

МИТЕРЕВ В.А.

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



МИТЕРЕВ В.А.

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

324023 -



ЭВЕРО
Алматы 2014
Эверо

УДК 54(02)
ББК 24я7
М 66

Рецензенты:

С.П. Терехин - заведующий кафедрой общей гигиены, экологии и гигиены питания КГМУ, д.м.н., профессор

Д.А. Клюев - доцент кафедры биологической химии КГМУ, к.м.н.

М.И. Байкенов - заведующий кафедрой химической технологии и экологии КарГУ им. Е.А. Букетова, д.х.н., профессор

М 66 Митерев В.А.

Медицинская химия. Учебное пособие. Алматы. Эверо, 2014. - 164 с.

Учебное пособие предназначено для студентов по специальности «Медико-профилактическое дело» и «Общественное здравоохранение», направление – «Гигиена и эпидемиология». Изучение рассматриваемых вопросов необходимо для обучения и подготовки квалифицированных работников в области профилактической медицины.

**УДК 54(02)
ББК 24я7**

Утверждено и одобрено на заседании Методического совета КГМУ
Протокол № 10 от 08.05.2013 г.

Утверждено и рекомендовано к изданию Ученым советом КГМУ
Протокол № 10 от 23.05.2013 г.

© Митерев В.А. 2014.
© Эверо, 2014.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие «Медицинская химия» предназначено для студентов специальности «Медико-профилактическое дело» и «Общественное здравоохранение», обучающихся в области профилактической медицины. Пособие включает ряд вопросов, связанных с некоторыми разделами общей, неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, изучаемых в рамках дисциплины «Химия». Особый упор сделан на рассмотрение теоретических вопросов, проведение лабораторного практикума и тестирование по всем разделам. Некоторые разделы будут интересны для студентов фармацевтического факультета, изучающих дисциплину «Аналитическая химия» в области качественного, объемного и некоторых разделов физико-химического методов анализа.

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Количественной характеристикой растворов является концентрация. Концентрацией называется масса или количество вещества, содержащаяся в определённой массе или объёме раствора. Существуют следующие способы выражения концентраций.

1.1. Массовая доля – это отношение массы растворённого вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \cdot 100$$

Из определения массовой доли следует, что можно рассчитать массу растворённого вещества и массу раствора:

$$m(\text{в} - \text{ва}) = \frac{\omega \cdot m(\text{р} - \text{ра})}{100}$$
$$m(\text{р} - \text{ра}) = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{\omega} \cdot 100$$

Массу раствора можно также рассчитать следующим образом:

$$m(\text{р} - \text{ра}) = m(\text{в} - \text{ва}) + m(\text{H}_2\text{O})$$
$$m(\text{р} - \text{ра}) = \rho V$$

1.2. Молярная концентрация – это отношение количества вещества к объёму раствора:

$$c(x) = \frac{\nu(x)}{V}$$

размерность молярной концентрации – моль/л.

Так как количество вещества равно отношению массы вещества к его молярной массе:

$$\nu(x) = \frac{m(x)}{M(x)}$$

тогда:

$$c(x) = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V}$$

Отсюда можно рассчитать массу растворённого вещества:

$$m(x) = c(x) \cdot M(x) \cdot V$$

1.3. Молярная концентрация эквивалента – это отношение количества эквивалентов вещества к объёму раствора:

$$c\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}x\right)}{V}$$

Размерность молярной концентрации эквивалента - моль/л.

1.4. Моляльная концентрация – это отношение количества вещества к массе растворителя:

$$c_m = \frac{\nu(x)}{m(p - \text{рит})}$$

Размерность моляльной концентрации - моль/кг.

1.5. Титр – это масса вещества, содержащаяся в 1 мл раствора:

$$T = \frac{c(x) \cdot M(x)}{1000}$$

Размерность титра - г/мл.

1.6. Формулы пересчета концентраций.

Массовая доля и молярная концентрация (молярная концентрация эквивалента) раствора связаны соотношением:

$$c = \frac{10\omega\rho}{M}$$

Моляльная концентрация и массовая доля раствора связаны соотношением:

$$c = \frac{1000\omega}{M(100 - \omega)}$$

Лабораторная работа.

Практическое задание 1.

Приготовление раствора молярной концентрации.

Растворы молярной концентрации готовят в мерных колбах.

Работа включает следующие задания:

1. Рассчитать сколько соли потребуется для приготовления 100, 200, 250, 500, 1000 мл раствора с концентрацией 0,1 моль/л.
2. Рассчитать навеску соли, взвесить на технических весах.
3. Навеску с помощью воронки перенести в мерную колбу (колбу предварительно заполнить на 2/3 объема дистиллированной водой); перемешивая жидкость легкими круговыми движениями,

добиться полного растворения вещества. Только после растворения всего вещества добавить воду в колбу, доведя уровень жидкости в колбе до метки.

4. Последние порции воды следует прибавлять по каплям из пипетки. Уровень жидкости определить по нижнему краю мениска для неокрашенной жидкости и по верхнему краю для окрашенной жидкости.

5. Плотно закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, несколько раз повернув колбу вверх дном.

6. Форма отчета по лабораторному заданию:

Молярная концентрация	Объем раствора	Расчет
0,1 моль/л		

Маршрутная карта.

1. Рассчитать, сколько соли NaCl потребуется для приготовления 100 мл и 250 мл раствора с концентрацией 0,1 моль/л.

2. Взвесить навеску соли на технических весах.

3. Приготовить растворы по прописи.

4. Составить отчет по лабораторной работе.

Практическое задание 2.

Приготовление раствора молярной концентрации эквивалента.

Растворы молярной концентрации эквивалента готовятся в мерных колбах. Работа включает следующие задания:

1. Рассчитать, сколько вещества потребуется для приготовления 50, 100, 200, 250, 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

2. Рассчитанную навеску вещества взвесить на теххимических весах.

3. Навеску с помощью воронки перенести в мерную колбу (колбу предварительно заполнить на $\frac{2}{3}$ объема дистиллированной водой); перемешивая жидкость легкими круговыми движениями, добиться полного растворения вещества. Только после растворения всего вещества добавить воду в колбу, доведя уровень жидкости в колбе до метки.

4. Последние порции воды следует прибавлять по каплям из пипетки. Уровень жидкости определить по нижнему краю мениска для неокрашенной жидкости и по верхнему краю для окрашенной жидкости.

5. Плотно закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, несколько раз повернув колбу вверх дном.

6. Форма отчета по лабораторному заданию:

Молярная концентрация эквивалента	Объем раствора	Расчет
0,1 моль/л		

Практическое задание 3.

Приготовление раствора заданной концентрации.

Работа включает следующие задания:

1. Рассчитать навеску хлорида натрия (m_1) и массу воды (m_2) для приготовления 250 г раствора с массовой долей 6, 8, 10, 12, 14, 16 %.

2. Рассчитанную навеску хлорида натрия взвесить на технических весах. Взвешивание производить на фильтровальной бумаге на левой чашке весов, на правой чашке весов установить разновесы.

3. Рассчитанный объем воды отмерить цилиндром.

4. Навеску хлорида натрия перенести в химический стакан или колбу, растворить постепенно, добавляя воду из цилиндра.

5. После полного растворения хлорида натрия, раствор из химического стакана или колбы перенести в цилиндр, измерить плотность ареометром.

6. Ареометр осторожно опускают в цилиндр с раствором, придерживая его рукой. Ареометр должен свободно плавать в растворе. После того, как ареометр остановится, производят отсчет. Деление, против которого находится верхний край мениска жидкости, соответствует плотности раствора. Во время отсчета глаз должен находиться на уровне мениска. С помощью ареометра плотность определяется с точностью $\pm 0,003$. Повторяют определение еще два раза. Для этого приподнимают ареометр на 1 - 2 см и опускают его, снова снимают показания.

7. Находят среднее арифметическое трех измерений.
8. Ареометр моют водопроводной водой.
9. По плотности определяют точную процентную концентрацию, используя таблицу.

Таблица

Плотность и концентрация водного раствора хлорида натрия (20°C).

ρ , г/мл	ω , %	ρ , г/мл	ω , %	ρ , г/мл	ω , %
1,0053	1	1,0707	10	1,1478	20
1,0125	2	1,0855	12	1,1640	22
1,0268	4	1,1009	14	1,1804	24
1,0413	6	1,1162	16	1,1972	26
1,0559	8	1,1319			

10. Форма отчета по практическому заданию.

Навеска NaCl, г	Масса H ₂ O, г	ρ (раствора), г/мл	ω , %

Задачи.

Задача 1.

Рассчитать массу 20% раствора K₂SO₄, которую необходимо добавить к 300 г 8% раствора, чтобы получить 12% раствор.

Задача 2.

Рассчитать, какие массы 4% и 9% раствора CuSO₄ необходимо взять для приготовления 250 г 6% раствора.

Задача 3.

Рассчитать, какую массу кристаллогидрата MgSO₄·7H₂O необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией 0,3 моль/л.

Задача 4.

Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора,

приготовленного из 12,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, доведенного до 200 мл.

Задача 5.

Определить молекулярную массу мочевины, если раствор, приготовленный из 15 г мочевины и 200 г воды, имеет молярную концентрацию, равную 1,25 моль/кг.

Тестовые задания.

1. Как называется отношение массы растворенного вещества к массе раствора

- А. массовая концентрация
- В. массовая доля
- С. молярная концентрация
- Д. молярная концентрация эквивалента
- Е. молярная концентрация

2. Что рассчитывается по формуле $\omega = \frac{m(v - va)}{m(p - pa)} \cdot 100$

- А. масса раствора
- В. масса растворенного вещества
- С. масса растворителя
- Д. массовая доля
- Е. молярная концентрация

3. Массовой долей называется отношение

- А. массы вещества к объему раствора
- В. массы вещества к массе раствора
- С. количества вещества к объему раствора
- Д. количества эквивалентов вещества к объему раствора
- Е. количества вещества к массе растворителя

4. По какой формуле рассчитывается масса раствора, исходя из массовой доли

А. $m(p - pa) = \frac{m(v - va)}{\omega} \cdot 100$

В. $m(v - va) = \frac{m(p - pa) \cdot \omega}{100}$

С. $m(p - pa) = m(v - va) - m(\text{H}_2\text{O})$

Д. $m(\text{H}_2\text{O}) = m(p - pa) - m(v - va)$

Е. $\omega = \frac{m(v - va)}{m(p - pa)} \cdot 100$

5. По какой формуле рассчитывается массовая доля

A. $\tau = m/V$

B. $\omega = \frac{m(\rho - \rho_a)}{m(\rho - \rho_a)} \cdot 100$

C. $C(x) = m(x)V$

D. $C(1/z x) = n(1/z x) V$

E. $C_m = n(x) / m(\rho - \rho_a)$

6. Что рассчитывается по формуле $m(\rho - \rho_a) = \frac{m(\rho - \rho_a) \cdot \omega}{100}$

A. масса раствора

B. масса растворенного вещества

C. масса растворителя

D. массовая концентрация

E. молярная концентрация

7. Как называется отношение количества растворенного вещества к объему раствора

A. массовой долей

B. мольной долей

C. молярной концентрацией

D. молярной концентрацией электролита

E. моляльной концентрацией

8. Как называется отношение количества растворенного вещества к массе растворителя

A. массовой долей

B. мольной долей

C. молярной концентрацией

D. молярной концентрацией электролита

E. моляльной концентрацией

9. По какой формуле рассчитывается молярная концентрация

A. $N_2 = n_2 / n_1 + n_2$

B. $w = m(x) / m(\rho - \rho_a)$

C. $C(x) = n(x) / V$

D. $C(1/zx) = n(1/zx) / V$

E. $C_m(x) = n(x) / m_{\text{раст}}$

10. Какую размерность имеет молярная концентрация

A. г/л

B. моль/л

C. %

D. моль/кг

Е. г/мл

11. Определите массовую долю (в %) раствора, содержащего 50 г хлорида калия в 200 мл воды

- A. 20
- B. 25
- C. 15
- D. 30
- E. 35

12. Определить молярную концентрацию (моль/л) раствора, содержащего 0,08 моль сульфата калия в 400 мл раствора

- A. 0,2
- B. 0,02
- C. 2
- D. 0,01
- E. 0,1

13. Рассчитайте, какая масса гидроксида натрия содержится в 100 мл раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л

- A. 0,4
- B. 4
- C. 40
- D. 0,2
- E. 2

14. Рассчитайте, какая масса серной кислоты (в г) содержится в 1 литре раствора с молярной концентрацией 1 моль/л

- A. 98
- B. 9,8
- C. 4,9
- D. 49
- E. 0,98

15. Рассчитайте, какая масса воды содержится в 200 г 20% раствора хлорида натрия

- A. 160 г
- B. 40 г
- C. 100 г
- D. 80 г
- E. 120 г

2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ

Одним из характерных свойств внутренней среды организма является гомеостаз - сохранение ряда биохимических и физиологических параметров на строго определенном уровне. Можно считать, что в состоянии гомеостаза организм находится в равновесии, то есть биохимические и физиологические процессы являются равновесными. Одним из важнейших биохимических показателей равновесия процессов в организме является изогидрия - постоянство концентрации ионов водорода в разных отделах организма, поддержание которого обеспечивается совместным действием ряда биохимических и физиологических механизмов.

Рассмотрение механизмов, обеспечивающих изогидрию, сложно без определения понятий кислоты и основания. В химии растворов применяют две основные теории кислот и оснований.

1. Теория электролитической диссоциации С.Аренниуса:

Кислоты - электролиты, образующие при диссоциации катионы водорода.

Основания - электролиты, образующие при диссоциации анионы гидроксидов.

Кисотно-основное взаимодействие сводится к реакции:

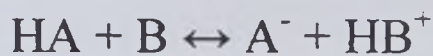


2. Протолитическая (протонная) теория Бренстеда-Лоури:

Кислоты - доноры протонов.

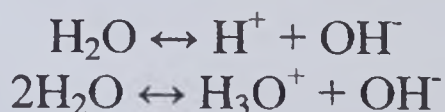
Основания - акцепторы протонов.

