц дисперсной фазы (факторы кинетической устойчивости), а также с их ионизацией (факторы агрегативной устойчивости).

Электрические свойства аэрозолей сильно отличаются от электрических свойств лиозолой (систем с жидкой дисперсионной средой), что объясняется большой разницей между плотностями газов и жидкостей, а также разницей в их диэлектрических свойствах. В отличие от жидкостей в газовой среде отсутствует электролитическая диссоциация и как следствие этого возможность образования ДЭС. Поэтому частицы аэрозолей могут приобрести заряд только при столкновении друг с другом или с какой-либо поверхностью, а также при адсорбции ионов, образующихся при ионизации газов под действием ультрафиолетового или радиоактивного излучения из космоса.

В промышленности для получения заряженных аэрозолей концентрации атмосферных ионов недостаточно. И воздух ионизируют, например, с помощью электрического разряда.

Аэрозоли, как естественные, так и промышленные, наносят большой вред, поэтому крайне актуальны способы коагуляции аэрозолей. К нарушению их устойчивости приводят увеличение концентрации частиц (капель) дисперсной фазы, повышенная влажность среды. На коагуляцию аэрозолей, особенно на туманы, сильно влияет изменение температуры.

Ионизация аэрозолей в процессе их получения, с одной стороны, придает им устойчивость, а с другой – способствует очищению газов от частиц дисперсной фазы. Данный принцип лежит в основе промышленных установок по очистке дымов и пылей. Вначале ионизируют воздух, при этом частицы дисперсной фазы заряжаются, а затем их осаждают на поверхности металлических труб, через которые пропускают аэрозоль. Такие установки называются *электрофильтрами*.

Роль аэрозолей в природе, в быту и промышленности чрезвычайно велика. На климат и природу нашей планеты большое влияние оказывают процессы отрыва, переноса и отложения твердых почвенных частиц под действием ветров. Переносимые ветром пески пустынь ведут непрерывное наступление на культурные земли. Большой вред приносит так называемая ветровая эрозия пахотной земли. Пыльца некоторых растений (злаковых культур, деревьев) распространяется ветром в виде аэрозоля. Также распространяются многие семена и микроорганизмы. Через «воздушную флору» передается ряд инфекционных заболеваний – грипп, коклюш, туберкулез и др. Аэрозоли, образовавшиеся в результате жизнедеятельности человека (добыча полезных ископаемых, бурение кремнистых горных пород, механическая обработка силикатов), природные аэрозоли (туманы, смог) крайне нежелательны и наносят вред человеку и живым организмам.

Улавливание пылей и борьба с дымами при современном развитии производства стали важнейшей проблемой в охране окружающей среды. Для ее решения используется фильтрация газов, осаждение частиц в установках типа «циклон», осаждение аэрозолей, подвергнутых ионизации, в электрофильтрах и т.д.

Однако аэрозоли не только наносят вред. Они являются незаменимыми помощниками человека. Например, в технике жидкое топливо переводится перед сжиганием в распыленное состояние (туман). Применение ядохимикатов-пестицидов в виде аэрозолей наиболее эффективно, так как обрабатываемая поверхность покрывается ядохимикатами более равномерно, увеличивается вероятность попадания яда непосредственно на тело насекомого, на поверхность обрабатываемых растений и почвы.

Аэрозоли широко используются в медицине. Одним из наиболее эффективных способов лечения органов дыхания оказались ингаляции различных лекарственных препаратов в виде аэрозолей. Ими лечат простуды, инфекционные и аллергические заболевания легких, бронхов, горла, носа. Стерильные аэрозоли в специальных упаковках применяются для стерилизации операционного поля, ран, ожогов. Аэрозоли локального применения используются вместо перевязочного материала, а клеи в виде аэрозоля – в хирургической практике для склеивания ран кожи, бронхов, сосудов и т.д.

Порошки. Их можно рассматривать как осажденные аэрозоли с твердыми частицами, обычно они полидисперсны. В зависимости от размера частиц порошки называют *песком*

($10^{-2} - 10^{-5}$ м), пылью ($10^{-5} - 10^{-6}$ м), пудрой (менее 10^{-6} м). Размер частиц промышленных порошков зависит от их целевого назначения и часто является одним из основных показателей качества продукции.

Методы получения порошков аналогичны методам получения зелей и суспензий. Часто вначале получают суспензию методом химической конденсации, а затем путем фильтрации и сушки – порошки.

Как все системы с газообразной дисперсионной средой, порошки агрегативно и седиментационно неустойчивы и вследствие значительно большей концентрации частиц дисперсной фазы характеризуются рядом специфических свойств – слипаемостью, сыпучестью (текучестью), гигроскопичностью, влажностью и др.

Важным свойством порошков является их способность к гранулированию. Гранулированием называется процесс образования в порошкообразной массе гранул шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородных по величине. Данный процесс может идти самопроизвольно, потому что приводит к уменьшению поверхностной энергии Гиббса.

Гранулирование можно вызвать разными способами, например добавлением к порошку определенного количества жидкости. При этом его поверхность смачивается, в результате чего склеиваются частицы. Такой процесс требует непрерывного перемешивания. Процесс гранулирования играет большую роль в фармакологии, так как гранулы являются одной из лекарственных форм. Кроме того, гранулы служат промежуточным продуктом, из которого путем прессования получают таблетки. До 80 % готовых лекарств составляют порошки, гранулы, таблетки. По составу фармацевтические порошки могут быть одно- и многокомпонентными.

Основные вопросы темы

1. Классификация и общие свойства грубодисперсных систем.
2. Суспензии, их получение и свойства. Пасты.
3. Эмульсии, их классификация, свойства и методы получения.
4. Эмульгаторы, их природа и механизм действия.
5. Методы определения типа эмульсии.
6. Биологическая значимость эмульсий.
7. Аэрозоли, их получение и свойства. Порошки.

31.4. Экспериментальные работы

Работа 1. Получение эмульсий и изучение их свойств.

Цель работы: научиться получать устойчивые эмульсии и определять их тип; изучить обращение фаз эмульсии.

Реактивы и приборы: масло (жидкое); вода; 1 %-ные растворы K_2CO_3 и $CaCl_2$; раствор судана (III); раствор метиленового синего; микроскоп; пробирки; предметное стекло.

Ход работы

Задание 1. Получить эмульсии методом диспергирования.

Опыт I. Получение эмульсии без эмульгатора.

Наливают в пробирку 5 мл дистиллированной воды, добавляют 5–6 капель масла и хорошо встряхивают до образования белой мути. Пробирку с полученной эмульсией ставят в штатив для последующих наблюдений.

Опыт II. Получение эмульсии с эмульгатором.

Наливают в пробирку 5 мл дистиллированной воды, добавляют 5–6 капель масла и 5–6 капель 1 %-ного раствора K_2CO_3 . Пробирку хорошо встряхивают до образования эмульсии молочно-белого цвета. Оставляют пробирку в штативе для выполнения других заданий.

По результатам опытов I и II делают вывод, какая из полученных эмульсий более устойчива и почему. Подтверждают свой вывод описанием внешнего вида полученных эмульсий.

Задание 2. Определить тип эмульсии.

Опыт III. Определение типа эмульсии методом разбавления.

1. Стеклопалочкой каплю эмульсии из опыта II и каплю воды помещают рядом на предметном стекле. Стекло наклоняют так, чтобы капли соприкоснулись. Записывают наблюдаемый эффект и на основании этого делают вывод о типе эмульсии.

2. Наливают в пробирку 0,5 мл масла, 5 капель воды и 5 капель 1 %-ного раствора $CaCl_2$. Хорошо встряхивают пробирку до получения эмульсии. Каплю полученной эмульсии и каплю воды помещают рядом на стекло и наклоняют его. Записывают эффект и дают обоснованный вывод о типе эмульсии.

Опыт IV. Определение типа эмульсии методом окрашивания.

Наливают в пробирку 3 капли масла, 2 мл дистиллированной воды, 2 капли 1 %-ного раствора K_2CO_3 и сильно ее встряхивают до образования эмульсии. Затем добавляют по одной

капле растворов судана (III) и метиленового синего. После интенсивного встряхивания пробирки в течение 1–2 мин каплю полученной эмульсии наносят палочкой на предметное стекло и рассматривают ее под микроскопом. Зарисовывают эмульсию, указав распределение красителей, и определяют на основании этого тип эмульсии. Сохраняют эмульсию для выполнения задания 3.

Задание 3. Изучить обращение фаз эмульсий.

Опыт V. Отливают половину полученной в опыте IV эмульсии в другую пробирку, добавляют к ней 3 капли масла, 4 капли раствора CaCl_2 . После интенсивного встряхивания пробирки в течение 1–2 мин рассматривают каплю полученной эмульсии под микроскопом. Зарисовывают и определяют тип эмульсии.

На основании результатов опытов IV и V делают вывод о причине изменения типа эмульсии. Вывод подтверждают соответствующими уравнениями реакции образования гидрофильного эмульгатора и перехода его в гидрофобный.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите свойства, характерные для грубодисперсных систем:

- а) интенсивное броуновское движение частиц дисперсной фазы;
- б) опалесценция;
- в) термодинамическая неустойчивость;
- г) седиментация.

2. Укажите грубодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой:

- а) суспензии; б) пыли; в) эмульсии; г) туманы.

3. Укажите свойства, которые характерны суспензиям, но не характерны истинным растворам:

- а) прозрачность; в) гетерогенность;
- б) термодинамическая устойчивость; г) мутность.

4. Укажите свойства, характерные для аэрозолей:

- а) низкая вязкость дисперсионной среды;
- б) высокая вязкость дисперсионной среды;
- в) высокая скорость диффузии и седиментации частиц дисперсной фазы;
- г) агрегативная неустойчивость.

5. Укажите, какие из нижеперечисленных пар веществ при смешивании могут образовать эмульсию:

- а) уксусная кислота и вода; в) вода и сульфат бария;
б) анилин и вода; г) вода и подсолнечное масло.

6. Укажите, какие из следующих эмульсий являются концентрированными:

а) эмульсия первого рода образована смешиванием 5 мл кукурузного масла и 5 мл воды;

б) эмульсия второго рода образована смешиванием 0,08 мл воды и 99,92 мл масла;

в) эмульсия второго рода образована смешиванием 0,055 мл бензола и 99,945 мл воды;

г) эмульсия первого рода образована смешиванием 40 мл воды и 60 мл керосина.

7. Тип полученной эмульсии в первую очередь зависит:

а) от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды;

б) от природы стабилизатора (эмульгатора);

в) от концентрации частиц дисперсной фазы;

г) от порядка смешивания жидкостей, образующих эмульсию.

8. Выберите гидрофильные эмульгаторы:

а) $R - COOK$; в) порошок мела;

б) $(R - COO)_2Ca$; г) каучук.

9. Эмульсия получена при встряхивании 5 мл подсолнечного масла и 10 мл воды в присутствии $CaCl_2$. Определите тип этой эмульсии:

а) M/B; б) B/M; в) первого рода; г) второго рода.

10. Определите, сольется ли капля эмульсии, полученная в тесте 9, с каплей воды:

а) да; б) нет.

Укажите, какова электрическая проводимость данной эмульсии по сравнению с электрической проводимостью воды:

в) более высокая; г) более низкая.

11. При исследовании под микроскопом капли эмульсии, полученной при встряхивании 25 мл кукурузного масла и 10 мл воды в присутствии красителей метиленового синего и судана III, наблюдаются красные капельки на синем фоне. Укажите, какие вещества могли быть использованы в качестве эмульгаторов для получения этой эмульсии:

- а) холестерин; в) графит;
б) желатин; г) порошок мела.

12. Лекарственный препарат представляет собой обратную эмульсию (В/М). Этот препарат предназначен:

- а) для наружного применения;
б) для внутривенного введения.

ЗАДАЧИ

1. Эмульсия получена при встряхивании равных объемов масла и воды с добавлением раствора K_2CO_3 . Определите тип этой эмульсии и укажите, какого типа эмульсия получилась бы в присутствии раствора $CaCl_2$.

2. Эмульсия получена при встряхивании равных объемов подсолнечного масла и воды в присутствии хлорида кальция. Укажите, будет ли соединяться капля этой эмульсии с каплей воды. Ответ поясните.

3. При встряхивании равных объемов оливкового масла и воды в присутствии электролита получена устойчивая, молочно-белая эмульсия, капля которой слилась с каплей воды на предметном стекле. Укажите, какой электролит – $CaCl_2$ или K_2CO_3 – был взят при получении эмульсии. Ответ поясните.

4. Эмульсия получена встряхиванием равных объемов масла и воды с добавлением эмульгатора. Эту эмульсию смешали с растворами метиленового синего (гидрофильный краситель) и судана III (гидрофобный краситель красного цвета). Определите типы эмульгатора и эмульсии, если под микроскопом видно, что дисперсионная среда окрашена в красный цвет, а дисперсная фаза – в синий.

Примеры решения задач

Задача 1. Эмульсия образована смешиванием 25 мл воды и 75 мл анилина в присутствии порошка мела. Является ли полученная эмульсия концентрированной?

Решение

Поскольку порошок мела является гидрофильным эмульгатором, то получена эмульсия первого рода, т.е. М/В. Объемная доля дисперсной фазы (анилина) в полученной эмульсии равна

$$\varphi = \frac{V(\text{анилина})}{V(\text{анилина}) + V(\text{воды})} = \frac{75}{75 + 25} = 0,75 \text{ (75\%)}.$$

Ответ: полученная эмульсия является не концентрированной, а высококонцентрированной, так как объемная доля дисперсной фазы больше 74 %.

ГЛАВА 32. ОСНОВЫ ФИЗИКОХИМИИ РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ

В состав организмов входят различные высокомолекулярные природные соединения (ВМС), называемые биополимерами. К ним относятся белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды.

Белки. Важнейший класс биологически активных веществ. Они играют ключевую роль в клетке, присутствуют в виде главных компонентов в любых формах живой материи, будь то микроорганизмы, животные или растения. Относительная молекулярная масса белков варьирует в пределах от 5000 до 1 000 000 и более. Сравнительно небольшие молекулы белковой природы с относительной молекулярной массой до 5000 называются *пептидами*.

Главной функцией *белков-ферментов* является катализ биохимических реакций. Ферменты участвуют в тысячах превращений, происходящих в живой клетке и составляющих основу ее метаболизма.

Из *гормонов-белков* в первую очередь следует назвать инсулин, паратирин, гормон роста, пролактин, гонадотропин, лютеинизирующий и фолликулостимулирующий гормоны, тиреотропин. Значительное количество известных гормонов представляют собой пептиды. К ним относятся окситоцин, вазопрессин, адренокортикотропный гормон, глюкагон, гастрин, секретин, холецистокинин, кальцитонин, брадикинин, ангиотензин и т.д.

Большую группу составляют так называемые *транспортные белки*, т.е. белки, участвующие в переносе различных веществ, ионов и т.п. К ним относятся цитохром С (участвует в транспорте электронов), гемоглобин (переносит кислород), сывороточный альбумин (осуществляет транспорт жирных кислот в крови), β-липопротеин (транспорт липидов), церулоплазмин (транспорт меди в крови) и т.д.

Так называемые *защитные белки* объединяют вещества белковой природы, помогающие организму преодолевать патологические состояния или бороться с возбудителями заболеваний. Это иммуноглобулины, лимфокины, монокины. В эту группу можно включить и белки, вызывающие свертывание крови (фибриноген, фибрин, тромбин).

Из рецепторных белков следует, безусловно, упомянуть родопсин зрительного аппарата животных, способный воспринимать и преобразовывать световые сигналы. В настоящее время интенсивно изучаются рецепторы различных гормонов, факторов роста, нейромедиаторов и т.д.

Среди *структурных белков* необходимо прежде всего отметить макромолекулы, составляющие остов многих тканей и органов и определяющие их механические свойства: коллаген соединительных тканей, костей и суставов, эластин связок, α -кератин кожи, волос, ногтей.

Родственный класс составляют так называемые «двигательные» белки. Из них наиболее известны белки сократительного аппарата мышц – актин и миозин.

Наконец, следует сказать о группе *запасных белков*. В ее состав входят овальбумин яичного белка, казеин молока, глиадин пшеницы, а также ферритин («депо» железа в селезенке) и др.

Нуклеиновые кислоты. Важнейшие биополимеры, осуществляющие хранение и передачу генетической информации в живой клетке. Существуют два различных типа нуклеиновых кислот – *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (ДНК) и *рибонуклеиновые кислоты* (РНК). В эукариотических клетках основная масса ДНК располагается в клеточном ядре. Что же касается РНК, то в клетках имеются матричные (мРНК), рибосомные (рРНК) и транспортные (тРНК) РНК. Молекулы РНК переводят генетический текст в определенную аминокислотную последовательность белка.

Полисахариды (гликаны). Также как белки и нуклеиновые кислоты, они являются биополимерами, образующими макромолекулярную основу живых систем. Это наиболее распространенные в природе органические соединения. В растительном организме они осуществляют главным образом опорную функцию (целлюлоза) и, кроме того, образуют резервные вещества (крахмал, инулин), а в животном организме служат основными резервными веществами (гликоген) и также выполняют ряд специфических функций.

Вместе с тем известны смешанные биополимеры, например *глицопротеиды* (белки, содержащие ковалентно связанный углеводный компонент), *липопротеиды* (надмолекулярные структуры, в которых белковый и липидный компоненты соединены нековалентно), *липополисахариды* (полисахариды, содержащие ковалентно связанные жирные кислоты).

Высокомолекулярные соединения широко применяются в самых различных областях техники, в быту, медицине. В частности, они используются при изготовлении протезов искусственных сосудов, клапанов сердца, хрусталиков, биологических клеев, диализных мембран, перевязочных и тампонажных материалов. Создание *полимеров медико-биологического назначения* – важное направление в современной химии полимеров. Для развития этого направления требуется самое тесное сотрудничество специалистов в области материаловедения, клинической медицины и различных фундаментальных биологических наук.

Биополимеры вызывают интерес главным образом благодаря их реакциям в животных организмах, где они выполняют свои специфические функции как вещества, растворенные в воде. Поэтому в данном пособии рассматриваются *водные растворы* биополимеров.

32.1. Классификация и химическое строение ВМС

К высокомолекулярным соединениям относятся полимерные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся, одинаковых или различающихся, атомных группировок (мономерных звеньев), соединенных ковалентными связями в цепи. Относительная молекулярная масса ВМС колеблется в пределах от нескольких тысяч до многих миллионов. Поэтому их молекулы часто называют *макромолекулами*.

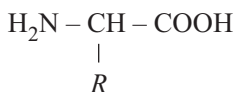
По строению цепи ВМС делят на полимеры с *линейной структурой* (полистирол, полиамиды, целлюлоза), *разветвленные* (амилопектин крахмала, гликоген, декстран, желатин и др.) и *пространственные (сетчатые)* полимеры (резины, фенолформальдегидные смолы, пластмассы и др.).

По происхождению все высокомолекулярные вещества можно разделить на синтетические, искусственные и природные. *Синтетические* ВМС получают путем синтеза из низко-

молекулярных веществ (полиэтилен, полистирол, бутадиеновый каучук, хлоропреновый каучук и т.д.). *Искусственные* ВМС получают путем переработки природных ВМС (эфиры целлюлозы и др.). *Природные* ВМС представляют собой вещества растительного и животного происхождения (целлюлоза, натуральный каучук, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды). Медиков в первую очередь интересуют такие природные ВМС, как нуклеиновые кислоты, белки и полисахариды, часто называемые *биополимерами*.

Нуклеиновые кислоты. Состоят из нуклеотидов, соединенных фосфорно-диэфирной связью. Каждый нуклеотид, в свою очередь, состоит из остатков гетероциклического основания, углевода и фосфорной кислоты.

Белки. Они представляют собой биополимеры, структурными звеньями которых являются α -аминокислоты. Для последних характерно следующее строение:



Белковая цепь формируется путем поликонденсации аминокислот: при соединении двух аминокислотных звеньев образуется пептидная связь $-\text{CO}-\text{NH}-$ и выделяется молекула воды.

Полисахариды. Это ВМС, образующиеся при поликонденсации моносахаридов.

По химическому составу полисахариды подразделяются: 1) на гомополисахариды (состоят из структурных единиц одного типа); 2) гетерополисахариды (из структурных единиц разных типов); 3) сложные полисахариды (кроме сахаридных составляющих содержат также несахаридные – белки, липиды).

Понятие о нативных и денатурированных структурах. Термин «нативная структура» общепринят, но ему трудно дать определение. Он может означать либо структуру макромолекулы в том виде, в котором она существует в природе, либо структуру макромолекулы, в которой она выделена, при условии сохранения ее способности выполнять определенную биологическую функцию (например, ферментативную активность).

«Денатурированная структура» – это столь же неопределенное понятие, обычно означающее такую форму молекулы, в которой по сравнению с нативной молекулой изменена пространственная структура.

С молекулярно-биологических позиций можно дать следующее определение денатурации. *Денатурация* – это конформационное изменение биологической макромолекулы, обуславливающее необратимую или обратимую утрату ее способности выполнять определенную биологическую функцию.

В качестве денатурирующих агентов могут выступать ионы тяжелых металлов, растворы кислот и оснований, органические растворители, ионизирующие излучения, ультразвук и т.д.

32.2. Растворы ВМС

До середины 30-х гг. XIX в. существовали различные точки зрения на природу растворов ВМС. Одни исследователи считали, что растворы ВМС – истинные растворы, другие утверждали, что эти растворы являются типичными коллоидами, т.е. дисперсными системами. Разногласия объяснялись тем, что растворы ВМС обладают свойствами не только истинных растворов (*самопроизвольность образования раствора, его термодинамическая устойчивость, молекулярная дисперсность, гомогенность*), но и свойствами коллоидных растворов (*неспособность молекул полимера проникать через полупроницаемую мембрану, низкое осмотическое давление, малые скорости диффузии молекул, светорассеяние*). Когда же прояснился вопрос о размерах молекул ВМС, разногласия были исчерпаны. Оказалось, что свойства растворов ВМС, общие с коллоидными растворами, обусловлены соизмеримостью молекул полимеров и коллоидных частиц.

Полимеры, как и низкомолекулярные вещества, в зависимости от условий получения раствора (природа полимера и растворителя, температура и др.) могут образовывать как коллоидные, так и истинные растворы. В связи с этим принято говорить о коллоидном или истинном состоянии вещества в растворе. Мы не будем касаться систем «полимер – растворитель» коллоидного типа. Рассмотрим только растворы полимеров молекулярного типа. Следует отметить, что вследствие больших размеров молекул и особенностей их строения, растворы ВМС обладают рядом специфических свойств.

1. Равновесные процессы в растворах ВМС устанавливаются медленно.

2. Процессу растворения ВМС, как правило, предшествует процесс набухания.

3. Растворы полимеров не подчиняются законам идеальных растворов, т.е. законам Рауля и Вант-Гоффа.

4. При течении растворов полимеров возникает анизотропия свойств (неодинаковые физические свойства раствора в разных направлениях) за счет ориентации молекул в направлении течения.

5. Высокая вязкость растворов ВМС.

6. Молекулы полимеров, благодаря большим размерам, проявляют склонность к ассоциации в растворах. Время жизни ассоциатов полимеров более длительное, чем ассоциатов низкомолекулярных веществ.

Термодинамика растворения ВМС. С термодинамической точки зрения растворение полимера, как любой самопроизвольный процесс, должно протекать с уменьшением свободной энергии системы ($\Delta G < 0$).

Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то уменьшению свободной энергии способствуют следующие два условия: $\Delta H < 0$ (уменьшение энтальпийного фактора) и $\Delta S > 0$ (увеличение энтропийного фактора). Растворение полярного полимера в полярном растворителе (неполярного – в неполярном) чаще всего сопровождается уменьшением внутренней энергии системы, так как растворение идет с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) вследствие гидратации (сольватации) макромолекул полимера.

Характерные особенности химического строения макромолекул полимеров обуславливают большую энтропию растворения полимеров. Длинные гибкие макромолекулы могут принимать в растворе множество конформаций, которые мало различаются между собой по внутренней энергии. Известно, что состояние системы, которого можно добиться большим числом микросостояний, обладает большей термодинамической вероятностью W и, следовательно, характеризуется согласно уравнению $S = k \ln W$, более высокой энтропией. Поскольку в растворе число возможных конформаций гибких макромолекул гораздо больше, чем в твердом полимере, то растворение полимера сопровождается значительным увеличением энтропии.

Энтропийный фактор особенно важен для *неполярных полимеров* с гибкими молекулами (каучук, поливинилацетат). Для таких полимеров увеличение энтропии обеспечивает соблюдение условия $\Delta G < 0$ даже при увеличении энтальпийного фактора ($\Delta H > 0$). В макромолекулах *полярных ВМС*, обычно обладающих жесткими цепями (поливиниловый спирт, белки), число возможных конформаций в растворе уменьшается,

вследствие чего для этих полимеров возрастает значение энтальпийного фактора, т.е гидратация макромолекул.

Из выше сказанного следует, что образование растворов ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса. Значит, процесс растворения в данном случае идет самопроизвольно и образующийся раствор будет термодинамически устойчив.

Набухание и растворение полимеров. Процесс растворения ВМС протекает самопроизвольно, но в течение длительного времени, и ему часто предшествует набухание полимера в растворителе. Полимеры, макромолекулы которых имеют симметричную форму, могут переходить в раствор, предварительно не набухая. Например, гемоглобин, печеночный крахмал – гликоген при растворении почти не набухают, и растворы этих веществ не обладают высокой вязкостью даже при сравнительно больших концентрациях, в то время как вещества с сильно асимметрическими вытянутыми молекулами при растворении очень сильно набухают (желатин, целлюлоза, натуральный и синтетические каучуки).