Кислотно-основное взаимодействие является обратимым и определяется уравнением:



Положение равновесия процесса зависит как от силы исходных кислот и оснований, так и от силы образующихся (сопряженных) оснований и кислот. Пары HA/A^- и B/HB^+ называются кислотно-основными парами.

Вода является слабым электролитом и амфотерным соединением:



При 25⁰С:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$K(\text{H}_2\text{O})$ - константа автопротолиза (ионное произведение) воды.

В чистой воде: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л - нейтральная среда

Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л - кислая среда

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, то $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л - щелочная среда.

Поскольку оперировать показателями степеней неудобно, Соренсен (1909 г) ввел понятие водородного показателя - отрицательного десятичного логарифма концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[\text{H}^+]$$

используют также гидроксильный показатель - отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов гидроксила:

$$pOH = -\lg[\text{OH}^-]$$

При $pH = 7$ $pOH = 7$ - нейтральная среда

$pH > 7$ $pOH < 7$ - щелочная среда

$pH < 7$ $pOH > 7$ - кислая среда

(0-3 - сильнокислая, 4-7 - слабокислая, 7-10 - слабощелочная, 10-14 - сильнощелочная).

Ионное произведение воды часто выражают в логарифмической форме:

$$pH + pOH = 14$$

Кислотность и основность раствора определяется концентрации ионов водорода, которую также называют активной реакцией среды. pH является мерой активной кислотности раствора.

Для растворов кислот и оснований, исходя из их особенностей, можно рассчитать значения pH их растворов. Для слабых кислот:

$$pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2}lgs$$

где $pK = -\lg K$, s - концентрация раствора.

Для слабых оснований:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK + \frac{1}{2}lgs$$

Для сильных кислот

$$pH = -\lgzc$$

для сильных оснований (щелочей)

$$pH = 14 + \lg zc$$

Определение pH растворов имеет большое значение в клинической практике и санитарном анализе. Существуют два основных метода определения pH, основанных на различных принципах.

1. Электрометрический – определение pH на специальных приборах – pH-метрах.

2. Колориметрический – основан на изменении цвета раствора при добавлении веществ – индикаторов. В этом методе используются кислотно-основные индикаторы – вещества, изменяющие окраску в зависимости от pH раствора. Для определения pH окраску исследуемого раствора после добавления индикатора сравнивают с окраской серии растворов с известным pH. В качестве стандартных можно использовать растворы кислот или оснований (безбуферный метод), или буферные растворы (буферный метод).

Задачи.

Задача 1.

Рассчитать pH раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,005 моль/л.

Задача 2.

Рассчитать pH раствора $Ba(OH)_2$ с молярной концентрацией 0,0005 моль/л.

Задача 3.

Рассчитать pH раствора CH_3COOH с молярной концентрацией 0,01 моль/л, если $pK = 4,74$.

Задача 4.

Рассчитать pH раствора NH_4OH с молярной концентрацией 0,001 моль/л, если $pK = 4,74$.

Тестовые задания.

- Укажите выражение ионного произведения воды
 - $[H^+][OH^-] = 10^{-7}$
 - $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$
 - $[H^+][OH^-] = 14$
 - $[H^+][OH^-] = 7$
 - $[H^+][OH^-] = 0$
- По какой формуле рассчитывается рН растворов
 - $pK = -\lg K$
 - $pH = -\lg[H^+]$
 - $pOH = -\lg[OH^-]$
 - $pH = -\lg[OH^-]$
 - $pOH = -\lg[H^+]$
- По какой формуле рассчитывается рОН растворов
 - $pK = -\lg K$
 - $pH = -\lg[H^+]$
 - $pOH = -\lg[OH^-]$
 - $pH = -\lg[OH^-]$
 - $pOH = -\lg[H^+]$
- Концентрацию ионов водорода по значению рН можно рассчитать по формуле
 - $[H^+] = 10^{pOH-14}$
 - $[H^+] = 10^{-pH}$
 - $[OH^-] = 10^{pH-14}$
 - $[OH^-] = 10^{-pOH}$
 - $[H^+] = 10^{-14}$
- Концентрацию ионов водорода по значению рОН можно рассчитать по формуле
 - $[H^+] = 10^{pOH-14}$
 - $[H^+] = 10^{-pOH}$
 - $[OH^-] = 10^{pH-14}$
 - $[OH^-] = 10^{-pOH}$
 - $[H^+] = 10^{-14}$
- Концентрацию ионов гидроксила по значению рН можно рассчитать по формуле
 - $[H^+] = 10^{pOH-14}$
 - $[H^+] = 10^{-pH}$

C. $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$

D. $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$

E. $[\text{H}^+] = 10^{-14}$

7. Концентрацию ионов гидроксидов можно рассчитать по значению pOH по формуле

A. $[\text{H}^+] = 10^{\text{pOH}-14}$

B. $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

C. $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$

D. $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$

E. $[\text{H}^+] = 10^{-14}$

8. Укажите формулу, по которой рассчитывается pH растворов слабых кислот

A. $\text{pH} = 1/2 \text{pK} - 1/2 \text{lgC}$

B. $\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK} + 1/2 \text{lgC}$

C. $\text{pH} = -\text{lgzc}(x)$

D. $\text{pH} = 14 + \text{lgzc}(x)$

E. $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

9. Укажите формулу, по которой рассчитывается pH растворов слабых оснований

A. $\text{pH} = 1/2 \text{pK} - 1/2 \text{lgC}$

B. $\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK} + 1/2 \text{lgC}$

C. $\text{pH} = -\text{lgzc}(x)$

D. $\text{pH} = 14 + \text{lgzc}(x)$

E. $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

10. Укажите формулу, по которой рассчитывается pH растворов сильных кислот

A. $\text{pH} = 1/2 \text{pK} - 1/2 \text{lgC}$

B. $\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK} + 1/2 \text{lgC}$

C. $\text{pH} = -\text{lgzc}(x)$

D. $\text{pH} = 14 + \text{lgzc}(x)$

E. $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

11. Укажите формулу, по которой рассчитывается pH растворов сильных оснований

A. $\text{pH} = 1/2 \text{pK} - 1/2 \text{lgC}$

B. $\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK} + 1/2 \text{lgC}$

C. $\text{pH} = -\text{lgzc}(x)$

D. $\text{pH} = 14 + \text{lgzc}(x)$

E. $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

12. Определите pH раствора HCl с концентрацией 0,001 моль/л
- A. 9
 - B. 7
 - C. 5
 - D. 3
 - E. 1
13. Определите pH раствора H₂SO₄ с концентрацией 0,05 моль/л
- A. 9
 - B. 7
 - C. 5
 - D. 3
 - E. 1
14. Определите pH раствора NaOH с концентрацией 0,01 моль/л
- A. 12
 - B. 10
 - C. 8
 - D. 6
 - E. 4
15. Определите pH раствора Ba(OH)₂ с молярной концентрацией 0,05 моль/л
- A. 13
 - B. 11
 - C. 9
 - D. 7
 - E. 2

3. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ.

В поддержании постоянства активной реакции среды организма (изогидрии) важную роль играют буферные системы. Буферными называются системы или растворы, обладающие свойством сохранять рН на постоянном уровне как при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей, так и при разведении. По составу различают следующие типы буферных систем:

1. Кислотные:

$H_2CO_3/NaHCO_3$ – гидрокарбонатная, CH_3COOH/CH_3COONa – ацетатная,

KH_2PO_4/K_2HPO_4 – фосфатная.

2. Основные (щелочные):

NH_4OH/NH_4Cl – хлоридноаммиачная.

3. Амфотерные (амфолитные):

$NH_2-R-COOH$.

Каждая из буферных систем характеризуется определенной активной реакцией среды, определяемой основным уравнением буферных систем, где K – константа диссоциации слабого электролита, c_k , c_o , c_c – концентрации кислоты, основания и соли:

$$[H^+] = K \frac{c_k}{c_c}$$

$$[OH^-] = K \frac{c_o}{c_c}$$

Расчет рН буферных систем осуществляется по уравнениям Гендерсона - Гассельбаха:

$$pH = pK - \lg \frac{c_k}{c_c}$$

$$pH = 14 - pK + \lg \frac{c_o}{c_c}$$

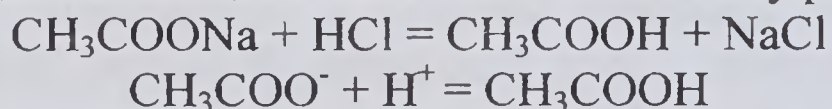
Из уравнения Гендерсона - Гассельбаха следует, что рН буферных систем зависит:

1. От природы слабого электролита, т.е. его константы диссоциации.

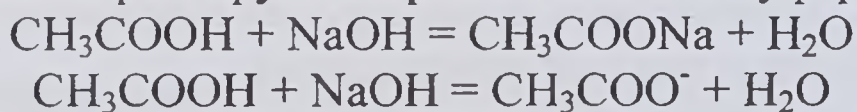
2. От соотношения концентраций компонентов буферной системы.

pH буферных систем практически не зависит от разведения, т.к. в уравнение Гендерсона - Гассельбаха входит соотношение концентраций компонентов.

Механизм буферного действия можно объяснить, исходя из теории электрической диссоциации. Любая буферная система состоит из слабого электролита (CH_3COOH) и сильного электролита - его соли (CH_3COONa). При добавлении сильных кислот происходит взаимодействие солевой части буфера:



Происходит замещение сильной кислоты на слабую. При добавлении щелочи реагирует второй компонент буфера:



Происходит связывание щелочи в слабый электролит - воду.

Способность буферных систем удерживать pH на определенном уровне является ограниченной. Смещение pH буферного раствора зависит от количества добавляемых сильных кислот и щелочей и изменение вследствие этого концентраций компонентов. Способность буферной системы противодействовать изменению pH определяется буферной емкостью. Буферная емкость равна количеству сильной кислоты или щелочи, при добавлении которых к 1л буферного раствора его pH изменится на единицу, где c и V - концентрация и объем сильной кислоты или щелочи, ΔpH - изменение pH, W - объем буферного раствора:

$$B = \frac{cV}{\Delta\text{pH}W}$$

Наибольшей буферной емкостью обладают концентрированные буферные растворы с соотношением концентрации компонентов, равным единице, т.е. растворы с $\text{pH} = \text{pK}$ (для кислых буферных систем) и с $\text{pH} = 14 - \text{pK}$ (для основных). Возьмем две буферные системы с соотношением компонентов, равным единице:

$$C_{\text{к}}/C_{\text{с}} = 10/10 \text{ и } C_{\text{к}}/C_{\text{с}} = 100/100.$$

Добавим по 5 моль H^+ ; тогда соотношение компонентов станет равным:

$$C_{\text{к}}/C_{\text{с}} = 15/5 = 3 \text{ и } C_{\text{к}}/C_{\text{с}} = 105/95 \approx 1,1.$$

В более концентрированном буферном растворе рН изменится в меньшей степени, чем в более разбавленном. Если взять две буферные системы с соотношением компонентов:

$$C_k/C_c = 80/20 = 4 \text{ и } C_k/C_c = 50/50 = 1,$$

добавить в обе системы по 10 моль H^+ , то соотношение компонентов станет равным:

$$C_k/C_c = 90/10 = 9 \text{ и } C_k/C_c = 60/40 = 1,5.$$

То есть буферная система с соотношением компонентов, равным единице, более устойчива. В целом, буферная емкость определяется следующими факторами:

1. Природой буферной системы.
2. Соотношением концентраций компонентов.
3. Концентрацией компонентов.

В процессе обмена веществ в организме образуются большие количества кислых продуктов - у человека в сутки 20-30 моль сильных кислот. Тем не менее, рН в разных точках организма практически не меняется. Изогидрия органов и тканей организма поддерживается работой трех основных механизмов регуляции кислотно-основного равновесия.

1. Буферное действие буферных систем организма.
2. Работы органов дыхания.
3. Работы выделительных систем.

Из буферных систем организма наибольший интерес представляют буферные системы крови. К ним относятся гемоглобин-оксигемоглобиновая (Hb/HbO_2), гидрокарбонатная ($H_2CO_3/NaHCO_3$), фосфатная (NaH_2PO_4/Na_2HPO_4) и белковая ($NH_3^+-R-COO^-$). Каждая из них играет определенную роль в регуляции кислотно-основного равновесия, при этом буферные системы срабатывают мгновенно. Образующийся сдвиг рН в кислую область (ацидоз) или щелочную (алкалоз) регулируется при участии гидрокарбонатного буфера органами дыхания за счет регуляции концентрации CO_2 в крови. Изменение концентраций компонентов буферных систем организма регулируется органами выделения (почками, потовыми и слюнными железами, кишечником и т.д.).

Задачи.

Задача 1.

Рассчитать, какую массу Na_2HPO_4 необходимо растворить в 250 мл раствора NaH_2PO_4 с молярной концентрацией 0,2 моль/л, чтобы рН раствора стало равным 6,2. $\text{pK} = 7,2$.

Задача 2.

Рассчитайте рН 500 мл раствора HCN с молярной концентрацией 0,5 моль/л, если в нем растворено 1,625 г KCN . $\text{pK} = 9,1$.

Задача 3.

Рассчитайте, какую массу NH_4Cl необходимо растворить в 250 мл раствора NH_4OH с молярной концентрацией 0,04 моль/л, чтобы рН раствора стало равным 10,26. $\text{pK} = 4,74$.

Тестовые задания.