Набухание – это увеличение массы и объема полимера за счет проникновения молекул растворителя в пространственную структуру ВМС. Причиной набухания является большая разница в размерах молекул растворяемого вещества и растворителя и, как следствие этого, большое различие в скоростях их диффузии. Поэтому при набухании вначале происходит практически односторонняя диффузия молекул растворителя в пространственную сетку полимера, имеющая ту же природу, что и осмос растворителя в осмотическую ячейку через поры полупроницаемой мембраны. Оба процесса вызываются стремлением системы к выравниванию концентраций компонентов.

Механизм набухания сводится к проникновению молекул растворителя в ближайшие слои полимера и сольватации соответствующих участков полимерной цепи. В результате этого макромолекулы «разрыхляются», что облегчает дальнейшее проникновение молекул растворителя и увеличение массы и объема полимера.

Различают два вида набухания: *неограниченное*, заканчивающееся полным растворением ВМС (например, набухание желатина в воде, каучука в бензоле, нитроцеллюлозы в ацетоне), и *ограниченное*, приводящее к образованию набухшего полимера-студня (например, набухание целлюлозы в воде, желатина в холодной воде, вулканизованного каучука в бензоле). Сту-

день представляет собой пространственную сетку, состоящую из связанных между собой макромолекул полимера и заполненную молекулами растворителя.

Степень ограниченности процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются соотношением энергии связи в решетке полимера и энергии сольватации полимерной цепи с учетом энтропийного фактора.

Весь процесс набухания и растворения ВМС можно условно разделить на ряд стадий (рис. 32.1).

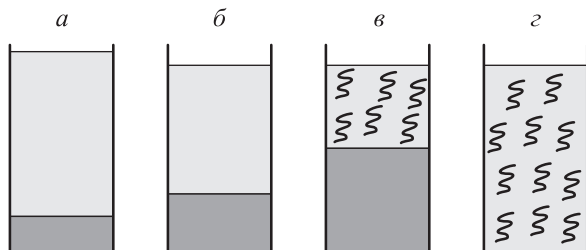


Рис. 32.1. Последовательные стадии растворения ВМС в низкомолекулярной жидкости (а – г)

На начальной стадии (рис. 32.1, а) система состоит из двух компонентов: полимера и низкомолекулярной жидкости. Переход $a \rightarrow б$ характеризуется интенсивным проникновением молекул низкомолекулярной жидкости в структуру полимера и сольватацией полимерной цепи, сопровождающейся выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Изменение энтропии по сравнению с энтальпийным фактором незначительно. При этом объем полимера возрастает, но общий объем системы «полимер – растворитель» уменьшается. Это явление называется *контракцией*, а выделение теплоты говорит о физико-химической природе процесса.

Переход $б \rightarrow в$ представляет собой начальный этап распределения макромолекул полимера по всему объему растворителя и характеризуется возрастанием энтропии системы вследствие роста числа возможных конформаций. Энтальпия системы если и изменяется, то незначительно. На данном этапе происходит обычно основное увеличение объема и массы полимера. Это результат дальнейшего проникновения молекул растворителя в полимерную сетку, ее разрыхление и связанное с этим частичное освобождение макромолекул. Отдельные макромолекулы начинают отрываться друг от друга и переходить в слой низкомолекулярной жидкости.

Ограниченное набухание заканчивается на стадии b или v образованием студня. Дальнейшее развитие процесса – неограниченное набухание – приводит к растворению полимера, т.е. к образованию раствора ВМС (рис. 32.1, z). Переход $v \rightarrow z$ происходит в результате сил диффузии и характеризуется значительным увеличением энтропии системы. При этом макромолекулы ВМС равномерно распределяются по всему объему низкомолекулярного растворителя, образуя истинный раствор. Так как растворение полимеров главным образом обусловлено ростом энтропии, то и устойчивость растворов ВМС объясняется в основном энтропийным фактором.

Набухание и, следовательно, растворение ВМС зависят от природы растворителя и полимера, строения макромолекул полимера, температуры, присутствия электролитов, а также от рН среды (для полиэлектролитов).

Процессы набухания и растворения ВМС являются избирательными процессами. Другими словами, для образования раствора ВМС необходимо его сродство с растворителем (лиофильность). Неполарные полимеры хорошо набухают (растворяются) в неполярных растворителях (каучук в бензоле или бензине) и не набухают в полярных. Полярные полимеры лучше набухают (растворяются) в полярных жидкостях (белок в воде) и не набухают в неполярных. Ввиду сродства полимера с растворителем, при набухании и растворении большая часть растворителя «связывается» в сольватные (гидратные) оболочки. Особенно это характерно для полярных макромолекул в водной среде. И поскольку макромолекулы обладают большой поверхностью, то для неограниченного набухания (растворения) даже в лиофильной системе требуется достаточное количество жидкости, иначе процесс набухания может остановиться на стадии ограниченного набухания, т.е. образования студня.

Существенную роль в набухании играет строение макромолекул полимера. Например, полимеры с длинными жесткими цепями и большим количеством полярных групп хорошо набухают, но не растворяются даже в соответствующем растворителе (целлюлоза в воде). Если полимер растворяется в жидкости не достаточно хорошо, то также образуется студень.

Температура на эти процессы влияет в соответствии с принципом Ле Шателье. Поскольку набухание сопровождается выделением теплоты на первом этапе, то с повышением температуры степень набухания, а также растворимость полимера, уменьшаются. На втором этапе набухание может стать

эндотермическим процессом. Следовательно, в таком случае набухание с возрастанием температуры увеличивается. Например, если в холодной воде желатин набухает ограниченно, то с повышением температуры – неограниченно, т.е. растворяется. При охлаждении полученного раствора снова образуется студень. Однако скорость набухания (растворения) полимеров с увеличением температуры растет ввиду увеличения скорости диффузии.

Действие ионов электролитов на набухание полярного ВМС связано с их способностью к гидратации. Поскольку анионы гидратируются больше, чем катионы, то последние влияют на набухание этих полимеров незначительно. По способности уменьшать набухание анионы располагаются в так называемый лиотропный ряд или ряд Гофмейстера (при одном и том же катионе):



Ионы CNS^- усиливают набухание вследствие того, что, слабо гидратируясь, они хорошо адсорбируются на макромолекулах ВМС. Ионы SO_4^{2-} тормозят процесс набухания, так как сульфат-ионы сильнее всех анионов данного ряда гидратируются, уменьшая этим количество «свободной» (не связанной в гидратные оболочки) воды.

Влияние pH среды особенно значительно для высокомолекулярных электролитов (белков, нуклеиновых кислот, производных целлюлозы и крахмала). Минимум набухания отмечается в ИЭТ, поскольку в ней суммарный электрический заряд макромолекул белков и соответственно степень их гидратации минимальны. При более низких или более высоких значениях pH увеличивается ионизация функциональных групп, что приводит к расталкиванию одноименно заряженных участков полимерной цепи и ее разрыхлению. Вследствие этого молекулы воды легче проникают в пространство между цепями, что отражается на величине набухания в сторону ее увеличения.

Примером влияния pH на набухание является отек ткани человека, вызванный пчелиным или муравьиным ядом, имеющим кислую реакцию.

Количественной характеристикой ограниченного набухания полимеров является степень набухания α , определяемая отношением приращения массы ($m - m_0$) или объема ($V - V_0$) полимера к его первоначальной массе m_0 (к объему V_0):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (32.1)$$

где m – масса (V – объем) набухшего полимера.

Набухание полимеров сопровождается возникновением давления, которое назвали давлением набухания ($\approx 5 \cdot 10^5$ – $10 \cdot 10^5$ Па). Механизм его возникновения подобен механизму возникновения осмотического давления. Это давление легко обнаруживается, когда какое-либо препятствие мешает увеличению объема полимера.

32.3. Осмотическое давление растворов ВМС

Осмотическое давление растворов низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ определяется теоретически уравнением Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = CRT. \quad (32.2)$$

Осмотическое давление можно выразить и по другому:

$$P_{\text{осм}} = \frac{C}{M} RT, \quad (32.3)$$

где C – концентрация растворенного вещества, г/л; M – молярная масса растворенного вещества.

С повышением концентрации ВМС (кроме глобулярных полимеров) их осмотическое давление перестает подчиняться закону Вант-Гоффа и растет быстрее (рис. 32.2). Причиной отклонений от закона Вант-Гоффа является относительная независимость теплового движения отдельных сегментов линейных макромолекул ВМС. Каждая макромолекула ведет себя как совокупность нескольких молекул меньшего размера. Это и проявляется в увеличении осмотического давления. Для расчета осмотического давления растворов ВМС Галлер предложил следующее уравнение:

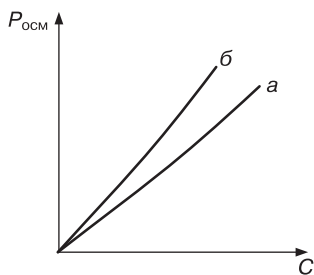


Рис. 32.2. Зависимость осмотического давления от концентрации раствора ВМС:

a – теоретическая кривая в соответствии с уравнением Вант-Гоффа; b – экспериментальная кривая

$$P_{\text{осм}} = \frac{RT}{M} \cdot C + \beta C^2, \quad (32.4)$$

где M – молярная масса ВМС, г/моль; C – концентрация раствора ВМС, г/л; β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе.

Коэффициент β зависит от природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от молярной массы растворенного полимера. С увеличением длины макромолекулы и разветвленности цепи величина β растет. Увеличение эффективного числа подвижных единиц (кинетически активных единиц) в растворе учитывается дополнительным слагаемым βC^2 . При небольших концентрациях полимера значение слагаемого невелико и уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа. Уравнение Галлера можно преобразовать в уравнение прямой, разделив его обе части на C :

$$\frac{P_{\text{осм}}}{C} = \frac{RT}{M} + \beta C. \quad (32.5)$$

Измерив осмотическое давление растворов с различной концентрацией C , можно построить графическую зависимость величины $P_{\text{осм}}/C$ от C и найти значение молярной массы M полимера и коэффициента β (рис. 32.3).

Осмометрическим методом обычно пользуются для определения молярных масс ВМС в интервале от 10 000 до 70 000 г/моль. Нижний предел зависит от свойств мембран, а верхний определяется той чувствительностью, при которой можно измерять осмотическое давление. Погрешность результатов измерений осмотического давления растворов ВМС может быть связана с присутствием в растворе низкомолекулярных электролитов. Чтобы предотвратить влияние последних, раствор ВМС предварительно диализуют.

Следует заметить, что молярные массы ВМС нельзя определить традиционным криоскопическим методом. Это объясняется тем, что разбавленные растворы ВМС в общем случае не подчиняются закону Рауля. Поэтому, кроме описанного выше осмометрического метода, разработаны и дру-

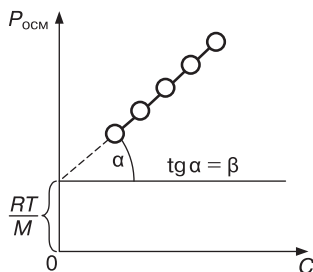


Рис. 32.3. Зависимость $P_{\text{осм}}/C$ от концентрации C

гие методы определения молярных масс ВМС: химический, вискозиметрический, методы седиментации и светорассеяния растворов, метод гель-фильтрации, электрофоретические и т.д. Ни один из перечисленных методов не является универсальным, так как каждый из них можно применять только при определенном диапазоне молярных масс полимеров.

32.4. Вязкость растворов ВМС

Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Любое перемещение одной части жидкости относительно другой тормозится силами притяжения между ее элементами. Иначе говоря, вязкость жидкости характеризует внутреннее трение, возникающее при перемещении слоев жидкости относительно друг друга.

Поскольку измерения абсолютной вязкости затруднены, чаще определяют относительную вязкость. При добавлении полимера к растворителю с вязкостью η_0 вязкость раствора увеличивается до η . Отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя называется *относительной вязкостью* $\eta_{\text{отн}}$:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (32.6)$$

Относительное повышение вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя называется *удельной вязкостью* $\eta_{\text{уд}}$, и она равна

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (32.7)$$

Относительная и удельная вязкости являются безразмерными величинами и зависят от концентрации полимера. Но их невозможно связать непосредственно с параметрами макромолекулы (например, с ее формой и объемом), поэтому были введены понятия приведенной и характеристической вязкостей. Удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации, называется *приведенной вязкостью* $\eta_{\text{прив}}$. Ее рассчитывают по формуле

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}, \quad (32.8)$$

где C – массовая концентрация полимера, г/см³.

Предельное значение приведенной вязкости в бесконечно разбавленном растворе называли *внутренней* или *характеристической вязкостью* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}. \quad (32.9)$$

Экспериментально ее определяют путем построения графика зависимости приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C$) от различных концентраций полимера (рис. 32.4).

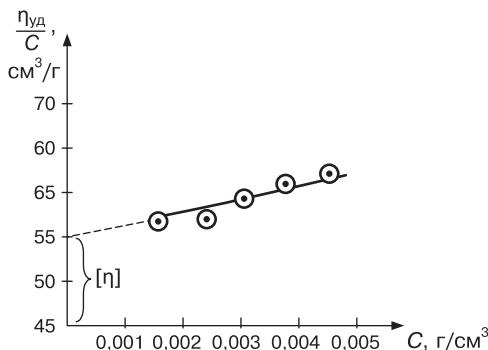


Рис. 32.4. График зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора ВМС

Такой график для достаточно разбавленных растворов полимеров носит прямолинейный характер. Экстраполируя прямую $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ к $C = 0$, на оси ординат отсекают отрезок, который соответствует предельному значению приведенной вязкости, т.е. характеристической вязкости $[\eta]$.

Приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям, т.е. $\text{см}^3/\text{г}$.

Характеристическая вязкость зависит от относительной молекулярной массы, формы и удельного объема макромолекулы, ее способности изменять форму в зависимости от природы растворителя (конформационные изменения), но она не зависит от концентрации полимера в растворе и скорости взаимного перемещения слоев жидкости.

Соотношение между характеристической вязкостью и относительной молекулярной массой полимера. Штаудингер предложил формулу для определения относительной молекулярной массы ВМС:

$$\eta_{\text{уд}} = KM \cdot C, \quad (32.10)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора; K – константа, $\text{см}^3/\text{г}$; M – относительная молекулярная масса ВМС; C – концентрация ВМС в растворе, $\text{г}/\text{см}^3$.

Из уравнения (32.10) следует, что

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = KM. \quad (32.11)$$

Иными словами, отношение удельной вязкости к концентрации полимера (т.е. приведенная вязкость) пропорциональна его относительной молекулярной массе и не зависит от его концентрации в растворе.

При выводе уравнения (32.10) Штаудингер допустил, что приведенная вязкость не зависит от концентрации полимера и что линейные макромолекулы в растворе ведут себя как жесткие стержни. Но на самом деле это не так. Были предложены многочисленные эмпирические формулы, в которых их авторы пытались устранить недостатки уравнения Штаудингера. Наиболее широкое применение нашло так называемое обобщенное уравнение Штаудингера, или уравнение Марка – Хаувинка – Куна:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \quad (32.12)$$

где K и α – постоянные для данного полимергомологического ряда и данного растворителя. Эти константы обычно определяют опытным путем для каждой системы «растворитель – растворенное вещество», используя соединения с известной относительной молекулярной массой, потому что до сих пор нет теории, пригодной для их расчета. Константы K и α , определенные для данной системы «полимер – растворитель», нельзя использовать для другой системы. Константа K имеет величину порядка 10^{-4} . У жестких макромолекул $\alpha \approx 1$, для гибких полимерных молекул, приближающихся по форме к сфере, $\alpha \approx 0,5$, а у сильно заряженных полиэлектролитов $\alpha \approx 2$.

Зависимость (32.12) можно записать также в виде:

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M. \quad (32.13)$$

Данное уравнение является уравнением прямой в координатах $\ln M$, $\ln[\eta]$. Измерив характеристическую вязкость нескольких стандартных препаратов с известными относительными мо-

лекулярными массами и разместив соответствующие точки в координатах $\ln M$, $\ln[\eta]$ (рис. 32.5), можно убедиться в справедливости выражения (32.13) для данного случая. Если нанесенные на график точки действительно лежат на одной прямой, то длина отрезка, отсекаемого ею на оси $\ln[\eta]$, и тангенс угла β ее наклона дают соответственно величины $\ln K$ и α в формуле (32.13). Теперь не составляет труда вычислить или определить непосредственно на графике неизвестную относительную молекулярную массу фракции полимера, для которой измерена характеристическая вязкость.

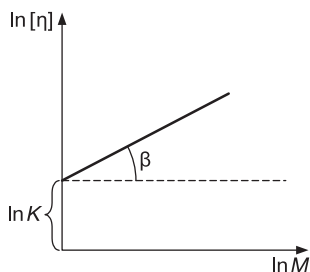


Рис. 32.5. Зависимость характеристической вязкости от относительной молекулярной массы фракций полимергомологического ряда

Вискозиметрия. Это гидродинамический метод, основанный на измерении вязкости жидкостей и растворов. Метод позволяет определить относительную молекулярную массу растворенного полимера, а также получить данные о размерах и форме его молекул. Вязкость можно определять различными способами, например методом падающего шарика, методом истечения жидкости через капилляр и др.

Определение вязкости *методом истечения жидкости* основано на измерении времени истечения одинаковых объемов раствора и растворителя через один и тот же капилляр и при одной и той же температуре, что позволяет рассчитать относительную вязкость. Согласно закону Пуазейля, объем жидкости V , перетекающей через капиллярную трубку, прямо пропорционален времени перетекания t , давлению столба жидкости P , четвертой степени радиуса капилляра r и обратно пропорционален длине капилляра l и вязкости η :

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8l\eta}. \quad (32.14)$$

Из этого следует, что вязкость равна:

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8Vl}. \quad (32.15)$$

Для измерения вязкости данным методом чаще используют капиллярные вискозиметры, представляющие собой ви-

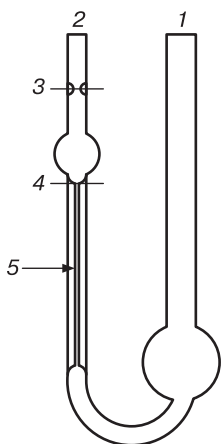


Рис. 32.6. Вискозиметр Оствальда

доизмененные варианты вискозиметра Оствальда (рис. 32.6). Для данного вискозиметра длина капилляра l и ее радиус r , а также объем вытекающей жидкости V постоянны. Следовательно, их можно заменить константой K :

$$\frac{\pi r^4}{8Vl} = K. \quad (32.16)$$

Тогда уравнение (32.17) принимает вид:

$$\eta = K \cdot Pt, \quad (32.17)$$

Согласно данному уравнению, при постоянном давлении столба жидкости вязкость пропорциональна времени истечения. В таком случае относительная вязкость выражается следующим уравнением:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{kPt}{kP_0t_0} = \frac{Pt}{P_0t_0}. \quad (32.18)$$

Если жидкости вытекают под влиянием собственной тяжести при равных высотах столба жидкости, то отношение давлений можно заменить отношением плотностей. Поскольку при измерении вязкости разбавленных растворов ВМС плотности растворителя и раствора считают равными друг другу, то относительную вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}, \quad (32.19)$$

где t – время истечения разбавленного раствора ВМС; t_0 – время истечения чистого растворителя.

Измерив время истечения растворителя и растворов с различными концентрациями полимера и рассчитав последовательно относительную (32.19), удельную (32.7) и приведенную (32.8) вязкости для этих растворов, строят график зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/C$ от концентрации C . Прямую экстраполируют на ось ординат и находят значение $[\eta]$. Затем по уравнению (32.11) рассчитывают относительную молекулярную массу полимера.

Применение вискозиметрии для медико-биологических исследований.

Величина характеристической вязкости позволяет определить как относительную молекулярную массу полимера, так и размеры и форму его макромолекул. Например, если растворы белков характеризуются величинами $[\eta]$, лежащими между 3,0 и 4,0 см³/г, то столь малое значение данных величин указывает на глобулярную, весьма компактную структуру этих белков, форма которых незначительно отличается от сферы. Большие значения $[\eta]$ указывают либо на высокую степень асимметричности белков, либо на большой объем, занимаемый данными белками в растворе.

Зависимость приведенной вязкости растворов биополимеров от их концентрации для макромолекул с разными значениями относительной молекулярной массы графически выражается прямыми с разным наклоном, который тем меньше, чем меньше масса макромолекулы (рис. 32.7).

Угол наклона прямых в этих же координатах зависит и от формы макромолекул. При одинаковых M для молекул со сферической симметрией прямая более пологая, чем для стержней.

При вискозиметрическом определении относительных молекулярных масс биополимеров используются разнообразные эмпирические формулы, связывающие $[\eta]$ с M . Так, для белков, подвергнутых денатурации в 6 М растворе хлорида гуанидиния (вещество, которое разрывает все водородные связи так, что белок превращается в статистический клубок, если отсутствуют дисульфидные связи внутри одной полипептидной цепи), известно следующее соотношение:

$$[\eta] = 0,716 n^{0,66}, \quad (32.20)$$

где n – число аминокислотных остатков в белке. Зная среднюю молекулярную массу на один остаток, равную 115, и число аминокислотных остатков в белке, можно рассчитать его относительную молекулярную массу.

Для двухцепочечных линейных молекул ДНК было найдено, что соотношение между $[\eta]$ и M можно записать следующим образом:

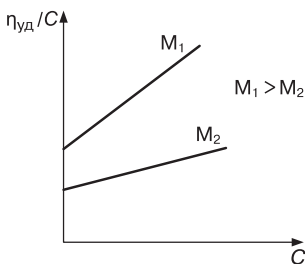


Рис. 32.7. График зависимости отношения $\eta_{уд}/C$ от концентрации C для двух разных молекул ДНК

$$0,665 \lg M = 2,863 + \lg([h] + 5). \quad (32.21)$$

Это истинно эмпирическое уравнение можно использовать для вычисления M при условии, что образец ДНК гомогенен по молекулярной массе. Данное ограничение следует иметь в виду вследствие большой чувствительности ДНК к деградации в процессе выделения и очистки.

32.5. Устойчивость растворов ВМС и способы выделения биополимеров из их растворов

Растворы ВМС – термодинамически устойчивые системы. Их устойчивость обусловлена не только хорошим сродством полимера с растворителем (лиофильностью), но в значительной степени конформационными возможностями полимерной цепи, т.е. энтропийным фактором. Следовательно, нарушить устойчивость растворов полимеров возможно или уменьшением количества «свободного» растворителя или уменьшением энтропийного фактора. Первое достигается добавлением к раствору ВМС десольватирующих веществ, например добавлением к водному раствору полимера-электролита. Понижение энтропийного фактора возможно за счет образования межмолекулярных связей, например при увеличении концентрации полимера в растворе.

Высаливание. Процесс выделения ВМС из раствора при добавлении в раствор десольватирующих веществ (электролитов или неэлектролитов) называется *высаливанием*. Это явление не следует отождествлять с коагуляцией коллоидных систем. Например, коагуляция гидрозолей происходит при введении сравнительно небольших количеств электролита и представляет собой в основном необратимое явление. Высаливание же из водного раствора полимера происходит при добавлении относительно больших количеств электролита, не подчиняется правилу Шульце – Гарди и является вполне обратимым процессом – при добавлении избытка растворителя или после удаления из системы электролита (промыванием или диализом) ВМС снова растворяется.

Различен и механизм обоих явлений. Коагуляция зольей электролитами происходит в результате адсорбции ионов электролита и сжатия ДЭС коллоидных частиц при уменьшении агрегативной устойчивости системы. Выделение же ВМС из раствора при добавлении электролита объясняется умень-

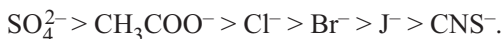
шением способности воды растворять полимер ввиду связывания ее молекул гидратирующимися ионами электролита. Поэтому в первом случае достаточно незначительного количества электролита, а во втором – необходимо большое.

Добавление к системе с выпавшим ВМС растворителя (воды) восстанавливает сольватную (гидратную) оболочку полимера вследствие увеличения количества «свободного» растворителя. Другими словами, растворителя хватает для восстановления сольватных (гидратных) оболочек макромолекул, а также для растворения полимера.

Из сказанного следует, что чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он будет уменьшать способность среды растворять ВМС и, следовательно, высаливающее действие ионов соответствует их порядку в лиотропном ряду. Так, катионы по мере уменьшения их высаливающего действия располагаются в ряд



Подобный же ряд анионов имеет вид



Следует отметить, что обычно более сильный высаливающий эффект вызывают анионы.

Высаливание полимера путем добавления неэлектролитов принципиально не отличается от выделения ВМС из раствора электролитом. Обычно это жидкость, которая растворяет полимер хуже, чем растворитель (например, для белка – спирт, а для каучука – ацетон).