- Какая буферная система является амфолитной
 - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 - $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
 - $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$
 - $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
 - $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$
- Какая буферная система является основной
 - $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$
 - $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
 - $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$
 - $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
 - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- Какая буферная система является ацетатной
 - $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
 - $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$
 - $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
 - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 - $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$
- Какая буферная система является гидрокарбонатной
 - $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
 - $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

- C. $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$
 D. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
 E. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$
5. Какая буферная система является фосфатной
 A. $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$
 B. $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
 C. $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$
 D. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
 E. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$
6. Как выглядит основное уравнение кислотных буферных систем
 A. $[\text{H}^+] = Kc_k/c_c$
 B. $[\text{OH}^-] = Kc_0/c_c$
 C. $\text{pH} = \text{pK} - \lg c_k/c_c$
 D. $\text{pOH} = \text{pK} - \lg c_0/c_c$
 E. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg c_0/c_c$
7. Как выглядит основное уравнение щелочных буферных систем
 A. $[\text{OH}^-] = Kc_0/c_c$
 B. $[\text{H}^+] = Kc_k/c_c$
 C. $\text{pH} = \text{pK} - \lg c_k/c_c$
 D. $\text{pOH} = \text{pK} - \lg c_0/c_c$
 E. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg c_0/c_c$
8. Как выглядит уравнение Гендерсона-Гассельбаха для кислотных буферных систем
 A. $\text{pH} = \text{pK} - \lg c_k/c_c$
 B. $\text{pOH} = \text{pK} - \lg c_0/c_c$
 C. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg c_0/c_c$
 D. $[\text{H}^+] = Kc_k/c_c$
 E. $[\text{OH}^-] = Kc_0/c_c$
9. Как выглядит уравнение Гендерсона-Гассельбаха для основных буферных систем
 A. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg c_0/c_c$
 B. $\text{pOH} = \text{pK} - \lg c_0/c_c$
 C. $\text{pH} = \text{pK} - \lg c_k/c_c$
 D. $[\text{H}^+] = Kc_k/c_c$
 E. $[\text{OH}^-] = Kc_0/c_c$
10. Какой из растворов имеет наибольшую буферную емкость, если соотношение концентраций компонентов в них равно

- A. 4:4
- B. 3:4
- C. 2:4
- D. 4:3
- E. 4:2

11. Какой из растворов имеет наибольшую буферную емкость, если соотношение концентраций компонентов в них равно

- A. 100/100
- B. 10/10
- C. 1/1
- D. 0,1/0,1
- E. 0,01/0,01

12. Какой из растворов имеет наименьшую буферную емкость, если соотношение компонентов в них равно

- A. 10/5
- B. 9/5
- C. 8/5
- D. 7/5
- E. 6/5

13. Какой из растворов имеет наименьшую буферную емкость, если соотношение компонентов в них равно

- A. 0,01/0,01
- B. 0,1/0,1
- C. 1/1
- D. 10/10
- E. 100/100

14. Какой из буферных растворов имеет максимальную буферную емкость, если уравнение Гендерсона-Гассельбаха для них выглядит следующим образом

- A. $pH=pK$
- B. $pH=pK+2$
- C. $pH=pK+1$
- D. $pH=pK-1$
- E. $pH=pK-2$

15. Какой из буферных растворов имеет минимальную буферную емкость, если уравнение Гендерсона-Гассельбаха для них выглядит следующим образом

- A. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + 4$
- B. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + 3$
- C. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + 2$
- D. $\text{pH} = 14 - \text{pK} + 1$
- E. $\text{pH} = 14 - \text{pK}$

4. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Коллигативные свойства растворов – это свойства разбавленных растворов нелетучих веществ в летучем растворителе, которые зависят от концентрации веществ и не зависят от их природы. К ним относятся диффузия, осмос, понижение давления пара, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания.

Диффузией называется самопроизвольное выравнивание концентрации вещества в объеме системы. В ходе диффузии происходит самопроизвольный перенос вещества из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией. В ходе диффузии возрастает энтропия системы.

В природе и живых организмах растворы разделены мембранами, проницаемыми для растворителя и непроницаемыми для растворённых веществ. В этом случае будет наблюдаться осмос – односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией. Избыточное гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, называется осмотическим давлением. Явление осмоса играет очень важную роль в жизнедеятельности организма животных и растений. Проникая в клетки вследствие осмоса, вода создаёт в них избыточное давление, которое поддерживает мембраны клеток в напряжённом состоянии. Очень эффективным осмотическим аппаратом являются почки, удаляющие из крови токсические продукты обмена веществ. Эта функция почек осуществляется в значительной мере за счёт осмоса.

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов рассчитывают по уравнению закона Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = cRT$$

где $p_{\text{осм}}$ – осмотическое давление,

c – молярная концентрация раствора,

T – абсолютная температура,

R – универсальная газовая постоянная (0,082

л·атм/К·моль; 8,31 Дж/К·моль).



Биологические системы содержат макромолекулы белков и полисахаридов, размеры которых в 100-1000 раз больше размеров молекул и ионов других веществ. Концентрация таких растворов мала, поэтому их вклад в осмотическое давление всей системы мал. Часть осмотического давления крови, обусловленное содержащимися в ней ВМС, называется онкотическим давлением. В норме оно равно 0,03-0,04 атм и играет важную роль в регуляции водно-солевого обмена между кровеносной системой и тканями.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими. В медицинской и фармацевтической практике под изотоническими понимают растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению плазмы крови. Изотонические растворы, в состав которых входят вещества, входящие в состав плазмы крови, называют физиологическими. К физиологическим относятся 0,85% раствор хлорида натрия и 4,5% раствор глюкозы. Растворы с большим осмотическим давлением называют гипертоническими, с меньшим – гипотоническими.

Изотоничность растворов имеет большое значение при вливаниях и инъекциях в кровяное русло, спинномозговой канал, мышечную ткань. Человеческий организм характеризуется постоянством ряда физико-химических показателей внутренней среды (гомеостазом), в том числе и осмотического давления – осмоэмой. Понижение осмотического давления в организме приводит к судорогам, повышение вызывает отёки.

Осмоз имеет большое значение для жизнедеятельности животных и растений. Процессы усвоения пищи, обмена веществ тесно связаны с избирательной проницаемостью клеточных мембран. Осмотическое давление обуславливает упругость и эластичность клеток – тургор; способствует сохранению определённой формы листьев и стеблей растений и их питанию.

Если клетку поместить в гипертонический раствор, то наблюдается осмос воды из клетки, объём её уменьшается, клетка сморщивается. Этот обратимый процесс носит название плазмолиза. Если клетку после плазмолиза поместить в изотонический раствор, то она восстанавливает прежний объём.

Если клетку поместить в гипотонический раствор, то происходит осмос воды в клетку, объём клетки увеличивается и в

конечном итоге оболочка клетки может лопнуть. Этот процесс называют лизисом. Необратимый лизис эритроцитов называется гемолизом. При этом во внешнюю среду выделяется гемоглобин, окрашивающий раствор в красный цвет («лаковая» кровь). Поэтому кровоточащие раны нельзя обрабатывать водой, так как это усиливает кровотечение.

При заданной температуре давление над жидкостью есть величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества давление пара этой жидкости снижается. Понижение давления пара над раствором по сравнению с чистой жидкостью определяется законом Рауля: относительное понижение давления пара над раствором прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где: p^0 и p – давление пара над растворителем и раствором,
 n_1 и n_2 – количество растворителя и растворённого вещества.

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление её насыщенного пара достигает величины внешнего атмосферного давления. Если растворить в жидкости какое-либо нелетучее вещество, то давление пара будет снижаться, и повышается температура кипения. По аналогичной причине снижается температура замерзания раствора. Это приводит к следствиям из закона Рауля.

1 следствие. Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально моляльной концентрации растворённого вещества:

$$\Delta t_k = E c_m$$

где: Δt_k – повышение температуры кипения,
 c_m – моляльная концентрация раствора,
 E – эбуллиоскопическая постоянная, равная для воды $0,52^\circ$.

2 следствие. Понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации растворённого вещества:

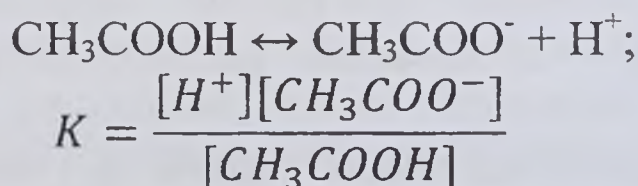
$$\Delta t_z = K c_m$$

где K – криоскопическая постоянная, равная для воды $1,86^\circ$,
 Δt_3 – понижение температуры замерзания.

Методы исследования, связанные с измерением температур кипения и замерзания растворов называются соответственно эбуллиоскопией и криоскопией. Их используют для определения молекулярных масс веществ, концентрации растворов, степени диссоциации электролитов, изотонического коэффициента.

Слабыми называют такие электролиты, молекулы которых распадаются на ионы только частично. В растворах слабых электролитов процессы диссоциации и моляризации находятся в равновесии. Степень ионизации слабых электролитов показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

Константой диссоциации называется константа равновесия процесса диссоциации слабого электролита. Например, для уксусной кислоты:



Константа и степень диссоциации связаны уравнением закона разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Так как степень диссоциации для слабых электролитов очень мала, то можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$, тогда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Последнее соотношение показывает, что при разбавлении раствора (то есть при уменьшении концентрации) степень диссоциации электролита увеличивается. Для расчётов, связанных с ионизацией слабых электролитов, удобней пользоваться не константой диссоциации, а её показателем:

$$pK = -\lg K$$

Согласно теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, сильные электролиты полностью диссоциированы в растворах любых концентраций. Другими словами, степень диссоциации

сильных электролитов $\alpha = 1$. Однако свободному движению ионов препятствуют электростатические силы, действующие между ионами. Каждый ион в растворе окружён ионами противоположного знака, которые образуют ионную атмосферу. Таким образом, не очень разбавленные растворы сильных электролитов ведут себя так, как будто свободных ионов в них меньше, чем в действительности. Поэтому для количественной характеристики растворов сильных электролитов было введено понятие активной (то есть проявляющей себя в действительности) концентрации ионов, называемой также активностью:

$$a = f \cdot c$$

где f – коэффициент активности.

В предельном случае, когда взаимодействие между ионами практически отсутствует, активность ионов становится равной их общей концентрации.

Коэффициент активности можно рассчитать по уравнению:

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

где z – заряд иона, I – ионная сила раствора, учитывающая межионное взаимодействие, возникающее в концентрированных растворах электролитов. Ионная сила определяется по уравнению:

$$I = 0,5\sum z^2c$$

Коллигативные свойства растворов электролитов значительно выше, чем у неэлектролитов при одинаковых концентрациях. В связи с этим Вант-Гофф, чтобы применять уравнения коллигативных свойств для растворов электролитов, ввел понятие изотонического коэффициента – отношение осмотического давления раствора электролита к осмотическому давлению раствора неэлектролита такой же концентрации:

$$i = \frac{p(\text{эл})}{p(\text{неэл})}$$

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита (α) и числом ионов, на которые тот диссоциирует (n):

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

Отсюда следует:

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

Для слабых электролитов степень диссоциации можно определить по закону разведения Оствальда. В очень разбавленных растворах сильных электролитов $\alpha = 1$ и тогда $i = n$. Уравнения расчета коллигативных свойств растворов электролитов модифицируются с учетом изотонического коэффициента:

$$\begin{aligned} p_{\text{осм}} &= icRT \\ \frac{p^0 - p}{p^0} &= \frac{in_2}{n_1 + in_2} \\ \Delta t_k &= iE c_m \\ \Delta t_3 &= iK c_m \end{aligned}$$

Электролиты играют колоссальную роль в жизнедеятельности организмов, в частности, организма человека. Если отвлечься от биохимических и физиологических функций каждого катиона и аниона в отдельности и остановиться только на их совместном действии, то нужно отметить, что наличием электролитов в основном определяется величина осмотического давления физиологических жидкостей. Существованием перепадов осмотического давления (осмотических градиентов) объясняется явление активного транспорта воды, проходящее в живом организме посредством осмоса. Наличие в физиологических жидкостях электролитов заметно влияет на растворимость белков, аминокислот и других органических соединений, особенно низкомолекулярных с полярным характером молекул.

Важно отметить, что обезвоживание организма при недостатке в нём электролитов не может быть в полной мере устранено только усиленным потреблением воды. Дефицит электролитов и связанная с этим потеря организмом воды приводят, прежде всего, к сгущению крови, что неблагоприятно сказывается на всей динамике кровообращения. Нарушения нормального электролитного баланса организма чреваты весьма серьёзными последствиями. Необходимо, чтобы постоянные потери электролитов через желудочно-кишечный тракт, почки и за счёт потоотделения непрерывно восполнялись с пищей и

питьевой водой. О значении электролитов для жизнедеятельности организма человека и животных свидетельствуют опыты, в которых демонстрируются возможности продолжительного функционирования изолированных органов животных в растворах электролитов. Например, сердце лягушки или кролика в растворе, содержащем ту же концентрацию электролитов, как и в плазме крови, функционируют. В чистой воде или в растворах с более низкой концентрацией электролитов их деятельность прекращается.

Задачи.

Задача 1.

Рассчитать массовую долю раствора хлорида натрия плотностью 1,032 г/мл, если его осмотическое давление при 24⁰С равно 740,42 кПа.

Задача 2.

Рассчитать, при какой температуре осмотическое давление раствора хлорида натрия с массовой долей 0,85% и плотностью 1,032 г/мл будет равно 745,41 кПа.

Задача 3.

Рассчитать массовую долю раствора K_2CO_3 с плотностью 1,034 г/мл, если при 22⁰С его осмотическое давление равно 2206,3 кПа.

Задача 4.

Определить молекулярную массу мочевины, если раствор, приготовленный из 15 г мочевины и 200 г воды, замерзает при – 2,325⁰С.

Задача 5.

Определить молекулярную массу мочевины, если раствор, приготовленный из 12 г мочевины и 250 г воды кипит при 100,416⁰С.

Тестовые задания.

1. Как называется процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией

- A. диффузия
- B. лизис
- C. плазмолиз
- D. осмос
- E. гемолиз

2. Как называется избыточное гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос

- A. осмотическое давление
- B. онкотическое давление
- C. коллоидное давление
- D. газовое давление
- E. статическое давление

3. Как называется процесс осмоса в клетку, приводящий к разрыву мембраны

- A. гемолиз
- B. плазмолиз
- C. гидролиз
- D. гидрогенизация
- E. лизис

4. Как называется процесс осмоса из клетки, приводящий к изменению формы клетки

- A. гемолиз
- B. лизис
- C. плазмолиз
- D. гидролиз
- E. гидрогенизация

5. Как называется процесс осмоса в клетку, приводящий к разрыву мембраны эритроцитов

- A. гидролиз
- B. гидрогенизация
- C. плазмолиз
- D. лизис
- E. гемолиз

6. Какое явление будет наблюдаться, если клетку поместить в гипотонический раствор

- A. плазмолиз
- B. гемолиз

С. лизис

Д. гидролиз

Е. гидрогенизация

7. Какое явление будет наблюдаться, если клетку поместить в гипертонический раствор

А. плазмолиз

В. гемолиз

С. лизис

Д. гидролиз

Е. гидрогенизация

8. Как выглядит математическое выражение закона Вант - Гоффа для растворов неэлектролитов

А. $p = icRT$

В. $p = cRT$

С. $p = p_0N$

Д. $p = kT$

Е. $p = RT^2$

9. Как выглядит математическое выражение закона Вант - Гоффа для растворов электролитов

А. $p = cRT$

В. $p = p_0N$

С. $p = kT$

Д. $p = icRT$

Е. $p = RT^2$

10. По какой формуле определяется понижение температуры замерзания растворов неэлектролитов

А. $\Delta t_3 = Kc_m$

В. $\Delta t_3 = iKc_m$

С. $\Delta t_k = Ec_m$

Д. $\Delta t_k = iEc_m$

Е. $\Delta t = cRT$

11. По какой формуле определяется повышение температуры кипения растворов неэлектролитов

А. $\Delta t_k = iEc_m$

В. $\Delta t_k = Ec_m$

С. $\Delta t_3 = iKc_m$

Д. $\Delta t_3 = Kc_m$

Е. $\Delta t = cRT$

12. Какова концентрация физиологического раствора хлорида натрия
- A. 0,85 %
 - B. 4,5 %
 - C. 8,5 %
 - D. 0,45 %
 - E. 1 %
13. Какова концентрация физиологического раствора глюкозы
- A. 0,85 %
 - B. 8,5 %
 - C. 4,5 %
 - D. 0,45 %
 - E. 1 %
14. Рассчитайте, при какой температуре будет кипеть раствор глюкозы с молярной концентрацией 2 моль/кг
- A. $100,00^{\circ}\text{C}$
 - B. $101,56^{\circ}\text{C}$
 - C. $102,08^{\circ}\text{C}$
 - D. $101,04^{\circ}\text{C}$
 - E. $102,60^{\circ}\text{C}$
15. Рассчитайте, при какой температуре будет замерзать раствор глюкозы с молярной концентрацией 2 моль/кг
- A. $-1,86^{\circ}\text{C}$
 - B. $-3,72^{\circ}\text{C}$
 - C. $-5,58^{\circ}\text{C}$
 - D. $-7,44^{\circ}\text{C}$
 - E. $-14,30^{\circ}\text{C}$

5. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

В качественном анализе для установления состава исследуемого вещества используют характерные химические или физические свойства этого вещества. Совершенно нет необходимости выделять открываемые элементы в чистом виде, чтобы обнаружить их присутствие в анализируемом веществе. Для обнаружения отдельных элементов пользуются более простыми и удобными методами анализа, основанными на химических реакциях, характерных для ионов данных элементов и протекающих при строго определенных условиях.

Реакции, применяемые в качественном анализе:

1. Реакции осаждения, сопровождающиеся образованием осадков различного цвета. Например: CaC_2O_4 – белого цвета, CuS – черный, HgI_2 – красный, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – синий, PbI_2 – золотистый.

2. Реакции сопровождающиеся образованием газов, обладающих известным запахом, растворимостью: NH_3 , H_2S , CO_2 .

3. Реакции, сопровождающиеся образованием слабых электролитов. К числу таких реакций относят реакции, в результате которых образуются CH_3COOH , H_2O , NH_4OH , Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

4. Реакции кислотно-основного взаимодействия.

5. Реакции комплексообразования.

6. Окислительно-восстановительные реакции.

Различают общие и частные аналитические реакции. Общими реакциями называют реакции, при которых реактив реагирует с несколькими ионами: например, общей реакцией для Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} является их взаимодействие с H_2SO_4 , к которой они образуют белые кристаллические осадки CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 .

Частными реакциями называют реакции, при которых различные реактивы образуют соединения с определенными ионами, частные реакции свойственны данному иону.

В качественном анализе различают реакции обнаружения (открытия) ионов и реакции разделения ионов. Реакция Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является примером реакции обнаружения. Реакции, при помощи которых отделяют одни виды ионов от других,

называют реакциями разделения. Реакции разделения должны удовлетворять главному условию: они должны практически полностью отделять одни ионы от других.

Качественный анализ проводят мокрым и сухим путем. Чаще применяют анализ мокрым путем. Сначала анализируемое вещество растворяют в дистиллированной воде, уксусной или минеральных кислотах, царской водке, NH_4OH , органических растворителях. Затем действуют на полученный раствор соответствующими реактивами.

К сухому анализу относят испытания способности вещества окрашивать пламя горелки в характерный цвет или придать определенную окраску плаву (перлу), полученному при сплавлении вещества с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (бурой). Например, соединения Cr окрашивают перл в изумрудно-зеленый цвет. К реакциям сухим путем относят реакции, протекающие при взаимодействии порошков исследуемых веществ с твердыми реагентами.

Специфичными реакциями называют реакции, при помощи которых можно в определенных условиях обнаруживать одни ионы в присутствии других ионов по специфическому изменению цвета, образованию характерного осадка, выделенного газа и т.д.

Вещества, вызывающие химические превращения исследуемых веществ с образованием новых соединений, отличающихся характерными свойствами называют химическими реактивами.

В зависимости от состава реактива могут быть неорганическими и органическими.

По степени чистоты реактивы делят на: химически чистые (х.ч.), чистые для анализа (ч.д.а.), чистые (ч) и технические. В подавляющем большинстве в лабораториях применяют вещества характеристики ч.д.а.

К требованиям, предъявляемым к реактивам, относят чистоту, чувствительность и специфичность.

Для проведения качественного анализа неорганического вещества, его переводят в раствор, и практическая задача сводится к обнаружению катионов и анионов. Если имеют дело с неизвестным и сложным составом анализируемого раствора, то для обнаружения катионов и анионов применяют

систематический метод анализа. Если состав раствора несложен, можно проводить анализ дробным методом. Дробный метод анализа опирается на периодическую систему Д.И. Менделеева. Все катионы делят на три группы, включающие s, p, d-элементы. В дробном анализе применяют специфические реакции (реагенты), которые позволяют обнаружить ион в присутствии остальных ионов в любой последовательности в отдельных порциях исследуемого раствора.

Систематический метод анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем в пределах этих групп и подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь катионов последовательно и в строго определенном порядке. Название систематического метода анализа определяется групповым реагентом. Сероводородный метод основан на образовании сульфидов при взаимодействии солей с H_2S . В этом методе из смеси катионов последовательно выделяют 5 группу действием раствора HCl , затем 4 группу действием H_2S при pH 0,5, 3 группу действием $(NH_4)_2S$ при pH 9,2, 2 группу действием $(NH_4)_2CO_3$ при pH 9,2, в растворе остаются катионы 1 группы.

Широко распространены бессероводородные – кислотно-щелочной и аммиачно-фосфатный методы.

Химический анализ водных растворов солей, кислот, оснований, которые распадаются на ионы, сводится к открытию отдельных ионов (катионов и анионов), а не элементов или их соединений.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация катионов и анионов по аналитическим группам основана на отношении ионов к действию реактивов, на сходстве и различии растворимости некоторых образуемых или соединений и на других признаках.

Мы будем пользоваться классификацией катионов в кислотно-щелочном методе. Катионы делятся на 6 групп:

1 группа: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} - эти катионы не имеют группового реагента (растворимая группа).

2 группа: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} - групповой реагент HCl (хлоридная).

3 группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} - групповой реагент H_2SO_4 (сульфатная).

4 группа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As(3), As(5), Sb(3), Sb(5), - групповой реагент NaOH, H_2O_2 (избыток) (амфолитная).

5 группа: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} - групповой реагент NaOH (основная)

6 группа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} - групповой реагент NH_4OH (аммиак-атная).

Общепринятой классификации анионов не существует. Реактивы, дающие возможность определять принадлежность исследуемых анионов к определенной аналитической группе и отделять одну группу от другой, по своему действию можно классифицировать следующим образом:

1. Групповые реактивы, осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений: растворимые соли бария, а также гидроксид бария, образующие малорастворимые соли с анионами CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , F^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} и т.д.

2. Нитрат серебра, образующий малорастворимые соли с анионами Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} .

3. Растворимые соли свинца, образующие малорастворимые соли с анионами

Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} .

4. Магнезиальная смесь ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$), образующая малорастворимые соединения с анионами F^- , $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , WO_4^{2-} .

5. Групповые реактивы, окисляющие анионы - восстановители:

$KMnO_4$, обесцвечивающийся в серноокислом растворе при действии следующих анионов - восстановителей: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$.

Раствор йода, обесцвечивающийся следующими анионами-восстановителями: S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

6. Групповые реактивы, восстанавливающие анионы-окислители. Например, H_2 , восстанавливающая с образованием элементарного йода следующие анионы-окислители: NO_2^- , BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , MnO_4^- , VO_3^- .

7. Групповые реактивы, разлагающие анионы и их соли с образованием более простых продуктов реакций. Например, концентрированная H_2SO_4 , разлагающая многие анионы не только летучих, но и нелетучих кислот с образованием твердых (SiO_2), жидких (ClO_2 , Br_2) или газообразных (CO , CO_2 , NO , SO_2) продуктов реакций.

Анионы 1 группы : CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_2^- , SO_4^{2-} – реагент BaCl_2 .

Анионы 2 группы: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- – групповой реагент $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$

Анионы 3 группы: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- – нет группового реагента.

Лабораторная работа.

Качественные реакции на катионы 1 группы.

Реакции ионов Na^+ .

1. Действие $\text{KH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

К 2-3 каплям исследуемого раствора ($\text{pH}=7$) приливают 2-3 капли раствора $\text{KH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакцию проводят на холоду. Выпадает белый осадок.

2. Окрашивание пламени.

Наличие ионов Na^+ окрашивает пламя в желтый цвет.

Реакции ионов K^+ .

1. Действие $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

К 2-3 каплям исследуемого раствора осторожно прибавляют 2-3 капли 2н раствора уксусной кислоты до слабокислой реакции ($\text{pH}=3$). Затем прибавляют 1-2 капли свежеприготовленного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Выпадает желтый осадок.

2. Окрашивание пламени.

Наличие ионов K^+ окрашивает пламя в фиолетовый цвет.

Реакции ионов NH_4^+ .

1. Действие щелочей.

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают несколько капель 2н раствора щелочи и нагревают на водяной бане.

Выделяется аммиак.

2. Действие реактива Несслера ($K_2[HgI_4] + KOH$).

К 1-2 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли реактива Несслера. Образуется оранжево-бурый осадок или желтое окрашивание.

Реакции ионов Mg^{2+} .

1. Реакция с гидрофосфатом калия.

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 1 каплю раствора NH_4Cl , 2-3 капли раствора NH_4OH и 2-3 капли раствора K_2HPO_4 . Выпадает белый осадок.

Качественные реакции на катионы 2 группы.

Реакции ионов Ag^+ .

1. Реакция с HCl .

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 2-3 капли раствора HCl . Образуется белый творожистый осадок.

2. Реакция с KI .

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 2-3 капли раствора KI . Образуется желтый осадок.

Реакции ионов Pb^{2+} .

1. Реакция с K_2CrO_4 .

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 2-3 капли 2н раствора уксусной кислоты и 2-3 капли раствора K_2CrO_4 . Образуется желтый осадок.

2. Реакция с сульфатами.

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 2-3 капли 2н раствора азотной кислоты и 2-3 капли 2н раствора серной кислоты. Образуется белый осадок.

3. Реакция с KI .

К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 2-3 капли раствора KI . Выпадает желтый осадок. Добавляют 2-3 капли 2н раствора уксусной кислоты, 2-3 капли воды и нагревают. После охлаждения выпадает золотисто-желтый осадок.

Качественные реакции на катионы 3 группы.

Реакции ионов Ca^{2+} .

1. Действие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 1 каплю раствора NH_4Cl , 2-3 капли раствора NH_4OH и 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Нагревают до кипения. Образуется белый осадок.

2. Действие оксалатов.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли 2н раствора уксусной кислоты, 2-3 капли раствора оксалата натрия или аммония и нагревают. Образуется белый осадок.

3. Окрашивание пламени.

Наличие ионов Ca^{2+} окрашивает пламя в кирпично-красный цвет.

Реакции ионов Ba^{2+} .

1. Действие K_2CrO_4 .

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора K_2CrO_4 . Образуется желтый осадок.

2. Действие сульфатов.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора серной кислоты. Выпадает белый осадок.

3. Окрашивание пламени.

Наличие ионов Ba^{2+} окрашивает пламя в желто-зеленый цвет.

4. Реакция с родизонатом натрия.

На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора, затем каплю 0,1% раствора родизоната натрия. Появляется буровато-красное окрашивание. При смачивании пятна раствором HCl оно становится ярко-красным.

Качественные реакции на катионы 4 группы.

Реакции ионов Cr^{3+} .

1. Окисление пероксидом водорода.

К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора NaOH и 2-3 капли 2% раствора H_2O_2 . Полученную смесь нагревают и наблюдают образование хромат-иона. После охлаждения по каплям добавляют 2н раствор H_2SO_4 до перехода желтого окрашивания в оранжевое.

2. Окисление перманганатом калия.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 и при нагревании по каплям раствор $KMnO_4$ до перехода зеленого окрашивания в желто-оранжевое.

Реакции ионов Zn^{2+} .

1. Действие $K_4[Fe(CN)_6]$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют 3-4 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Фиксируют цвет осадка.

2. Действие NH_4OH .

К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют по каплям раствор NH_4OH до появления осадка. Проверяют действие избытка NH_4OH .

3. Действие нитрата кобальта.

Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором, раствором нитрата кобальта, подсушивают и сжигают. Фиксируют цвет золы.

Реакции ионов Sn^{2+} .

1. Действие $NaOH$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют по каплям раствор $NaOH$ до появления осадка. Проверяют действие избытка $NaOH$.

2. Действие солей висмута.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 6-8 капель раствора $NaOH$ и 1-2 капли раствора соли висмута. Выпадает черный осадок.

3. Действие сульфида натрия.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 3-4 капли раствора сульфида натрия. Фиксируют вид и цвет осадка.

Реакции ионов Al^{3+} .