Высаливание является одним из методов фракционирования ВМС, поскольку способность данных соединений выделяться из раствора весьма сильно зависит от их химической природы и резко возрастает с увеличением относительной молекулярной массы. Особенно широкое применение фракционирование с помощью высаливания приобрело для разделения белков. Чаще всего для их высаливания используется сульфат аммония. Эта соль отличается хорошей растворимостью, мало изменяющейся при понижении температуры. Применяя водные растворы сульфата аммония разной концентрации, добиваются фракционированного осаждения белков: белки с большей относительной молекулярной массой осаждаются при добавлении растворов сульфата аммония малых концентраций, и

наоборот. В данном случае высаливание электролитом часто сочетают с введением в систему неэлектролита и охлаждением раствора.

Высаливание белков целесообразно проводить при значении рН среды, близком к ИЭТ. При значениях рН больше или меньше ИЭТ возрастает заряд, вследствие чего молекулы растворителя активнее разрыхляют полимерную сетку, увеличивая устойчивость системы.

Застудневание. Ранее указывалось, что при ограниченном набухании образуется студень, который представляет собой пространственную сетку из макромолекул полимера, заполненную молекулами растворителя. Однако может происходить и обратный процесс, когда раствор полимера переходит в состояние студня. Этот процесс называется *застудневанием* или *желатинированием*.

Сетчатые (пространственные) структуры формируются в студнях в результате возникновения водородных связей, электростатических взаимодействий или более прочных химических связей между различными участками макромолекул. Если эти связи в студне являются водородными или электростатическими, то прочность его мала и он легко разрушается. Примером таких систем служат студни желатина и агар-агара.

Процесс застудневания протекает в течение определенного промежутка времени не только при комнатной температуре, но и при более низких температурах. Время, необходимое для формирования рыхлых сетчатых структур студней, называется *периодом созревания*.

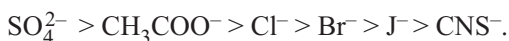
На процесс застудневания существенно влияют размеры и разветвленность макромолекул полимеров. Особенно легко образуют студни ВМС, у которых длина макромолекул достигает нескольких тысяч ангстрем и в тысячи раз превышает их поперечные размеры.

Более концентрированные растворы ВМС при прочих равных условиях легче образуют студни, чем разбавленные, например растворы желатина с массовой долей 2 %, и более легко превращаются в студни при комнатной температуре. Растворы с меньшей массовой долей (0,5–1 %) образуют неустойчивые студни, которые плохо сохраняют форму; а еще более разбавленные не желатинируются вовсе. Зависимость процесса образования студня от концентрации объясняется тем, что в более концентрированных растворах уменьшается расстояние между макромолекулами и поэтому увеличивается число их

столкновений и облегчается образование структур за счет их сцепления активными центрами.

Повышение температуры способствует усилению поступательного и колебательного движения макромолекул и благоприятствует разрыву связей между ними, что затрудняет застудневание. При понижении температуры ускоряется агрегация макромолекул полимера и процесс застудневания идет легче. Поэтому растворы, не застудневающие при комнатной температуре, в случае ее понижения образуют твердые студни.

Электролиты по-разному влияют на скорость застудневания: одни – ускоряют, другие – замедляют, а некоторые – даже исключают возможность перехода ВМС в студень. На застудневание главным образом влияют анионы. Экспериментально установлено, что соли серной и уксусной кислот ускоряют процесс застудневания, хлориды и иодиды замедляют, а роданиды приостанавливают его. По мере уменьшения действия анионов на процесс застудневания они располагаются в следующий ряд:



Различия в указанных свойствах электролитов объясняются степенью их гидратации, которая уменьшается у анионов слева направо в этом ряду. Замедляющее действие анионов на процесс застудневания наблюдается, начиная с хлорид-иона.

Застудневание лучше всего протекает при pH раствора, соответствующем ИЭТ белка.

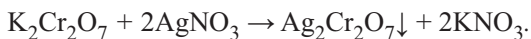
Студни являются гомогенными системами, которые обладают упругими свойствами, нетекучи и способны сохранять форму. Упругость студней определяется прочностью и гибкостью макромолекулярной сетки, а также свойствами ориентированных слоев молекул растворителя. Особенно это характерно для полярных макромолекул в водной среде. Гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную сетку. Таким образом, жидкость, заполняющую сетку студня, можно условно разделить на две части: «свободную» и «связанную», входящую в состав сольватных оболочек.

Связанная вода обладает особыми свойствами: большей плотностью, пониженной температурой замерзания (до -15°C), потерей растворяющей способности и т.д. Связанная вода студней играет большую роль в нашей жизни, поскольку присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспе-

чивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей.

При старении студни теряют гомогенность. Это явление называют *синерезисом*. Он сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки и уменьшением объема студня за счет выделения жидкой фазы. Примеры синерезиса – отделение сыворотки при свертывании крови, скисании молока и др. Студни не способны восстанавливать свою структуру.

Из-за наличия пространственной сетки в студнях отсутствует перемешивание. Поэтому в них реагирующие вещества соприкасаются в результате медленной диффузии и химические реакции имеют свои особенности, в частности, специфически протекают реакции осаждения. Например, если в студень желатина заранее ввести некоторое количество дихромата калия, а затем добавить более концентрированный раствор нитрата серебра, то возникает окрашенный осадок дихромата серебра:



При стоянии в результате диффузии нитрата серебра осадок распространяется вглубь студня, но не сплошной массой: возникают периодические зоны осадка, отделенные друг от друга совершенно прозрачными промежутками. Эти реакции получили название *периодических*. Их впервые наблюдал немецкий химик Р. Лизеганг (1886).

Периодическими реакциями объясняют сложное распределение окраски многих минералов, генерацию нервных импульсов, мышечные сокращения, сложное строение камней, образующихся в почках, печени и желчном пузыре.

Коацервация. При нарушении устойчивости раствора белка или полисахарида возможно образование *коацервата* – новой жидкой фазы, обогащенной биополимером. Коацерват может выделяться в виде капель или образовывать сплошной слой, что приводит к расслаиванию системы на две фазы. Одна из фаз представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в ВМС.

Коацервацию можно вызвать изменением температуры, pH среды или введением низкомолекулярных веществ.

Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах. Л.И. Опарин считал, что коацерваты сыграли большую роль в процессах происхождения жизни на Земле.

Коацервацию используют при микрокапсулировании лекарственных веществ. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера. В результате на поверхности лекарственного вещества формируется оболочка из адсорбированных капелек коацервата полимера. Капельки сливаются в сплошной слой на поверхности частиц лекарственного вещества и специальной обработкой переводятся в твердое состояние. Образовавшаяся твердая оболочка обеспечивает устойчивость, увеличивает длительность действия и устраняет неприятный вкус лекарственного вещества.

32.6. Методы измерения ИЭТ белков

Свойства белков в ИЭТ изменяются по сравнению с их обычным состоянием, что используется для измерения ИЭТ белка. В условиях ИЭТ вязкость растворов белков, их растворимость, степень гидратации и набухания становятся минимальными, а сами белки утрачивают электрофоретическую подвижность. В ИЭТ белковые растворы подвергаются наибольшей коагуляции и имеют самую высокую скорость желатинирования.

Изоэлектрическую точку белков определяют прямыми и косвенными методами. К первым относятся методы, при которых определяется рН раствора белка, когда подвижность частиц в постоянном электрическом поле равна нулю (электрофоретические методы). Косвенные методы основаны на установлении рН раствора, при котором наблюдаются минимальные значения вязкости и степени набухания или максимальные значения скоростей желатинирования и коагуляции белка.

Основные вопросы темы

1. Понятие о ВМС. Их классификация и химическое строение. Значение биополимеров.

2. Образование и свойства растворов ВМС. Отличие растворов ВМС от коллоидных растворов. Общие свойства растворов ВМС и коллоидных растворов. Специфические свойства растворов ВМС.

3. Термодинамика образования растворов ВМС.

4. Механизм набухания и растворения ВМС. Ограниченное и неограниченное набухание. Влияние различных факторов на набухание и растворение ВМС. Степень набухания. Медико-биологическое значение процессов набухания.

5. Устойчивость растворов ВМС и способы выделения биополимеров из их растворов. Денатурация.

6. Осмотическое давление растворов ВМС. Осмометрический метод определения молярной массы ВМС. Уравнение Галлера.

7. Вязкость растворов ВМС. Вискозиметрический метод определения относительной молекулярной массы ВМС. Уравнение Штаудингера. Уравнение Марка – Хаувинка – Куна.

8. Значение определения вязкости для медико-биологических исследований.

9. Белки как полиэлектролиты. Методы определения ИЭТ белков.

32.7. Экспериментальные работы

Работа 1. Изучение физико-химических свойств биополимеров.

Цель работы: экспериментально подтвердить зависимость степени набухания ВМС от природы растворителя и pH среды; научиться определять изoeлектрическую точку белка; изучить влияние электролитов на растворимость белков.

Ход работы

Задание 1. Определить степень набухания резины в воде, бензине и скипидаре.

Взвешивают три кусочка резины (каждый отдельно) и опускают один в бюкс с водой, другой – в бюкс с бензином, третий – в бюкс со скипидаром. Через 30 мин вынимают кусочки из растворителей, отжимают между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают степень набухания по формуле (32.1). Полученные данные оформляют в виде таблицы.

Растворитель	Масса полимера		Степень набухания
	исходного	набухшего	
Вода Скипидар Бензин			

Делают вывод о зависимости степени набухания резины от природы полимера и растворителя.

Задание 2. Определить степень набухания желатина при различных значениях pH среды.

В сухие мерные пробирки на 10 мл вносят по 0,5 мл порошка желатина и добавляют до верхней метки следующие растворы: в первую – 0,1 М раствор соляной кислоты, во вторую – $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор соляной кислоты, в третью – $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор гидроксида натрия, в четвертую – 0,1 М раствор гидроксида натрия. Содержимое пробирок перемешивают палочкой, которую после каждого перемешивания промывают дистиллированной водой. Через 30 мин определяют объем набухшего желатина и рассчитывают степень набухания по формуле (36.1). Полученные данные оформляют в виде таблицы.

Система	pH среды	Объем полимера		Степень набухания
		исходного, V_0	набухшего, V	
0,1 М раствор HCl $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор HCl $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор NaOH 0,1 М раствор NaOH				

Строят график зависимости степени набухания от pH среды и делают вывод о влиянии pH среды на степень набухания желатина.

Задание 3. Определить ИЭТ.

В каждую из пяти центрифужных пробирок наливают по 1 мл ацетатного буфера с pH 3,2; 4,1; 4,7; 5,3; 6,2. Добавляют по 0,5 мл раствора белка (желатина) с массовой долей от 0,5 до 1 % и по 1 мл ацетона. Содержимое пробирок тщательно перемешивают, на темном фоне отмечают степень мутности проб и качественно оценивают ее по пятибалльной шкале. В случае слабовыраженной мутности в каждую пробирку вносят еще по 0,5 мл ацетона. Максимум мутности соответствует максимальной коагуляции белка, которая наблюдается в пробирке с раствором, pH которого равен ИЭТ белка.

Для более четкого обнаружения максимальной коагуляции белка пробирки помещают в центрифугу и центрифугируют их в течение 2–3 мин при скорости вращения 3000 об/мин. На дне пробирок появляются осадки. Надосадочную жидкость сливают быстрым опрокидыванием пробирок. К осадку добавляют по 2 мл биуретова реактива (смесь растворов сульфата

меди (II) и натрия-калия тартрата). Интенсивность фиолетовой окраски в пробах пропорциональна количеству выпавшего белка. Интенсивность окраски оценивают визуально по пятибалльной шкале или измеряют оптическую плотность растворов с помощью фотоколориметра (используют кювету с толщиной слоя 10 мм и желтый светофильтр).

Результаты записывают в виде таблицы по указанному образцу:

рН	3,2	4,1	4,7	5,3	6,2
Степень мутности					
Интенсивность окраски (по пятибалльной шкале или измеряют адсорбцию A)					

На основании проделанной работы определяют ИЭТ желатина.

Задание 4. Провести осаждение желатина из раствора методом высаливания.

К раствору белка в пробирке приливают насыщенный раствор сульфата аммония до выпадения белка в осадок. Затем, добавляя в пробирку воду, добиваются полного растворения осадка. В выводе анализируют механизмы, объясняющие выпадение белка в осадок и его растворение.

Работа 2. Определение относительной молекулярной массы полиглюкина вискозиметрическим методом.

Цель работы: определить относительную молекулярную массу полиглюкина вискозиметрическим методом.

Реактивы и приборы: вискозиметр; секундомер; растворы полиглюкина с его массовыми долями 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 соответственно.

Сущность работы сводится к точному определению времени истечения равных объемов чистого растворителя (воды) и исследуемых растворов в вискозиметре. На основании экспериментальных и расчетных данных определяют относительную молекулярную массу полиглюкина.

Полиглюкин является продуктом кислотного гидролиза нативного декстрана ($C_6H_{10}O_5$) n – полисахарида бактериального происхождения. Раствор полиглюкина с его массовой долей 6 % и относительной молекулярной массой в пределах от 40 000 до 60 000 в физиологическом растворе хлорида натрия используют в качестве кровезаменителя.