1. Действие NH_4OH .

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют по каплям раствор NH_4OH до образования осадка. Осадок растворяют в растворе $NaOH$, добавляют несколько кристаллов NH_4Cl и нагревают. Выпадает белый хлопьевидный осадок.

2. Действие нитрата кобальта.

Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором, раствором нитрата кобальта, подсушивают и сжигают. Фиксируют цвет золы.

Качественные реакции на катионы 5 группы.

Реакции ионов Fe^{2+} .

1. Действие $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора приливают 1-2 капли раствора HCl и 1-2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется синий осадок турнбулевой сини.

2. Действие диметилглиоксима.

К 3-4 каплям исследуемого раствора приливают раствор NH_4OH до щелочной реакции и добавляют 2-3 капли раствора диметилглиоксима. Фиксируют цвет осадка.

Реакции ионов Fe^{3+} .

1. Действие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется синий осадок берлинской лазури.

2. Действие тиоцианатов (роданидов).

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли раствора тиоцианата натрия или аммония. Образуется характерное кроваво-красное окрашивание.

Реакции ионов Mn^{2+} .

1. Действие сульфида натрия.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли раствора Na_2S . Фиксируют цвет осадка.

Реакции ионов Bi^{3+} .

1. Гидролиз.

К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли раствора NaCl и 5-7 капель воды. Фиксируют цвет осадка.

2. Действие KI .

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли раствора KI . Фиксируют цвет осадка. Добавляют избыток KI до растворения осадка.

3. Восстановление.

К 3-4 каплям раствора соли олова прибавляют раствор NaOH до растворения осадка, а затем 2-3 капли исследуемого раствора. Образуется черный осадок.

Качественные реакции на катионы 6 группы.

Реакции ионов Co^{2+} .

1. Действие NH_4OH .

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют по каплям раствор NH_4OH до появления осадка. Фиксируют цвет. Добавляют избыток NH_4OH до растворения осадка.

2. Действие тиоцианатов (роданидов).

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 3-4 капли амилового спирта и 3-4 капли раствора роданида натрия или аммония. Встряхивают и наблюдают окраску спиртового слоя.

Реакции ионов Ni^{2+} .

1. Действие NH_4OH .

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют раствор NH_4OH до появления осадка. Фиксируют цвет. Добавляют избыток NH_4OH до растворения осадка.

2. Действие диметилглиоксима.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 1 каплю раствора диметилглиоксима. Фиксируют цвет осадка.

3. Действие Na_2S .

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора Na_2S . Фиксируют цвет осадка.

Реакции ионов Cu^{2+} .

1. Действие NH_4OH .

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют раствор аммиака до образования осадка. Фиксируют цвет осадка. Добавляют избыток аммиака до растворения осадка.

2. Действие $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 1-2 капли раствора H_2SO_4 и 2-3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Нагревают до выпадения черного осадка.

3. Действие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Фиксируют цвет осадка.

Качественные реакции на анионы 1 группы.

Реакции ионов SO_4^{2-} .

1. С солями бария.

К 3-4 каплям исследуемого раствора приливают 3-4 капли раствора соли бария. Образуется белый осадок.

2. С солями свинца.

К 3-4 каплям исследуемого раствора приливают 3-4 капли раствора соли свинца. Образуется белый осадок. Испытывают отношение осадка к действию HCl , HNO_3 , $NaOH$.

Реакции ионов CO_3^{2-} .

1. С кислотами.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 3-4 капли 2н раствора H_2SO_4 и нагревают. Наблюдают выделение газа.

2. С солями магния.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют равный объем соли магния. Образуется белый осадок.

Реакции ионов PO_4^{3-} .

1. С молибдатом аммония.

К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли концентрированной HNO_3 , 2-3 капли раствора NH_4Cl и 5-6 капель раствора молибдата аммония. Образуется желтый осадок.

Реакции ионов $S_2O_3^{2-}$.

1. С кислотами.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора HCl . Раствор мутнеет, наблюдается выделение газа.

Реакции ионов $C_2O_4^{2-}$.

1. С $KMnO_4$.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н H_2SO_4 и по каплям раствор $KMnO_4$. Окраска перманганата исчезает.

Качественные реакции на анионы 2 группы.

Реакции ионов Cl^- .

1. С AgNO_3 .

К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют каплю 2н раствора

HNO_3 и 2-3 капли раствора AgNO_3 . Образуется белый творожистый осадок.

Реакции ионов Br^- .

1. С AgNO_3 .

К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют каплю 2н раствора HNO_3 и 2-3 капли раствора AgNO_3 . Образуется светло-желтый осадок.

2. Окисление.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 , 2-3 капли раствора KMnO_4 и 2-3 капли бензола. Смесь взбалтывают и наблюдают окраску бензольного слоя. При добавлении избытка раствора KMnO_4 окраска исчезает.

Реакции ионов I^- .

1. Окисление.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 , 2-3 капли раствора KMnO_4 и 2-3 капли бензола. Смесь взбалтывают и наблюдают окраску бензольного слоя. Окраска не исчезает при добавлении избытка раствора KMnO_4 .

2. С солями свинца.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора соли свинца. Образуется желтый осадок. К смеси добавляют 2-3 капли 2н раствора уксусной кислоты, 3-4 капли воды и нагревают. После охлаждения образуется золотисто-желтый осадок.

Реакции ионов S^{2-} .

1. С кислотами.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 . Выделяется газ с характерным запахом.

2. С нитропруссидом натрия.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора нитропруссид натрия и 2-3 капли 2н раствора NaOH. Фиксируют окраску раствора.

Реакции ионов SCN^- .

1. С солями железа (3).

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора соли железа (3). Фиксируют окраску раствора.

2. С солями кобальта.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора соли кобальта. Фиксируют окраску раствора.

Качественные реакции на анионы 3 группы.

Реакции ионов NO_3^- .

1. С дифениламином.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора дифениламина. Фиксируют цвет раствора.

2. Восстановление.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют металлический цинк, 5-6 капель 2н раствора NaOH и кипятят. Выделяется аммиак.

Реакции ионов CH_3COO^- .

1. С кислотами.

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 и нагревают. Появляется характерный запах уксусной кислоты.

2. С солями железа (3).

К 2-3 каплям исследуемого раствора добавляют 3-4 капли раствора соли железа (3), 1-2 капли воды и кипятят. Фиксируют цвет осадка.

3. Образование эфиров.

К 3-4 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли концентрированной H_2SO_4 и 2-3 капли изоамилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане. Появляется характерный запах уксусноамилового эфира (грушевой эссенции).

6. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

Задачей количественного анализа является определение количественного содержания элементов, ионов или химических соединений, входящих в состав исследуемых веществ и материалов. Результаты количественного анализа обычно выражают в процентах. Приступая к анализу, необходимо точно знать качественный состав исследуемого вещества и примерное содержание компонентов, чтобы правильно выбрать метод количественного определения.

Методы количественного анализа делятся на физические, химические и физико-химические.

К химическим методам относятся гравиметрический, газовый и титрометрический методы.

В гравиметрии о количестве определяемого компонента судят по массе выделяемого продукта реакции.

Титрометрический анализ основан на точном измерении объема раствора реагента точно известной концентрации.

Газовый анализ основан на определении объемов отдельных компонентов анализируемой смеси при помощи поглощения их теми или иными реагентами. О количестве поглощенной составной части судят по уменьшению объема газа.

К физико-химическим методам анализа относят колориметрический или фотометрический, нефелометрический, а также электрохимические методы.

Метод, основанный на оценке интенсивности окраски визуально или при помощи соответствующих приборов, называется фотометрическим. Кроме реакций, связанных с изменением окраски, иногда применяют реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых веществ. Метод, основанный на измерении интенсивности помутнения исследуемого раствора от действия каких-либо реагентов, называется нефелометрическим (рассеивания луча света). Измерение поглощения и рассеивания луча света лежит в основе турбидиметрического метода. В методах электрохимического анализа сохраняется принцип титрометрических определений, но момент окончания реакции устанавливают либо путем измерения электропроводности (кондуктометрический метод), либо путем

измерения потенциала того или иного электрода, погруженного в исследуемый раствор (потенциометрический метод). К электрохимическим методам относятся вольтамперометрические методы, в частности полярографический метод. В этом методе о количестве определяемого иона в исследуемом растворе судят по вольтамперной кривой (полярограмме), получаемой при электролизе. К физическим методам относят количественный спектральный анализ.

В количественном анализе, как и в качественном, различают макро-, микро- и полумикрометоды.

При макроанализе навески берут от 1 г исследуемого твердого вещества или большие объемы растворов от 10 мл. Основным рабочим инструментом в этом методе являются аналитические весы.

Микроанализ: масса 1-0,01г и объем 1-10 мл.

Полумикроанализ: масса 0,01-0,001г и объем 0,01-1 мл.

Для этих анализов применяют более точную аппаратуру. Основными достоинствами микро- и полумикрометодов являются большая скорость выполнения анализов и возможность проводить их с малым количеством исследуемого вещества.

7. ТИТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Количественные определения, осуществляемые титрованием, объединяются под общим названием титрометрический анализ или сокращенно – титрометрия. Титрование – постепенное (небольшими порциями) добавление раствора реагента, называемого титрантом, к раствору определяемого вещества. После добавления каждой порции в титруемом растворе протекает химическая реакция между определяемым веществом и введенным в раствор реагентом.

Титрование продолжают до тех пор, пока не будут достигнуты стехиометрические отношения между количествами определяемого вещества и реагента, то есть титрование продолжают до точки эквивалентности. Количество реагента находят по концентрации и израсходованному объему.

7.1. Классификация титрометрических методов

Титрометрические методы классифицируют по реакциям титрования. Эти реакции могут быть реакциями обмена протонами, обмена электронами, образования малодиссоциированных (комплексных) частиц или образования малорастворимых электролитов. Соответствующие группы титрометрических методов называют кислотно-основным титрованием (протолитометрией), окислительно-восстановительным титрованием (оксидиметрией), комплексометрическим титрованием (комплексометрией) и осадительным титрованием (седиметрией). Отдельные титрометрические методы называются по реагентам, применяемым в этих методах.

Для титрометрических определений можно использовать реакции различных типов, но все они должны удовлетворять следующим требованиям.

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению, побочные реакции должны быть исключены.

2. Реакция должна протекать количественно. Это значит, что константа равновесия реакции должна быть

достаточно большой и, следовательно, погрешность из-за незавершенности реакции будет минимальна – степень полноты протекания реакции будет в момент эквивалентности должна быть не менее 99,9 %.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования состояние равновесия наступало практически мгновенно.

4. Требование к скорости реакции становится менее существенным при использовании физико-химических методов определения конечной точки титрования.

7.2. Способы титрования.

В титрометрии используются три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

Прямое титрование – это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро.

Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними, титровании оставшегося количества вещества В раствором титранта В'. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро, либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности этой реакции.

Титрование по заместителю заключается в титровании титрантом В не определяемого вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя A_z , получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом. Титрование по заместителю применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование. Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно количеству молей эквивалента титранта.

7.3. Первичные и вторичные стандартные растворы

Массу титрометрически определяемого компонента вычисляют по объему и концентрации стандартного раствора реагента – титранта, израсходованного на титрование раствора этого компонента. Стандартным раствором называют раствор реагента (HCl, NaOH, Na₂B₄O₇·10H₂O, H₂C₂O₄·2H₂O и др.) с точно известной концентрацией, используемой для титрометрического определения. Характеристиками стандартного раствора являются:

1. Титр – T (г/мл).

2. Титр по определяемому веществу A – T(V|A), (г/мл) – число граммов компонента A, эквивалентное в данной реакции числу граммов реагента B, содержащемуся в 1 мл раствора.

3. Молярная концентрация эквивалента – c(1|zA), моль/л – число, показывающее число молей эквивалентов вещества, которое содержится в 1 л раствора.

4. Поправочный коэффициент K – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической) концентрации:

$$K = \frac{T_{\text{пр}}}{T_{\text{теор}}} = \frac{c\left(\frac{1}{z}A\right)_{\text{пр}}}{c\left(\frac{1}{z}A\right)_{\text{теор}}}$$

В качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы реагентов 0,1-0,01 моль/л, которые готовят либо разбавлением концентрированных растворов (например, HCl, NaOH), либо растворением соответствующей приблизительной навески реагента, взвешенной на технических весах (например, KMnO₄, Na₂S₂O₃). Такие растворы должны быть стандартизированы с помощью установочных веществ, являющихся первичными стандартами.

Первичным стандартом называют стандартный раствор, приготовленный по точной навеске. Реагент для приготовления первичного стандарта (установочное вещество) должен быть квалификации не ниже ч.д.а. (чистый для анализа), нелетучим, негигроскопичным, не поглощать CO₂ и другие компоненты из атмосферы и иметь по возможности большую моль-эквивалентную массу.

Вторичным стандартом называют стандартный раствор, характеристики которого установлены по первичному стандарту.

7.4. Общие указания по выполнению титрометрических определений.

1. Для получения правильных результатов титрометрических определений необходимо пунктуально соблюдать соответствующую методику, пользоваться реактивами квалификации не ниже ч.д.а и стандартной мерной посудой, строго соблюдать правила измерения массы и объемов.

2. В процессе выполнения практических работ по курсу химических методов анализа необходимо отработать технику эксперимента до навыка.

3. При установке титра растворов, а также при определении содержания заданного компонента необходимо получить, по крайней мере, три сходящихся результата титрования, то есть различающихся не более чем на 0,05 мл (0,1 – 0,2%).

4. При индикаторном определении конечной точки титрования выбранный индикатор следует добавлять в титровальную колбу в количестве, позволяющем четко фиксировать изменение окраски титруемого раствора. Это количество должно быть по возможности мало, так как индикатор не индифферентное вещество, на его превращение расходуется титрант. Для всех параллельных титрований следует брать одно и то же количество индикатора и титровать до одного и того же цвета. Чтобы точнее определить конец титрования, сравнивают цвет титруемого раствора с цветом раствора-«свидетеля». «Свидетель» готовят следующим образом: наливают в титровальную колбу объем дистиллированной воды, равный объему аликвоты, добавляют столько же индикатора, как и при титровании, и 1 или 2 капли раствора титранта. Цвет титруемого раствора лучше всего наблюдать на белом фоне.

5. Скорость выливания раствора из пипетки и бюретки должна быть всегда одинакова, так как раствор, равномерно смачивая стенки, постепенно стекает вниз. Это может быть обусловлена значительная «погрешность натекания» при измерении объема. В конце титрования его темп должен быть

снижен – нужно некоторое время для завершения реакции как с титруемым компонентом, так и с индикатором.

6. Концентрация стандартных растворов изменяется при хранении, поэтому периодически ее нужно проверять.

7. Все емкости с титрованными растворами должны иметь четкую надпись с указанием вещества, концентрации и даты приготовления.

8. Все результаты измерений следует сразу записывать в рабочий журнал, запись на всевозможных черновиках – обычная причина погрешностей. Порядок заполнения журнала: дата, название работы, сущность определения, уравнения реакций, методика определения, расчетные формулы, необходимые предварительные расчеты, экспериментальные данные, вычисления результатов анализа.

Тестовые задания.

1. Укажите, как называется в титрометрическом анализе раствор, концентрацию которого необходимо определить
 - A. рабочий
 - B. исследуемый
 - C. установочный
 - D. стандартный
 - E. титрованный
2. Укажите, как в титрометрическом анализе называется раствор, при помощи которого определяют концентрацию анализируемого раствора
 - A. рабочий
 - B. исследуемый
 - C. установочный
 - D. стандартный
 - E. титрованный
3. Укажите, как в титрометрическом анализе называется раствор, при помощи которого определяют концентрацию рабочего раствора
 - A. рабочий
 - B. исследуемый
 - C. установочный
 - D. стандартный

- Е. титрованный
4. Способ титрования, в котором рабочий раствор из бюретки добавляют к аликвоте исследуемого, называется
- А. прямое титрование
 - В. обратное титрование
 - С. заместительное титрование
 - Д. кондуктометрическое титрование
 - Е. потенциметрическое титрование
5. Способ титрования, в котором к аликвоте исследуемого раствора добавляют аликвотный избыток первого рабочего раствора, а затем оттитровывают избыток вторым рабочим раствором, называется
- А. прямое титрование
 - В. обратное титрование
 - С. заместительное титрование
 - Д. кондуктометрическое титрование
 - Е. потенциметрическое титрование
6. Способ титрования, в котором к аликвоте исследуемого раствора избыток рабочего вещества, а затем оттитровывают выделившийся продукт реакции рабочим раствором, называется
- А. прямое титрование
 - В. обратное титрование
 - С. заместительное титрование
 - Д. кондуктометрическое титрование
 - Е. потенциметрическое титрование
7. Метод титрометрического анализа, в котором используется реакция нейтрализации, называется
- А. метод нейтрализации
 - В. оксидиметрия
 - С. метод осаждения
 - Д. комплексонометрия
 - Е. фотометрия
8. Метод титрометрического анализа, в котором используются окислительно-восстановительные реакции, называется
- А. метод нейтрализации
 - В. оксидиметрия
 - С. метод осаждения
 - Д. комплексонометрия

- Е. фотометрия
9. Метод титрометрического анализа, в котором используются реакции образования осадков, называется
- А. метод нейтрализации
 - В. оксидиметрия
 - С. метод осаждения
 - Д. комплексонометрия
 - Е. фотометрия
10. Метод титрометрического анализа, в котором используются реакции образования комплексных соединений, называется
- А. метод нейтрализации
 - В. оксидиметрия
 - С. метод осаждения
 - Д. комплексонометрия
 - Е. фотометрия
11. В методе нейтрализации используются реакции
- А. нейтрализации
 - В. окислительно-восстановительные
 - С. обмена
 - Д. комплексообразования
 - Е. замещения
12. В методе оксидиметрии используются реакции
- А. нейтрализации
 - В. окислительно-восстановительные
 - С. обмена
 - Д. комплексообразования
 - Е. замещения
13. В методе осаждения используются реакции
- А. нейтрализации
 - В. окислительно-восстановительные
 - С. обмена
 - Д. комплексообразования
 - Е. замещения
14. В методе комплексонометрии используются реакции
- А. нейтрализации
 - В. окислительно-восстановительные
 - С. обмена
 - Д. комплексообразования

Е. замещения

15. Состояние титруемого раствора, в котором количество эквивалентов в исследуемом и рабочем растворе одинаково, называется

А. точкой старта

В. точкой конца титрования

С. точкой эквивалентности

Д. точкой начала титрования

Е. точкой зрения

8. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ.

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях кислотно-основного взаимодействия. В результате взаимодействия растворов сильных кислот и оснований раствор становится нейтральным, поэтому метод кислотно-основного титрования иногда называют методом нейтрализации. Метод кислотно-основного титрования в водной среде позволяет количественно определять многие вещества, при этом прямой метод можно использовать для титрования кислот или оснований, константы диссоциации которых не менее 10^{-7} . Использование неводных растворителей в качестве среды для кислотно-основного титрования существенно расширяет возможности метода. Путем подбора растворителя можно измерить относительную силу кислот и оснований и тем самым сделать возможным их дифференцированное определение, а также осуществлять прямое определение соединений, титрование которых в водной среде невозможно [$K_a(K_b) \leq 10^{-7}$]. Кроме того, неводные растворители и смешанные растворители на их основе могут быть средой синтеза различных соединений. Это позволяет проводить количественное определение соединений в реакционной среде без их предварительного выделения и контролировать процесс синтеза.

В методе кислотно-основного титрования различают алкалиметрию (титрант – стандартный раствор основания – NaOH или KOH) и ацидиметрию (титрант – стандартный раствор кислоты – HCl или H₂SO₄). Установочными в ацидиметрии являются растворы тетрабората натрия (буры – Na₂B₄O₇·10H₂O) или карбоната натрия (Na₂CO₃); в алкалиметрии – растворы щавелевой кислоты (H₂C₂O₄·2H₂O) или винной кислоты (H₄C₄O₆). Типичны следующие варианты титрования:

- 1) титрование сильной кислоты сильным основанием;
- 2) титрование сильного основания сильной кислотой;
- 3) титрование слабой кислоты сильным основанием;
- 4) титрование слабого основания сильной кислотой;
- 5) титрование многоосновных кислот или многокислотных оснований;
- 6) титрование смесей кислот или смесей оснований разной силы.

8.1. Определение точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы.

В соответствии с хромофорной теорией, предложенной О. Виттом, цветность органических соединений, в частности кислотно-основных индикаторов, обусловлена наличием в них ненасыщенных групп типа $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-NO_2$, $-NO$ и других, называемых хромофорами. Углубление окраски индикатора связано с наличием в их структуре групп типа $-NH_2$, $-OH$, $-NHR$, $-SO_3H$ и других, называемых ауксохромами. Реакции протонного переноса для таких соединений сопровождаются структурными изменениями с образованием, исчезновением или изменением структуры хромофорных групп.

Согласно современным представлениям, цветность органических соединений, в том числе и кислотно-основных индикаторов, определяется избирательным поглощением молекулами соединений квантов света в видимой части спектра ($\lambda = 340-740$ нм). При этом поглощение квантов света обусловлено электронными переходами в молекулах соединений и окраска соединений зависит от строения и структуры их молекул. При наличии в молекулах органических соединений простых двойных связей поглощение света происходит в далекой ультрафиолетовой части спектра, соединение не окрашено. При наличии открытых или замкнутых систем сопряженных двойных связей происходит делокализация π -электронов и поглощение света происходит уже в более длинноволновой части спектра, так как энергия возбуждения π -электронов уменьшается до величин, соответствующих квантам видимого света (соединение окрашено). Введение в молекулу органического соединения электроноакцепторных ($-NO_2$, $-NO$, $C=O$ - хромофоры) или электронодонорных ($-NH_2$, $-OH$, $-NHR$, $-Br$ - ауксохромы) заместителей оказывает поляризующее действие на цепи сопряженных двойных связей, что приводит к уменьшению энергии ($h\nu$), необходимой для возбуждения π -электронов, до уровня квантов видимой части спектра, т. е. обуславливает возникновение или изменение окраски. Так, индикатор феноловый красный ($C_{19}H_{14}O_5$) при $pH=4$ имеет желтую окраску, а бромфеноловый синий ($C_{19}H_{10}Br_4O_5$) - фиолетовую, т. е.

введение электронодонорного заместителя (-Br) в фенольное кольцо вызвало сдвиг полосы поглощения в длинноволновую часть спектра (батохромный эффект) и, следовательно, углубление окраски.

При изменении pH раствора влияние поляризующих заместителей может быть усилено или подавлено вследствие ионизации, что приводит к углублению или ослаблению окраски соединения.

В сложных молекулах, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, возможности ионизации увеличиваются и возрастает зависимость окраски от pH среды. При изменении pH среды кислотно-основные индикаторы участвуют в протолитических равновесиях, сопровождающихся изменением структуры индикаторов, что приводит к исчезновению, появлению или изменению их окраски.

Лабораторная работа.

Определение содержания NaOH и Na₂CO₃ при совместном присутствии.

Определение проводят способом пипетирования. Гидроксид натрия при хранении поглощает CO₂ из воздуха и частично превращает в Na₂CO₃. Поэтому в образцах NaOH определяют содержание как основного компонента, так и карбоната натрия. Навеску технического гидроксида натрия (содержащего 9,5 % NaOH) для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{cMW}{10\omega}$$

Из точной навески образца, взятой по разности, готовят раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. В колбу для титрования отбирают 15 мл приготовленного раствора. Прибавляют 5-6 капель фенолфталеина и титруют раствором кислоты до обесцвечивания.

Записывают в тетрадь затраченной кислоты (V_1). Затем к раствору в колбе прибавляют 2 капли метилового оранжевого и продолжают титровать, не доливая кислоту в бюретку, до перехода желтой окраски в оранжевую. Записывают в тетрадь затраченный объем кислоты (V_2). Титрования производят до

воспроизводимых результатов. Рассчитывают объём кислоты, израсходованные на титрование Na_2CO_3 и NaOH :

$$V \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 (V_2 - V_1); \quad V (\text{NaOH}) = V_2 - 2 (V_2 - V_1).$$

Содержание Na_2CO_3 и NaOH (в %) в образце вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{N_a V_a \mathcal{E}_a W_a}{10 V_a a_a}$$

Эквивалент Na_2CO_3 и NaOH определяют из уравнения реакции взаимодействия их с кислотой.

Тестовые задания.

1. Укажите, какое вещество является рабочим раствором в методе ацидиметрии

- A. NaOH
- B. H_2SO_4
- C. NH_4OH
- D. CH_3COOH
- E. NaCl

2. Укажите, какое вещество является рабочим раствором в методе алкалиметрии

- A. NaOH
- B. H_2SO_4
- C. NH_4OH
- D. CH_3COOH
- E. NaCl

3. Укажите, какое вещество является рабочим раствором в методе ацидиметрии

- A. KOH
- B. HCl
- C. CH_3COOH
- D. NH_4OH
- E. NaCl

4. Укажите, какое вещество является рабочим раствором в методе алкалиметрии

- A. KOH
- B. HCl
- C. CH_3COOH
- D. NH_4OH

E. NaCl

5. Укажите, какое вещество является установочным раствором в методе ацидиметрии

A. H_2SO_4

B. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

C. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

D. NH_4OH

E. KOH

6. Укажите, какое вещество является установочным раствором в методе ацидиметрии

A. H_2SO_4

B. Na_2CO_3

C. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

D. NH_4OH

E. KOH

7. Укажите, какое вещество является установочным раствором в методе ацидиметрии

A. NaOH

B. NH_4OH

C. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

D. H_2SO_4

E. HCl

8. Укажите, какое вещество является установочным раствором в методе алкалиметрии

A. NaOH

B. NH_4OH

C. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

D. H_2SO_4

E. HCl

9. Укажите, какое вещество можно определить ацидиметрическим методом

A. $Zn(NO_3)_2$

B. $AlCl_3$

C. $CoSO_4$

D. NH_4OH

E. H_3PO_4

10. Укажите, какое вещество можно определить ацидиметрическим методом

- A. $Zn(NO_3)_2$
- B. $AlCl_3$
- C. $CoSO_4$
- D. $NaHCO_3$
- E. H_3PO_4

11. Укажите, какое вещество можно определить алкалиметрическим методом

- A. NH_4OH
- B. $NaHCO_3$
- C. H_3PO_4
- D. Na_2CO_3
- E. $NaCl$

12. Укажите, какое вещество можно определить алкалиметрическим методом

- A. NH_4OH
- B. $NaHCO_3$
- C. CH_3COOH
- D. Na_2CO_3
- E. $NaCl$

13. Рассчитайте объем раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, пошедшего на титрование 25,0 мл раствора $NaOH$ с молярной концентрацией эквивалента 0,3 моль/л

- A. 80,0мл
- B. 75,0мл
- C. 70,0мл
- D. 85,0мл
- E. 65,0мл

14. Рассчитайте объем раствора $NaOH$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, пошедшего на титрование 15,0 мл раствора HNO_3 с молярной концентрацией эквивалента 0,4 моль/л

- A. 70,0мл
- B. 65,0мл
- C. 60,0мл
- D. 55,0мл
- E. 50,0мл

15. На титрование 10 мл раствора $NaOH$ ушло 5 мл раствора HCl

с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH

- A. 0,30 моль/л
- B. 0,25 моль/л
- C. 0,20 моль/л
- D. 0,15 моль/л
- E. 0,10 моль/л

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

9.1. Окисление и восстановление

Степень окисления элемента в соединении определяется как число электронов, смещенных от атома данного элемента к другим атомам (при положительной степени окисления) или от других атомов к атому данного элемента (при отрицательной степени окисления).

Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений:

1) степени окисления элементов в простых веществах принимаются равными нулю;

2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю;

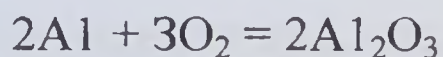
3) постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы, цинк и кадмий (+2);

4) водород проявляет степень окисления +1 во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH , CaH_2 и т. п.), где его степень окисления равна -1 ;

5) степень окисления кислорода в соединениях равна -2 , за исключением пероксидов (-1) и фторида кислорода OF_2 (+2).