Ход работы

Высушенный вискозиметр Оствальда (см. рис. 32.6) устанавливают строго вертикально в водяном термостате при определенной температуре. В широкое колено 1 вискозиметра наливают 10 мл дистиллированной воды (растворитель). С помощью резиновой груши переводят воду в узкое колено 2 на 1–2 см выше верхней метки 3, и дают воде свободно перейти в широкое колено вискозиметра. Как только уровень воды опустится до верхней метки, включают секундомер. Когда уровень воды опустится до нижней метки 4, выключают секундомер и записывают время истечения воды через капилляр 5. Измерение следует повторить не менее 3 раз. Затем воду выливают через широкое колено и вискозиметр ополаскивают наиболее разбавленным раствором полиглюкина. Определяют время истечения через капилляр вискозиметра растворов полиглюкина, начиная с раствора наименьшей концентрации. Для каждого раствора измерения повторяют не менее трех раз. Для расчетов берут среднее время истечения, найденное по трем измерениям.

Рассчитывают относительную, удельную и приведенную вязкости растворов по формулам (32.19; 32.7; 32.8). Строят график зависимости $\eta_{\text{уд}}/C$ от концентрации C . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, отвечает характеристической вязкости $[\eta]$ (см. рис. 32.4).

Рассчитывают относительную молекулярную массу полиглюкина, подставляя найденное значение $[\eta]$ в уравнение Марка – Хаувинка – Куна (32.12). Для водных растворов полиглюкина константы K и α соответственно равны $9,66 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ и 0,5.

Результаты измерений и расчетов записывают в виде следующей таблицы:

$C, \text{ г/см}^3$	Время истечения, с				$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{прив}} \text{ см}^3/\text{г}$
	t_1	t_2	t_3	$t_{\text{ср}}$			

В выводе отмечают возможность применения раствора полиглюкина в качестве кровезаменителя, опираясь на найденное значение относительной молекулярной массы.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите, какие ВМС являются биополимерами:

- а) белки; в) натуральный каучук;
б) крахмал; г) гликоген.

2. Укажите факторы, от которых зависит заряд молекулы белка:

- а) концентрация ионов водорода H^+ в растворе;
б) число карбоксильных и аминных групп;
в) природа растворителя;
г) степень ионизации функциональных групп.

3. В ИЭТ белок имеет минимальные значения:

- а) электрофоретической подвижности;
б) суммарного заряда макромолекул;
в) степени гидратации;
г) степени набухания.

4. Раствор белка в ИЭТ имеет максимальные значения:

- а) осмотического давления; в) скорости коагуляции;
б) вязкости; г) скорости желатинирования.

5. Укажите свойства, общие как для коллоидных растворов, так и для растворов ВМС:

- а) небольшая величина осмотического давления;
б) гомогенность;
в) растворы образуются самопроизвольно;
г) светорассеяние.

6. Процесс образования растворов ВМС сопровождается:

- а) ограниченным набуханием;
б) неограниченным набуханием;
в) уменьшением свободной энергии Гиббса;
г) увеличением свободной энергии Гиббса.

7. Укажите, какие факторы увеличивают степень набухания:

- а) добавление в раствор белка сульфата натрия;
б) добавление в раствор белка роданида натрия;
в) уменьшение температуры;
г) изменение рН раствора по отношению к ИЭТ белка.

8. Укажите, какие факторы ускоряют процесс застуднения (желатинирования) раствора полимера:

- а) повышение температуры;
б) понижение температуры;

- в) увеличение концентрации полимера в растворе;
- г) добавление в раствор полимера иодида калия.

9. Укажите, какие методы используют для очистки и выделения белков:

- а) денатурацию;
- б) высаливание;
- в) электрофорез;
- г) гель-фильтрацию.

10. Укажите факторы, от которых зависит значение вязкости раствора ВМС:

- а) температура;
- б) концентрация ВМС;
- в) относительная молекулярная масса полимера;
- г) форма и объем макромолекулы полимера.

11. Укажите методы определения относительной молекулярной массы ВМС:

- а) криоскопический;
- б) метод светорассеяния;
- в) осмометрический;
- г) вискозиметрический.

12. Укажите, какие уравнения используются для определения относительных молекулярных масс полимеров:

- а) Вант-Гоффа;
- б) Галлера;
- в) Штаудингера;
- г) Марка – Хаувинка – Куна.

13. Укажите, какое допущение сделал Штаудингер при выводе своего уравнения:

- а) линейные макромолекулы ведут себя в растворе как жесткие стержни;
- б) макромолекулы в растворе свертываются в клубок;
- в) гибкие макромолекулы в растворе по форме приближаются к сфере;
- г) приведенная вязкость не зависит от концентрации раствора ВМС.

14. Укажите факторы, от которых зависит характеристическая вязкость:

- а) природа полимера;
- б) относительная молекулярная масса полимера;
- в) концентрация полимера в растворе;
- г) скорость взаимного перемещения слоев жидкости.

15. Укажите, какая вязкость позволяет судить о конформационных изменениях макромолекулы ВМС:

- а) удельная;
- б) приведенная;
- в) характеристическая;
- г) относительная.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Время истечения воды в вискозиметре Оствальда равно 50 с, а время истечения раствора полиглиюкина с его массовой долей 2 % – 72 с. Рассчитайте приведенную вязкость раствора.

Ответ: 22 см³/г.

2. Время истечения в вискозиметре раствора полимера с массовой долей его 1 % в 2 раза больше, чем чистого растворителя. Вычислите относительную молекулярную массу полимера, если постоянная K в уравнении Штаудингера равна $2 \cdot 10^{-3}$ см³/г (макромолекулы полимера в растворе представляют собой жесткие палочки).

Ответ: 50 000.

3. Вычислите относительную молекулярную массу белка миоглобина, если его характеристическая вязкость в водном растворе равна 3,1 см³/г. Константы K и α в уравнении Марка–Хаувинка – Куна равны соответственно $2,32 \cdot 10^{-2}$ см³/г и 0,5.

Ответ: 17 850.

4. ИЭТ трех белков равны 3,8, 4,6 и 5,1. Какой из этих белков будет сильнее набухать в буферном растворе с pH 4,7, а какой меньше всего? Ответ поясните.

5. В каком из растворов следующих солей – NaI, Na₂SO₄, NaCNS, NaCl – при равной их молярной концентрации степень набухания биополимеров будет наибольшая, в каком – наименьшая? Почему?

6. Пять навесок белка с ИЭТ 5,1 залили растворами, pH которых соответственно равен 1,0; 4,0; 5,0; 6,5; 8,0. Постройте графическую зависимость степени набухания данного белка от pH среды.

7. Миозин мышц с ИЭТ 5,0 помещен в раствор, в котором концентрация H⁺-ионов в 100 раз больше, чем в чистой воде. Какой заряд имеет белок в этом растворе?

8. К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если его ИЭТ 4,0, а pH раствора 5,0?

9. Пепсин желудочного сока с ИЭТ 2,0 растворен в буферных растворах с pH 1,9; 4,75; 9,24. При каком значении pH устойчивость раствора белка наибольшая?

10. В четыре пробирки, содержащие по 10 мл раствора желатина, добавили равные объемы 1 М растворов CH_3COONa , NaCNS , Na_2SO_4 и NaNO_3 . Объясните, какой из электролитов будет оказывать наибольшее высаливающее действие, какой – наименьшее.

11. В пять пробирок, содержащих по 1 мл аммиачного буфера с pH 8,2; 9,1; 9,7; 10,3 и 11,2, добавили по 1 мл раствора белка с ИЭТ 9,2 и одинаковый объем ацетона. В какой из пробирок и почему произойдет максимальная коагуляция белка?

12. В четыре пробирки, содержащие одинаковый объем раствора белка, добавили равные объемы растворов KI , CH_3COOK , KCNS и K_2SO_4 с одинаковой концентрацией. В какой из пробирок желатинирование раствора белка протекает быстрее всего?

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте относительную молекулярную массу поливинилового спирта, если постоянные в уравнении Марка – Хаувинка – Куна для раствора поливинилового спирта в воде равны $K = 4,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, $\alpha = 0,74$, характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$K = 4,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$	Подставляют значения K , α и $[\eta]$ в уравнение (32.12):
$\alpha = 0,74$	
$[\eta] = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$	$0,15 = 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$, или
$M - ?$	$M^{0,74} = \frac{0,15}{4,53} \cdot 10^5 = 3,311 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 =$
	$= 3,311 \cdot 10^3$, т.е. $M^{0,74} = 3311$.

Логарифмируют это равенство: $0,74 \lg M = \lg 3311$. Значение $\lg 3311$ находят по таблице логарифмов.

$\lg M = \frac{3,5198}{0,74} = 4,757$, т.е. $\lg M = 4,757$. По таблице антилогарифмов находят значение M . Оно равно 57 150.

Ответ: 57 150.

Задача 2. Постоянные Штаудингера в уравнении Марка – Хаувинка – Куна для раствора амилозы в диметилсульфоксиде следующие: $K = 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, $\alpha = 0,64$. Используя экспериментальные данные, рассчитайте относительную молекулярную массу амилозы:

$C, \text{ г}/100 \text{ см}^3$	Относительная вязкость
0,15	1,09
0,20	1,12
0,30	1,19
0,40	1,26
0,50	1,34

Дано:

$$K = 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$$

$$\alpha = 0,64$$

$M_{\text{амилозы}} - ?$

Решение

Рассчитывают удельную и приведенную вязкости по формулам (32.10; 32.8). Затем строят график зависимости $\eta_{\text{уд}}/C$ от концентрации. Путем экстраполяции прямой на ось ординат получают отрезок, соответствующий предельному значению приведенной вязкости $[\eta]$ (см. рис. 32.4). Результаты расчетов сводят в таблицу:

$C, \text{ г}/\text{см}^3$	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/C, \text{ см}^3/\text{г}$	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$
0,0015	1,09	0,09	60	56
0,0020	1,12	0,12	60	
0,0030	1,19	0,19	63	
0,0040	1,26	0,26	65	
0,0050	1,34	0,34	68	

Рассчитывают относительную молекулярную массу амилозы по уравнению (32.12):

$$56 = 3,06 \cdot 10^{-2} M^{0,64}, \text{ или } M^{0,64} = 56/3,06 \cdot 10^{-2} = 1830.$$

Логарифмируют последнее равенство: $0,64 \lg M = \lg 1830$. Значение $\lg 1830$ находят по таблице логарифмов ($\lg = 1830 = 3,2625$), тогда $\lg M = 3,2625/0,64$ или $\lg M = 5,098$. По таблице антилогарифмов находят значение $M = 125\ 300$.

Ответ: 125 300.

Задача 3. Рассчитайте относительную молекулярную массу белка миоглобина, если постоянные в уравнении Марка – Хаувинка – Куна для раствора данного белка в воде равны $K = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, $\alpha = 0,5$, характеристическая вязкость $[\eta] = 3,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

<i>Дано:</i>	<i>Решение</i>
$K = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ $\alpha = 0,5$ $[\eta] = 3,1 \text{ см}^3/\text{г}$	Для расчетов используем уравнение (32.12): $3,1 = 2,32 \cdot 10^{-2} M^{0,5}.$
$M_{\text{миоглобина}} - ?$	$M^{0,5} = \frac{3,1 \cdot 10^2}{2,32} = 1,336 \cdot 10^2 = 133,6, \text{ т.е.}$ $M^{0,5} = 133,6.$

Возводим обе части равенства в квадрат и получаем относительную молекулярную массу:

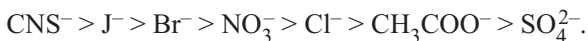
$$M = (133,6)^2 = 17\,849.$$

Ответ: 17 849.

Задача 4. В четыре пробирки с 1 М растворами CH_3COOK , KCNS , K_2SO_4 и KCl поместили по 0,5 г полярного полимера. В каком из растворов электролита набухание полимера максимально, в каком – минимально и почему?

Решение

Действие ионов электролитов на набухание ВМС связано с их способностью к гидратации. По способности уменьшать набухание анионы располагаются в ряд (при одном и том же катионе):



Поскольку ионы CNS^- набухание усиливают, а ионы SO_4^{2-} тормозят, то в растворе KCNS набухание максимально, а в растворе K_2SO_4 – минимально.

Задача 5. ИЭТ пепсина желудочного сока находится при pH 2,0. Каков будет знак заряда макромолекулы фермента при помещении его в буферный раствор с pH 8,5?

Дано:

ИЭТ = 2,0
pH = 8,5

Знак заряда
пепсина – ?

Решение

При помещении пепсина в раствор с pH среды большей ИЭТ подавляется диссоциация аминокрупп и макромолекулы фермента приобретают отрицательный заряд.



Задача 6. Желатин помещен в буферный раствор с pH 3. Определите знак заряда частиц желатина, если ИЭТ белка равна 4,7.

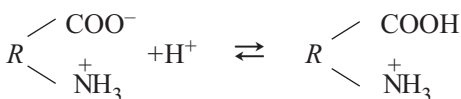
Дано:

ИЭТ = 4,7
pH = 3

Знак заряда
желатина – ?

Решение

При помещении желатина в раствор с pH среды, меньшим ИЭТ, подавляется диссоциация карбоксильных групп и частицы желатина приобретают положительный заряд:



Задача 7. ИЭТ белка альбумина равна 4,9. Белок помещен в буферную смесь с концентрацией водородных ионов 10^{-6} моль/л. Определите направление движения частиц белка при электрофорезе.

Дано:

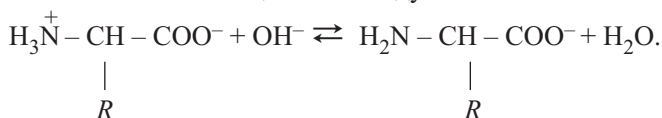
ИЭТ = 4,9
[H⁺] = 10^{-6} моль/л

Направление дви-
жения частиц – ?

Решение

Если концентрация ионов водорода 10^{-6} моль/л, то pH среды равен 6, так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Поскольку pH среды больше ИЭТ ($6 > 4,9$), то, согласно следующему уравнению, белок приобретает отрицательный заряд и при электрофорезе перемещается к аноду:



ПРИЛОЖЕНИЕ

Термодинамические свойства некоторых веществ при 298 К

$\Delta_f H^0(298 \text{ К})$ – стандартная теплота образования вещества, кДж/моль; $\Delta_f G^0(298 \text{ К})$ – стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль; $S^0(298 \text{ К})$ – стандартная энтропия вещества, Дж/(моль · К); к – кристаллическое состояние; ж – жидкое состояние; г – газообразное состояние; *aq* – вещество (ион) в водном растворе.

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H^0(298 \text{ К})$	$\Delta_f G^0(298 \text{ К})$	$S^0(298 \text{ К})$
1	2	3	4	5
Ba ²⁺	<i>aq</i>	–538	–561	12,6
BaCl ₂	к	–860	–811	126
BaCl ₂ · 2H ₂ O	к	–1462	–1296	203
BaSO ₄	к	–1465	–1353	132
Br ₂	ж	0	0	152
Br ₂	г	30,7	3,1	245
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	–111	–137	198
CO ₂	г	–393,5	–394,4	214
CO ₂	<i>aq</i>	–413	–386	121
H ₂ CO ₃	<i>aq</i>	–700	–623	187
HCO ₃ [–]	<i>aq</i>	–691	–587	95
CO ₃ ^{2–}	<i>aq</i>	–676	–528	–53
Ca ²⁺	<i>aq</i>	–543	–553	–55
CaO	к	–636	–603	40
Ca(OH) ₂	к	–987	–897	76
CaSO ₄	к	–1432	–1320	107
CaSO ₄ · 2H ₂ O	к	–1762	–1565	194
CaCl ₂	к	–795	–750	114
CaCl ₂	<i>aq</i>	–878	–815	55
CaCl ₂ · 6H ₂ O	к	–2607		
CaCO ₃	к	–1207	–1129	93
Cl ₂	г	0	0	223
Cl ₂ O	г	76	94	266
HCl	г	–92,3	–95,3	186,7
HCl	<i>aq</i>	–167	–131	55
CuCl	к	–136	–118	84,5
CuCl ₂	к	–206		
CuSO ₄	к	–770	–662	113
CuSO ₄ · 5H ₂ O	к	–2278	–1880	305
F ₂	г	0	0	203

1	2	3	4	5
H ₂	г	0	0	131
H ⁺	<i>aq</i>	0	0	0
OH ⁻	<i>aq</i>	-230	-157	-10,5
H ₂ O	ж	-286	-237	70
H ₂ O	г	-242	-229	189
H ₂ O ₂	ж	-188	-118	
H ₂ O ₂	<i>aq</i>	-191		
KAl(SO ₄) ₂ × × 12H ₂ O	к	-6057	-5137	687
KBr	к	-392	-379	96
KBr	<i>aq</i>	-372	-385	183
KCl	к	-436	-408	83
KCl	г	-216	-235	239,5
KCl	<i>aq</i>	-419	-413	158
KClO ₃	к	-391	-290	143
KJ	к	-328	-322	104
KJ	<i>aq</i>	-307	-334	212
KNO ₃	к	-493	-393	133
KNO ₃	<i>aq</i>	-458	-393	291
KMnO ₄	к	-813	-714	172
K ₂ SO ₄	к	-1438	-1320	176
Mg ²⁺	<i>aq</i>	-462	-456	-118
MgCO ₃	к	-1113	-1029	66
MgCl ₂	к	-642	-592	89,5
MgCl ₂ · 6H ₂ O	к	-2500	-1279	366
MgO	к	-602	-570	27
Mg(OH) ₂	к	-925	-834	63
MgSO ₄	к	-1278	-1174	91,6
MgSO ₄ · 7H ₂ O	к	-3384		
Mn ²⁺	<i>aq</i>	-219	-223	-84
MnSO ₄	к	-1064	-956	112
N ₂	г	0	0	191,5
NH ₃	г	-46,2	-16,6	192,5
NH ₃	<i>aq</i>	-80,8	-26,6	110
NH ₄ ⁺	<i>aq</i>	-133	-79,5	113
NH ₄ Cl	к	-315	-204	94,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	к	-1179	-900	220
N ₂ O	г	81,5	103,6	220
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO ₂	г	33,8	51,8	240,5
N ₂ O ₄	г	9,7	98,3	304,3
HNO ₂	<i>aq</i>	-119	-56	153
HNO ₃	ж	-173	-80	155
NO ₃ ⁻	<i>aq</i>	-207	-114	146
Na	к	0	0	51
Na ⁺	<i>aq</i>	-240	-262	60
Na ₂ CO ₃	к	-1131	-1048	136

1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times$ $\times 10\text{H}_2\text{O}$	к	-4082	-3906	
NaHCO_3	к	-948	-852	102
NaF	к	-569	-541	59
NaCl	к	-411	-384	72
NaNO_2	к	-359		
NaNO_3	к	-425	-366	116
NaOH	к	-427	-380	60
Na_2SO_3	к	-1117	-1043	146
Na_2SO_4	к	-1384	-1267	149
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \times$ $\times 10\text{H}_2\text{O}$	к	-4324	-3644	593
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times$ $\times 5\text{H}_2\text{O}$	к	-2602		
O_2	г	0	0	205
O_3	г	142	163	238
P_4	Белый	0	0	
P_4	Красный	-18,4		44,4
PCl_3	г	-306	-286	312
PCl_5	г	-399	-325	353
H_2PO_4^-	aq	-1302	-1135	89
HPO_4^{2-}	aq	-1299	-1094	-36
PO_4^{3-}	aq	-1284	-1026	-218
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	к	-964		
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times$ $\times 3\text{H}_2\text{O}$	к	-1854		
S	Ромбическая	0	0	32
S	Моноклинная	0,3	0,1	32,6
SO_2	г	-297	-300	249
SO_3	г	-395	-370	256
H_2S	г	-20	-33	206
H_2SO_4	aq	-907	-742	17
HSO_4^-	aq	-886	-753	127
SO_4^{2-}	aq	-907	-742	17,2

ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ ТЕСТОВОГО САМОКОНТРОЛЯ

Часть первая. Общая химия

Глава 1. Строение атома и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
а	б	б	в	авг	б	б	г	б	б	в	г	а	бвг	а
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
в	б	г	г	бв	в	в	в	б	в	г	авг	а	бвг	г

Глава 2. Химическая связь

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
бвг	бг	а	б	а	а	ав	б	аг	аг
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
в	в	бвг	абг	бвг	в	а	бв	бвг	а

Глава 3. Комплексные соединения

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
бвг	авг	б	абвг 3412	абвг 2134	б	бг	абв	б	в
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
в	а	авг	Нестойко- сти	Силь- ных	авг	а	в	абвг 3321	Сла- бых

Часть вторая. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ

Глава 15. Основы количественного анализа

Номер тестового вопроса							
1	2	3	4	5	6	7	8
г	д	в	а	д	б	б	г

Глава 16. Кислотно-основное титрование

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
бг	абг	абвг	бг	абв	ав	г	абв	бг	ав

Глава 18. Методы окислительно-восстановительного титрования (оксидиметрия)

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
г	а	в	г	б	б	д	в	а	д
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
г	в	а	д	б	а	д	в	г	б

Часть третья. Биофизическая химия

Глава 20. Основы химической термодинамики

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
б	ав	аг	абв	аг	в	в	бв	а	абв
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
в	в	авг	аг	г	б	г	в	ав	б

Глава 21. Химическая кинетика и катализ

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
аг	в	а	б	б	б	г	б	б	г

Глава 22. Основы учения о растворах. Коллигативные свойства растворов

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
бвг	в	в	д	бг	абв	бв	в	а	г

Глава 23. Кисотно-основное равновесие в водных растворах

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
в	б	ав	а	авг	абв	ав	б	в	а	г	а	а	в	аг

Глава 24. Буферные растворы и системы

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
аб	гд	бвг	авг	аг	бвг	а	в	б	аг	абгд	д	в	а	г

Глава 25. Гетерогенные равновесия

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
абг	ав	абг	г	г	вг	бг	б	б	в	бв	абв	б	в	в

Глава 26. Электрическая проводимость растворов электролитов

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
абвг	ав	в	аг	бг	г	б	г	г	г

Глава 27. Электрические методы исследования. Потенциометрия

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
а,в,г	в	г	б,в	г	б,в	г	а	в	в

Часть четвертая. Коллоидная химия

Глава 28. Основы физикохимии поверхностных явлений

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
вг	абг	авг	а	б	б	а	бв	ав	аг
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
в	абг	аб	аб	б	а	ав	абвг	в	абвг
21	22	23	24	25	26				
б	б	г	бв	аб	б				

Глава 29. Хроматографические методы анализа

Номер тестового вопроса									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
абг	абв	б	абвг	бв	б	б	б	в	б

Глава 30. Основы физикохимии дисперсных систем

Номер тестового вопроса											
1	2	3	4	5	6	7	8	9А	9Б	9В	9Г
бв	абвг	бв	в	абвг	г	ав	а	г	в	г	б
9Д	9Е	9Ж	9З	9И	10	11	12	13	14	15	16
в	а	а	в	г	ав	авг	бг	а	аг	а	бг
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
абвг	авг	ад	абв	бг	в	абс	б	аг	абв	ав	бв
29	30	31	32	33	34						
ав	бг	г	б	в	бв						

Глава 31. Грубодисперсные системы

Номер тестового вопроса											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
бг	ав	вг	авг	бг	аг	б	ав	бг	бг	бг	а

Глава 32. Основы физикохимии растворов биополимеров

Номер тестового вопроса														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
аг	абвг	абвг	вг	аг	бв	бг	бв	бвг	абвг	бвг	абвг	аг	аб	в

ЛИТЕРАТУРА

Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. М., 1992.

Барковский, Е.В. Основы биофизической и коллоидной химии / Е.В. Барковский [и др.]. Минск, 2009.

Барковский, Е.В. Основы химии биогенных элементов / Е.В. Барковский, С.В. Ткачев. Минск, 2011.

Беляев, А.П. Физическая и коллоидная химия / А.П. Беляев [и др.]. М., 2008.

Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / под ред. Е.В. Барковского. Минск, 1997.

Ершов, Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю.А. Ершов. М., 2000.

Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А.И. Жебентяев [и др.]. Минск, 2010.

Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 кн. / Ю.А. Золотов. М., 2004.

Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. М., 2000.

Ленский, А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию / А.С. Ленский. М., 1989.

Мушкамбаров, Н.Н. Физическая и коллоидная химия / Н.Н. Мушкамбаров. М., 2010.

Попков, В.А. Общая химия / В.А. Попков, С.А. Пузаков. М., 2010.

Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. М., 2001.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ОБЩАЯ ХИМИЯ	5
Глава 1. Строение атома и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева	5
1.1. История развития учения о строении атома.	5
1.2. Квантово-механическая модель строения атома	10
1.3. Квантовые числа электрона	15
1.4. Правила заполнения электронами атомных орбиталей.	24
1.5. Электронные конфигурации атомов	31
1.6. Периодический закон и периодическая система химических элементов	34
1.7. Периодические свойства химических элементов	39
Основные вопросы темы.	43
Тестовый самоконтроль	44
Глава 2. Химическая связь	47
2.1. Природа химической связи	47
2.2. Валентные электроны.	49
2.3. Метод валентных связей.	51
2.4. Гибридизация атомных орбиталей	56
2.5. Свойства ковалентной связи	58
2.6. Ионная связь	62
2.7. Металлическая связь.	64
2.8. Водородная связь	66
2.9. Межмолекулярные взаимодействия	68
2.10. Метод молекулярных орбиталей	70
Основные вопросы темы.	72
Тестовый самоконтроль	73
Глава 3. Комплексные соединения	75
3.1. Структура комплексных соединений	77
3.2. Природа химической связи в комплексных соединениях	79
3.3. Хелатные комплексы	80
3.4. Классификация и номенклатура комплексных соединений	81
3.5. Диссоциация комплексных соединений в растворах.	83
3.6. Изомерия комплексных соединений	84
3.7. Разрушение комплексных соединений	86
3.8. Применение комплексных соединений в медицине	87
Основные вопросы темы.	90
Тестовый самоконтроль	90

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	94
Глава 4. Макро-, микро- и ультрамикроэлементы.	94
Глава 5. Классификация химических элементов	96
5.1. Общая характеристика <i>s</i> -элементов и их соединений.	97
5.2. Общая характеристика <i>p</i> -элементов и их соединений	102
5.3. Общая характеристика <i>d</i> -элементов и их соединений	104
Глава 6. Распространенность химических элементов в природе	108
Глава 7. Соотношение химического состава живых организмов и окружающей среды.	112
Глава 8. Биологическая роль элементов в зависимости от положения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева	113
Глава 9. Биологическая роль <i>s</i>-элементов и применение их соединений в медицине.	115
9.1. <i>s</i> -Элементы IA-группы	115
9.2. <i>s</i> -Элементы IIA-группы	119
Глава 10. Биологическая роль <i>p</i>-элементов и применение их соединений в медицине.	121
10.1. <i>p</i> -Элементы IIIA-группы	121
10.2. <i>p</i> -Элементы IVA-группы	122
10.3. <i>p</i> -Элементы VA-группы	125
10.4. <i>p</i> -Элементы VIA-группы	128
10.5. <i>p</i> -Элементы VIIA-группы.	131
Глава 11. Биологическая роль <i>d</i>-элементов и применение их соединений в медицине.	133
11.1. <i>d</i> -Элементы IB-группы	133
11.2. <i>d</i> -Элементы IIB-группы	135
11.3. <i>d</i> -Элементы VIB- и VIIB-групп	137
11.4. <i>d</i> -Элементы VIIIB-группы	139
11.5. Платиновые металлы	140
Глава 12. Экологические аспекты действия неорганических веществ.	140
Глава 13. Элементы химического анализа и его биомедицинское значение	146
Глава 14. Основы качественного анализа	147
14.1. Методы качественного анализа	148

14.2. Чувствительность и специфичность реакций. Дробный и систематический анализ	150
Глава 15. Основы количественного анализа	152
15.1. Основные понятия в титриметрическом анализе и условия его проведения	152
15.2. Моль. Молярная масса. Химический эквивалент. Молярная масса эквивалента. Фактор эквивалентности	155
15.3. Способы выражения состава раствора	158
15.4. Способы титрования.	162
15.5. Классификация методов титриметрического анализа.	163
15.6. Измерение объемов растворов и посуда в титриметрическом анализе	165
Основные вопросы темы.	167
15.7. Экспериментальная работа	168
Тестовый самоконтроль	170
Задачи	171
Примеры решения задач	172
Глава 16. Кислотно-основное титрование	175
16.1. Сущность и методы кислотно-основного титрования.	175
16.2. Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании .	176
16.3. Кислотно-основные индикаторы.	178
16.4. Кривые кислотно-основного титрования. Выбор индикатора .	179
16.5. Стандартизация титрантов в методе кислотно-основного титрования	183
Основные вопросы темы.	184
16.6. Экспериментальные работы.	184
Тестовый самоконтроль	189
Задачи	190
Примеры решения задач	191
Глава 17. Реакции окисления – восстановления.	194
17.1. Основные положения электронной теории окислительно-восстановительных процессов	194
17.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом	195
17.3. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление окислительно-восстановительных реакций	199
Основные вопросы темы.	203
Упражнения	204
Глава 18. Методы окислительно-восстановительного титрования (оксидиметрия)	205
18.1. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования.	205

18.2. Перманганатометрия. Характеристика метода.	206
18.3. Приготовление рабочего раствора KMnO_4 и его стандартизация	208
Основные вопросы темы.	210
18.4. Экспериментальные работы.	210
Задачи	215
Пример решения задачи по результатам обратного титрования	216
18.5. Иодометрия. Характеристика метода	217
18.6. Стандартизация рабочих растворов в иодометрии	221
Основные вопросы темы.	222
18.7. Экспериментальные работы.	223
Тестовый самоконтроль «Оксидиметрия»	227
Задачи	228
Примеры решения задач по результатам заместительного (косвенного) титрования.	229
Глава 19. Комплексонометрия	232
19.1. Сущность и возможности метода	232
19.2. Основные титранты и первичные стандарты метода	234
19.3. Индикаторы комплексонометрических определений	236
Основные вопросы темы.	237
19.4. Экспериментальные работы.	237
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.	243
Глава 20. Основы химической термодинамики	243
20.1. Основные понятия и определения.	244
20.2. Первый закон термодинамики	247
20.3. Термохимия	250
20.4. Второй закон термодинамики	256
20.5. Термодинамика химического равновесия.	271
Основные вопросы темы.	276
20.6. Экспериментальная работа	277
Тестовый самоконтроль	278
Задачи	281
Глава 21. Химическая кинетика и катализ	282
21.1. Основные понятия химической кинетики	282
21.2. Скорость химической реакции	284
21.3. Количественные соотношения между скоростью реакции и концентрациями реагентов	289
21.4. Теоретические основы химической кинетики	291
21.5. Катализ и катализаторы	301
Основные вопросы темы.	305
21.6. Экспериментальные работы.	305

Тестовый самоконтроль	311
Задачи	312
Примеры решения задач	313
Глава 22. Основы учения о растворах. Коллигативные свойства растворов	314
22.1. Термодинамика растворения	315
22.2. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов	317
22.3. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов	324
Основные вопросы темы.	326
22.4. Экспериментальные работы.	327
Тестовый самоконтроль	330
Задачи	332
Примеры решения задач	333
Глава 23. Кислотно-основное равновесие в водных растворах	338
23.1. Теория растворов слабых электролитов	338
23.2. Теория растворов сильных электролитов	340
23.3. Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований ...	342
23.4. Ионное произведение воды и водородный показатель	346
Основные вопросы темы.	351
23.5. Экспериментальная работа	351
Тестовый самоконтроль	352
Задачи	354
Примеры решения задач	355
Глава 24. Буферные растворы и системы	357
24.1. Классификация буферных систем	358
24.2. Расчет pH буферных систем.	359
24.3. Механизм действия буферных систем	361
24.4. Буферная емкость	362
24.5. Буферные системы организма	364
Основные вопросы темы.	370
24.6. Экспериментальные работы.	370
Тестовый самоконтроль	372
Задачи	374
Примеры решения задач	375
Глава 25. Гетерогенные равновесия	379
25.1. Термодинамическая K_s^0 и концентрационная K_s константы растворимости малорастворимого электролита	380
25.2. Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости	382
25.3. Условия образования и растворения осадка	383

25.4. Однотипные конкурирующие равновесия	385
25.5. Конкурирующие равновесия разных типов	387
25.6. Гетерогенные равновесия в жизнедеятельности организмов	389
Основные вопросы темы	391
25.7. Экспериментальные работы.	392
Тестовый самоконтроль	394
Задачи	396
Примеры решения задач	397
Глава 26. Электрическая проводимость растворов электролитов	400
26.1. Основные понятия	401
26.2. Удельная электрическая проводимость	404
26.3. Молярная электрическая проводимость	407
26.4. Электрическая проводимость биологических объектов и ее использование в медико-биологических исследованиях	410
26.5. Измерение электрической проводимости.	411
26.6. Кондуктометрия	413
Основные вопросы темы	415
26.7. Экспериментальные работы.	416
Тестовый самоконтроль	419
Задачи	421
Примеры решения задач	421
Глава 27. Электрохимические методы исследования. Потенциометрия.	424
27.1. Механизм возникновения электродного потенциала	425
27.2. Гальванические элементы	427
27.3. Окислительно-восстановительные потенциалы	433
27.4. Классификация электродов	435
27.5. Потенциометрический анализ	439
Основные вопросы темы	442
27.6. Экспериментальные работы.	442
Тестовый самоконтроль	445
Задачи	446
Примеры решения задач	447
ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.	451
Глава 28. Основы физикохимии поверхностных явлений	451
28.1. Особенности строения поверхности раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	452
28.2. Адсорбция на подвижной границе раздела фаз (на поверхности жидкости)	458
28.3. Адсорбция на неподвижной границе раздела фаз (на поверхности твердого вещества)	463

Основные вопросы темы.	478
28.4. Экспериментальные работы.	479
Тестовый самоконтроль	482
Задачи	486
Примеры решения задач	487
Глава 29. Хроматографические методы анализа	489
29.1. Сущность хроматографии	490
29.2. Классификация хроматографических методов	491
29.3. Общий механизм разделения двухкомпонентной системы методом элюентной (проявительной) хроматографии	496
29.4. Адсорбционная хроматография.	499
29.5. Ионообменная хроматография.	501
29.6. Эксклюзионная хроматография.	506
29.7. Аффинная (биоспецифическая) хроматография	511
Основные вопросы темы.	512
29.8. Экспериментальные работы.	513
Тестовый самоконтроль	515
Задачи	517
Примеры решения задач	518
Глава 30. Основы физикохимии дисперсных систем	520
30.1. Дисперсные системы и их классификация.	521
30.2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов	525
30.3. Оптические свойства дисперсных систем	528
30.4. Строение коллоидных частиц	530
30.5. Методы получения коллоидных растворов	532
30.6. Методы очистки коллоидных растворов.	535
30.7. Строение и механизм образования двойного электрического слоя	538
30.8. Электрокинетические явления.	540
30.9. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов	546
30.10. Коллоидная защита.	553
Основные вопросы темы.	554
30.11. Экспериментальные работы.	554
Тестовый самоконтроль	559
Задачи	565
Примеры решения задач	567
Глава 31. Грубодисперсные системы	569
31.1. Суспензии	570
31.2. Эмульсии	571
31.3. Аэрозоли	580
Основные вопросы темы.	583
31.4. Экспериментальные работы.	584

Тестовый самоконтроль	584
Задачи	587
Примеры решения задач	587
Глава 32. Основы физикохимии растворов биополимеров.	588
32.1. Классификация и химическое строение ВМС	590
32.2. Растворы ВМС.	592
32.3. Осмотическое давление растворов ВМС	598
32.4. Вязкость растворов ВМС	600
32.5. Устойчивость растворов ВМС и способы выделения биополимеров из их растворов	606
32.6. Методы измерения ИЭТ белков.	611
Основные вопросы темы.	611
32.7. Экспериментальные работы.	612
Тестовый самоконтроль	616
Задачи и упражнения	618
Примеры решения задач	619
ПРИЛОЖЕНИЕ	623
Термодинамические свойства некоторых веществ при 298 К.	623
ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ ТЕСТОВОГО САМОКОНТРОЛЯ.	626
<i>Часть первая. Общая химия.</i>	<i>626</i>
<i>Часть вторая. Введение в химию биогенных элементов и хими- ческий анализ</i>	<i>626</i>
<i>Часть третья. Биофизическая химия</i>	<i>627</i>
<i>Часть четвертая. Коллоидная химия.</i>	<i>629</i>
ЛИТЕРАТУРА	631

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Ткачев Сергей Викторович
Петрушенко Людмила Григорьевна

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *А.В. Новикова*
Художественный редактор *В.А. Ярошевич*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректоры *О.И. Голденкова, Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *Ю.Н. Трусевич*

Подписано в печать 25.11.2013. Формат 84×108/32. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Офсетная печать. Усл. печ. л. 33,6. Уч.-изд. л. 34,1. Тираж 800 экз.
Заказ 2004.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”»
ЛИ № 02330/0494062 от 03.02.2009. Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.
e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Филиал № 1 открытого акционерного общества «Красная звезда».
ЛП № 02330/0494160 от 03.04.2009. Ул. Советская, 80, 225409, Барановичи.

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Ткачев Сергей Викторович
Петрушенко Людмила Григорьевна

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *А.В. Новикова*
Художественный редактор *В.А. Ярошевич*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректоры *О.И. Голденкова, Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *Ю.Н. Трусевич*

Подписано в печать 11.12.2013. Формат 84×108/32. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Офсетная печать. Усл. печ. л. 33,6. Уч.-изд. л. 34,1. Доп тираж 300 экз.
Заказ 2467.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”»
ЛИ № 02330/0494062 от 03.02.2009. Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.
e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Филиал № 1 открытого акционерного общества «Красная звезда».
ЛП № 02330/0494160 от 03.04.2009. Ул. Советская, 80, 225409, Барановичи.