Исходя из сказанного, легко, например, установить, что в соединениях NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , N_2O , NO , HNO_2 , NO_2 и HNO_3 степень окисления азота соответственно равна -3 , -2 , -1 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$.

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, в результате которых изменяется степень окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Отдача атомом электронов, сопровождающаяся повышением его степени окисления, называется окислением; присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления, называется восстановлением. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется восстановителем; вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, называется окислителем. Так, в реакции

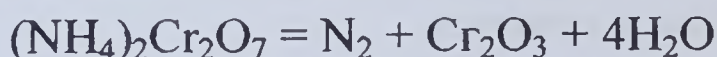


алюминий повышает степень окисления от 0 до +3 и служит восстановителем; в результате реакции восстановленная форма алюминия (свободный алюминий) окисляется и превращается в сопряженную с ней окисленную форму (алюминий в степени окисления +3). Кислород в этой реакции понижает степень окисления от 0 до —2 и служит окислителем; в результате реакции окисленная форма кислорода (свободный кислород) восстанавливается и превращается в сопряженную с ней восстановленную форму (кислород в степени окисления —2). Оба процесса — окисление и восстановление — протекают одновременно. При этом общее число электронов, отданных восстановителем, равно общему числу электронов, принятых окислителем.

В рассмотренной реакции взаимодействуют два вещества, одно из которых служит окислителем (кислород), а другое — восстановителем (алюминий). Такие реакции относятся к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления. Реакция



служит примером реакций самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования), в которых одновременно образуются соединения, содержащие данный элемент в более окисленном и в более восстановленном состоянии по сравнению с исходным; при этом исходное вещество проявляет функции как окислителя, так и восстановителя. В последней реакции фосфористая кислота H_3PO_3 (степень окисления фосфора +3) выступает одновременно в роли окислителя, причем фосфор восстанавливается до степени окисления —3 (PH_3), и в роли восстановителя, причем фосфор окисляется до степени окисления +5 (H_3PO_4). Подобные реакции возможны, если соответствующий элемент находится в исходном соединении в промежуточной степени окисления. Так, в рассмотренном примере степень окисления фосфора в исходном соединении (+3) имеет промежуточное значение между возможными максимальной (+5) и минимальной (—3) степенями окисления этого элемента. В реакции



восстанавливается хром, понижающий степень окисления от +6 до +3, а окисляется азот, повышающий степень окисления от —3 до 0. Оба эти элемента входят в состав одного и того же исходного вещества. Реакции такого типа называются реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления. К ним относятся, в частности, многие реакции термического разложения сложных веществ.

9.2. Окислители и восстановители.

Элементы, находящиеся в высшей степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны: сера в степени окисления +6 (H_2SO_4), азот +5 (HNO_3 и нитраты), марганец +7 (перманганаты), хром +6 (хроматы и дихроматы), свинец +4 (PbO_2) и др.

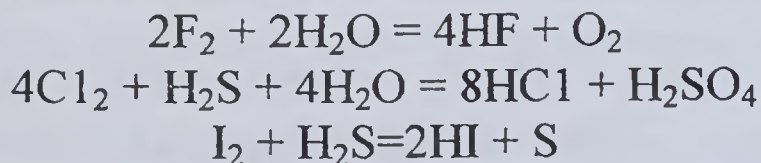
Напротив, элементы, находящиеся в низшей степени окисления, могут только окисляться, поскольку их атомы способны лишь отдавать электроны: сера в степени окисления -2 (H_2S и сульфиды), азот -3 (NH_3 и его производные), иод -1 (HI и иодиды) и др.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать и отдавать электроны, в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий проведения реакции.

Ниже характеризуются некоторые наиболее важные окислители и восстановители.

9.2.1. Окислители.

1. Окислительные свойства характерны для типичных неметаллов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2) в элементарном (свободном) состоянии. Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1, причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают:

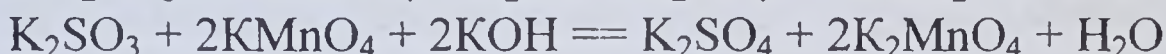
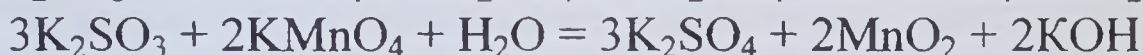
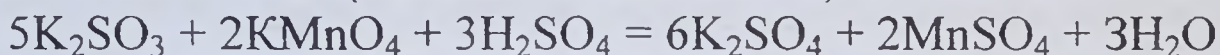


Кислород, восстанавливаясь, переходит в состояние окисления -2 (H_2O или OH^-);



2. Среди кислородсодержащих кислот и их солей к наиболее важным окислителям относятся KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты, кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли.

Перманганат калия, проявляя окислительные свойства за счет Mn(VII) , восстанавливается до разных продуктов в зависимости от кислотности среды: в кислой среде — до Mn^{2+} (степень окисления марганца +2), в нейтральной и слабощелочной — до MnO_2 (степень окисления +4), в сильнощелочной — до манганат-иона MnO_4^{2-} (степень окисления +6):



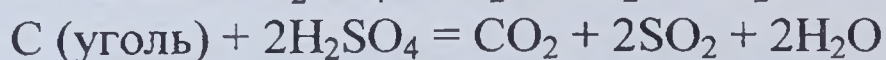
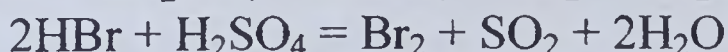
Хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) выступают в роли окислителей в кислой среде, восстанавливаясь до иона Cr^{3+} . Поскольку в кислой среде равновесие



смещено вправо, то окислителем служит ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



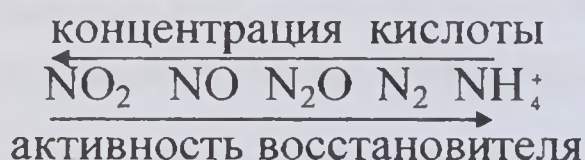
Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет серы в степени окисления +6, которая может восстанавливаться до степени окисления +4 (SO_2), 0 (свободная сера) или -2 (H_2S). Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя, а также соотношением количеств восстановителя и серной кислоты, концентрацией кислоты и температурой системы. Чем активнее восстановитель и выше концентрация кислоты, тем более глубоко протекает восстановление. Так, малоактивные металлы (Cu , Sb и др.), а также бромоводород и некоторые неметаллы восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2



Активные металлы (Mg, Zn и т. п.) восстанавливают концентрированную H_2SO_4 до свободной серы или сероводорода:



Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в степени окисления +5, причем окислительная способность HNO_3 усиливается с ростом ее концентрации. В концентрированном состоянии азотная кислота окисляет большинство элементов до их высшей степени окисления. Состав продуктов восстановления HNO_3 зависит от активности восстановителя и концентрации кислоты; чем активнее восстановитель и более разбавлена кислота, тем глубже протекает восстановление азота:



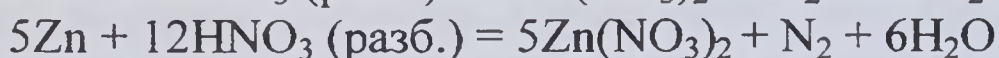
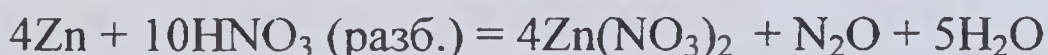
Поэтому при взаимодействии концентрированной HNO_3 с неметаллами или с малоактивными металлами образуется диоксид азота:



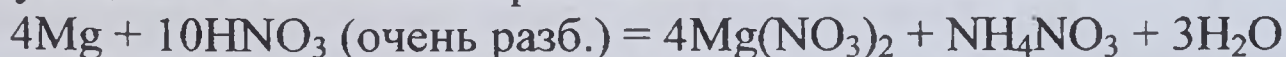
При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота (II)



а в случае активных металлов - оксид азота (I) или свободный азот:



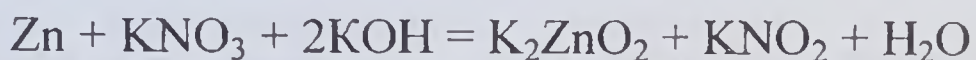
Сильно разбавленная азотная кислота при действии ее на активные металлы может восстанавливаться до иона аммония, образующего с кислотой нитрат аммония:



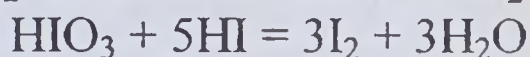
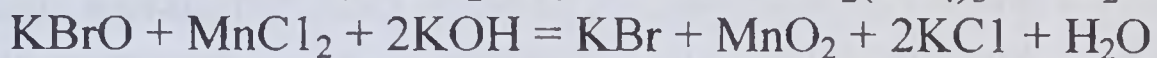
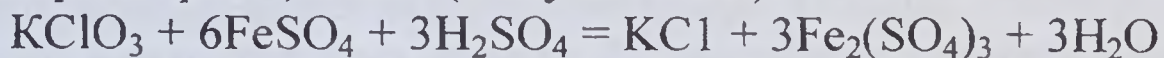
В отличие от иона SO_4^{2-} , ион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде. При этом в растворах ион NO_3^- восстанавливается активными металлами до NH_3



а в расплавах — до соответствующих нитритов:



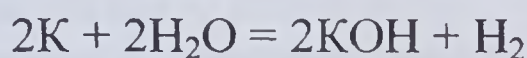
Кислородсодержащие кислоты галогенов (например, HOCl , HClO_3 , HBrO_3) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена —1 (в случае хлора и брома) или 0 (в случае йода):



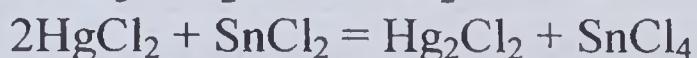
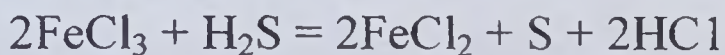
3. Водород в степени окисления +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода):



Однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и водород, входящий в состав воды:



4. Ионы металлов, находящиеся в высшей степени окисления (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}), выполняя функцию окислителей, превращаются в ионы с более низкой степенью окисления:



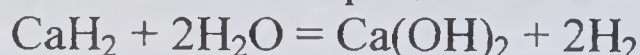
9.2.2. Восстановители.

1. Среди элементарных веществ к типичным восстановителям принадлежат активные металлы (щелочные и щелочноземельные, цинк, алюминий, железо и др.), а также некоторые неметаллы, такие, как водород, углерод (в виде угля или кокса), фосфор, кремний.

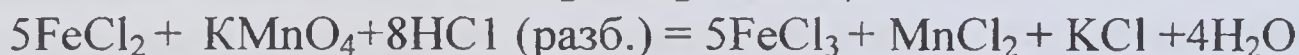
2. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов, а в щелочной среде те металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например, цинк, алюминий, олово), входят в состав отрицательно заряженных анионов или гидроксокомплексов. Углерод чаще всего окисляется до CO_2 , а фосфор, при действии сильных окислителей — до H_3PO_4 .

2. В бескислородных кислотах (HCl, HBr, HI, H₂S) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют элементарные вещества. В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от Cl⁻ до I⁻.

3. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, содержащие ион H⁻, проявляют восстановительные свойства, легко окисляясь до свободного водорода:



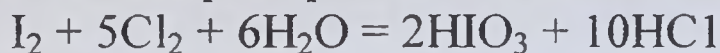
4. Металлы в низшей степени окисления (ионы Sn²⁺, Fe²⁺, Cu⁺, Hg₂²⁺ и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления:



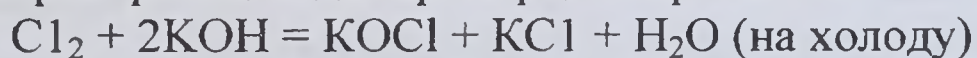
9.2.3. Окислительно-восстановительная двойственность.

Ниже приведены типичные примеры соединений, способных проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

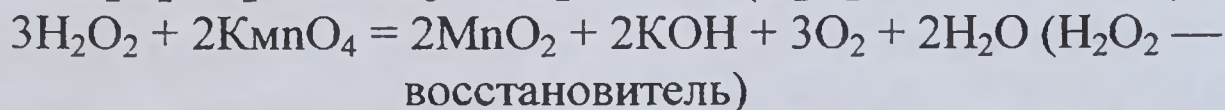
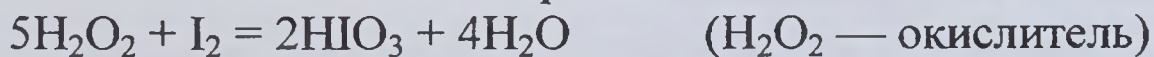
1. Йод в свободном состоянии, несмотря на более выраженную окислительную функцию, способен при взаимодействии с сильными окислителями играть роль восстановителя, например:



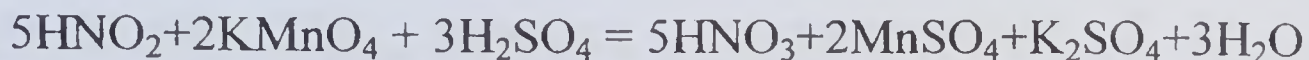
Кроме того, в щелочной среде для всех галогенов, исключая фтор, характерны реакции диспропорционирования:



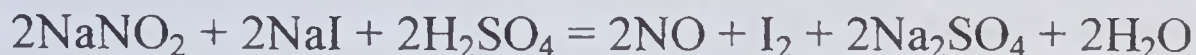
2. Пероксид водорода H₂O₂ содержит кислород в степени окисления — 1, который в присутствии восстановителей может понижать степень окисления до — 2, а при взаимодействии с окислителями способен повышать степень окисления и превращаться в свободный кислород:



3. Азотистая кислота и нитриты, выступая в качестве восстановителей за счет иона NO₂⁻, окисляются до азотной кислоты или ее солей:



Действуя в качестве окислителя, ион NO_2^- восстанавливается обычно до NO , а в реакциях с сильными восстановителями — до более низких степеней окисления азота:



9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисления, найти окислитель и восстановитель.

2. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.

3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- .

4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.

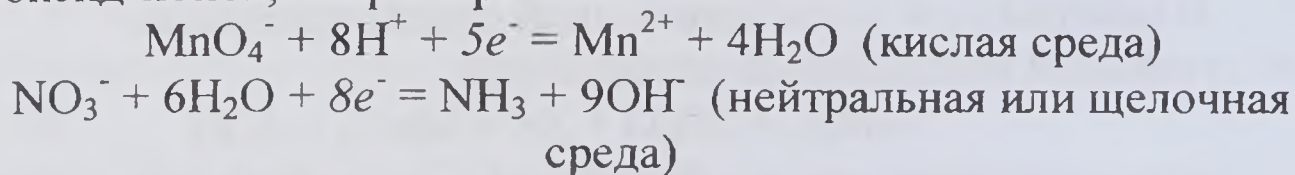
5. Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.

6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основанных коэффициентов.

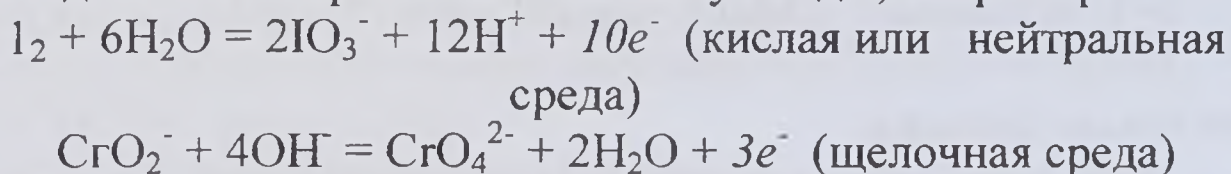
7. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в

нейтральных и щелочных — молекулами воды с образованием гидроксид-ионов, например:



Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде — за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды, например:



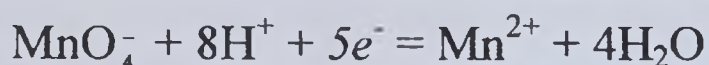
9.4. Эквиваленты окислителей и восстановителей.

Как уже указывалось, эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молекул атомов водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя (или окислителя), то 1 моль его атомов высвобождает (или присоединяет) 1 моль электронов. Поэтому эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим, эквивалентная масса окислителя (восстановителя) \mathcal{E} равна его мольной массе M , деленной на число электронов n , которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции:

$$\mathcal{E} = M/n, \text{ [г/моль]}$$

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения. Так, перманганат калия KMnO_4 ($M = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному. В кислой среде восстановление протекает по уравнению:



Здесь $n = 5$, эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ моля, а его эквивалентная масса $\mathcal{E} = 158,0/5 = 31,6$ г/моль.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид



откуда следует, что $n = 3$, эквивалент KMnO_4 равен $1/3$ моля, а $\mathcal{E} = 158,0/3 = 52,7$ г/моль.

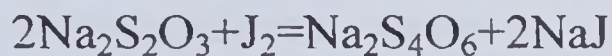
Наконец, при восстановлении KMnO_4 в сильнощелочной среде



$n=1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 молю $\mathcal{E}=158,0/1=158,0$ г/моль

Тестовые задания.

1. Какое вещество является восстановителем в реакции



- A. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- B. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- C. NaJ
- D. J_2 .
- E. H_2O

2. Какое вещество является окислителем в реакции



- A. H_2SO_4
- B. MnO_2
- C. NaBr
- D. Br_2
- E. MnSO_4

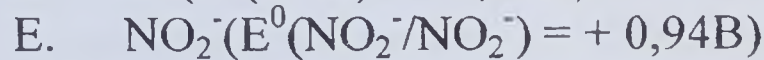
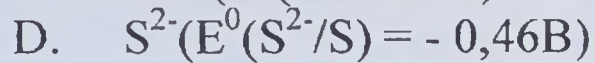
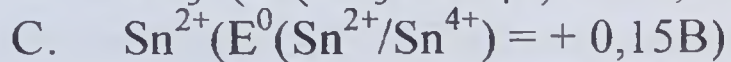
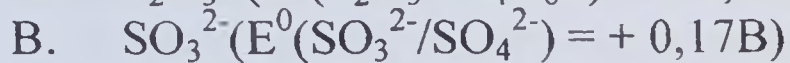
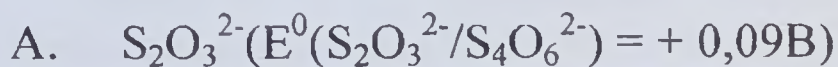
3. Какая из реакций является окислительно-восстановительной

- A. $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ} = \text{K}_2[\text{HgJ}_4]$
- C. $2\text{NaJ} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{J}_2$
- D. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$
- E. $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

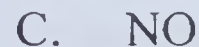
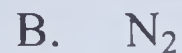
4. Какая из реакций не является окислительно-восстановительной

- A. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
- B. $2\text{KJ} + \text{Br}_2 = 2\text{KBr}_2 + \text{J}_2$
- C. $2\text{Fe} + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$

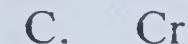
- D. $\text{ZnO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- E. $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
5. Каким окислителем можно окислить Fe^{2+} ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0,77\text{В}$)
- A. AsO_4^{3-} ($E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) = +0,56\text{В}$)
- B. BrO_3^- ($E^0(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = +1,52\text{В}$)
- C. SO_4^{2-} ($E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = +0,17\text{В}$)
- D. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = +0,09\text{В}$)
- E. Sn^{4+} ($E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15\text{В}$)
6. Каким окислителем можно окислить J ($E^0(\text{J}/\text{J}_2) = +0,54\text{В}$)
- A. Fe^{3+} ($E^0(\text{Fe}^{3+}) = +0,77\text{В}$)
- B. AsO_4^{3-} ($E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) = +0,56\text{В}$)
- C. SO_4^{2-} ($E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = +0,17\text{В}$)
- D. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = +0,09\text{В}$)
- E. MnO_4^- ($E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{В}$)
7. Какой восстановитель будет восстанавливать Cu^{2+} ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,35\text{В}$)
- A. Ag^+ ($E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8\text{В}$)
- B. NO_2^- ($E^0(\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-) = +0,94\text{В}$)
- C. Cr^{3+} ($E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{CrO}_7^{2-}) = +1,33\text{В}$)
- D. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = +0,09\text{В}$)
- E. MnO_4^{2-} ($E^0(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-) = +0,56\text{В}$)
8. Какой восстановитель будет восстанавливать $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33\text{В}$)
- A. BrO_3^- ($E^0(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = +1,52\text{В}$)
- B. JO_3^- ($E^0(\text{JO}_3^-/\text{J}_2) = +1,29\text{В}$)
- C. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = +0,29\text{В}$)
- D. MnO_4^- ($E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{В}$)
- E. MnO_2 ($E^0(\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-) = +1,69\text{В}$)
9. Какой окислитель не будет окислять $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E^0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = +0,09\text{В}$)
- A. Sn^{4+} ($E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15\text{В}$)
- B. AsO_4^{3-} ($E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) = +0,56\text{В}$)
- C. Br ($E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,09\text{В}$)
- D. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33\text{В}$)
- E. Fe^{3+} ($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{В}$)
10. Какой восстановитель не будет восстанавливать AsO_4^{3-} ($E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) = +0,56\text{В}$)



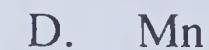
11. Какое вещество проявляет только окислительные свойства.



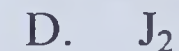
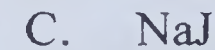
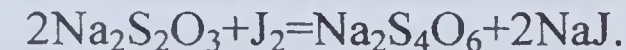
12. Какое вещество проявляет только восстановительные свойства.



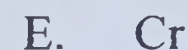
13. Какое вещество проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.



14. Какое вещество является окислителем в реакции



15. Какое вещество проявляет только окислительные свойства.



10. ОКСИДИМЕТРИЯ

Оксидиметрией называют метод объёмного анализа, основанный на применении окислительно-восстановительных реакций.

В окислительно-восстановительных реакциях атомы или ионы одного исходного вещества – восстановителя – отдают электроны атомам (или ионам) другого исходного вещества – окислителя. Поэтому в таких реакциях всегда происходит изменение валентности элементов некоторых участвующих в ней веществ. Атомы - окислители в таких окислительно-восстановительных реакциях приобретают электроны, понижая свою валентность, то есть восстанавливаются, атомы - восстановители, наоборот, отдают электроны окислителям, повышая свою валентность, то есть окисляются.

10.1. Индикаторы, применяемые в оксидиметрии.

Переходя к рассмотрению индикаторов, применяемых при титровании по методу окисления – восстановления, отметим, прежде всего, что в отдельных случаях оказывается возможным обойтись без них.

Подобное безиндикаторное титрование возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом калия, особенно в кислой среде. Как известно, малиново-фиолетовая окраска MnO_4^- при этом исчезает в результате восстановления этого иона до почти бесцветного Mn^{2+} . Когда весь восстановитель будет оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрасит раствор в явно розовый цвет.

Без индикатора можно также титровать восстановители раствором йода, поскольку присущая ему тёмно-бурая окраска исчезает в результате восстановления I_2 до I^- , и раствором соли церия (IV), так как он окрашен в жёлтый цвет, а соли церия (III) бесцветны. Однако результаты титрования получаются менее точными, чем при титровании перманганатом, потому что окраска перечисленных веществ менее интенсивна, чем окраска $KMnO_4$. Поэтому в оксидиметрическом титровании, как правило, применяют индикаторы.

Индикаторы при оксидиметрических титрованиях по их действию можно разделить на две группы.

1) Индикаторы, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например:

а) SCN^- является индикатором на железо (III), так как образует с ним окрашенные в красный цвет комплексные ионы.

б) Крахмал является прекрасным индикатором на I_2 , так как образует с йодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения ярко-синего цвета.

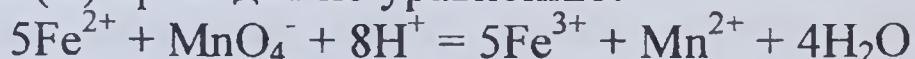
2) Индикаторы, у которых перемена окраски не зависит от специфических свойств окислителя или восстановителя, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определённого окислительно-восстановительного потенциала. Такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами.

Из сказанного ясно, что окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причём окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску.

10.2. Перманганатометрия.

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде.

При окислении в кислой среде марганец (VII) в составе KMnO_4 , применяемого для окисления, восстанавливается до Mn^{2+} , причём образуется соль марганца(II). Например, реакция с солями железа (II) проходит по уравнению:



Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает с присоединением пяти электронов:

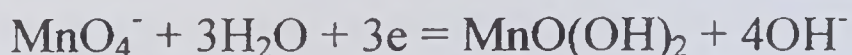


Поэтому молярная масса эквивалента KMnO_4 равна:

$$\text{Э} = 158,03/5 = 31,61 \text{ г}$$

При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до Mn(IV) , причём образуется двуокись

марганца MnO_2 , точнее, её гидрат $\text{MnO}(\text{OH})_2$, выпадающая в виде бурого осадка:



Следовательно, величина молярной массы эквивалента KMnO_4 будет:

$$\text{Э} = 158,03/3 = 52,68 \text{ г/моль.л}$$

Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (+1,51в) гораздо выше, чем стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ ↓ (+0,59в). Следовательно, окислительная способность перманганата в кислой среде несравненно выше, чем в щелочной среде.

В то время, как при титровании в кислой среде образуются почти бесцветные Mn^{2+} -ионы, остающиеся в растворе в щелочной или нейтральной среде, выпадающий тёмно-бурый осадок сильно затрудняет фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата при титровании. Поэтому в титрометрическом анализе используют чаще всего реакции окисления перманганатом в кислой среде.

10.2.1. Приготовление раствора стандартного вещества.

На аналитических весах берут точную навеску около $0,02 \cdot 67,0 \cdot 0,25 \approx 0,335$ г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $0,02 \cdot 63,03 \cdot 0,25 \approx 0,315$ г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переносят её без потерь в мерную колбу ёмкостью 250 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. Затем вычисляют и записывают молярную концентрацию эквивалента раствора.

10.2.2. Титрование.

Помещают в колбу для титрования 15-20 мл 2 н раствора серной кислоты и нагревают до 80-85°C. Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 мл) полученного раствора исходного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается). Раствор KMnO_4 помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости на

нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчёты делать по верхнему краю мениска. Далее раствор KMnO_4 приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора KMnO_4 обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn^{2+} , являющейся катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий бледно-розовый цвет. Точное титрование проводят не менее трёх раз и из сходящихся отсчётов (разница между ними должна быть не более 0,1 мл) берут среднее.

10.2.3.Расчёт.

По израсходованным на титрование объёмам растворов KMnO_4 и исходного вещества и нормальности его раствора обычным способом находят нормальность раствора перманганата.

Лабораторная работа.

Приготовление раствора стандартного вещества.

На аналитических весах берут точную навеску около $0,02 \cdot 67,0 \cdot 0,25 \approx 0,335$ г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $0,02 \cdot 63,03 \cdot 0,25 \approx 0,315$ г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переносят её без потерь в мерную колбу ёмкостью 250 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. Затем вычисляют и записывают нормальность раствора.

Титрование.

Помещают в колбу для титрования 15-20 мл 2 н. раствора серной кислоты и нагревают до $80-85^\circ\text{C}$. Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 мл) полученного раствора исходного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается). Раствор KMnO_4 помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно

все отсчёты делать по верхнему краю мениска. Далее раствор KMnO_4 приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора KMnO_4 обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn^{2+} , являющейся катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий бледно-розовый цвет. Точное титрование проводят не менее трёх раз и из сходящихся отсчётов (разница между ними должна быть не более 0,1 мл) берут среднее.

Расчёт.

По израсходованным на титрование объёмам растворов KMnO_4 и исходного вещества и нормальности его раствора обычным способом находят нормальность раствора перманганата.

Определение пероксида водорода в растворе.

В мерную колбу, вместимостью 100 мл вливают 50 мл воды и взвешивают колбу на аналитических весах, вносят в нее пипеткой 10 мл раствора H_2O_2 и вновь взвешивают. Навеску раствора H_2O_2 определяют по разности двух взвешиваний. Раствор в колбе доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой 15 мл приготовленного раствора в колбу для титрования, приливают 10 мл 5% раствора серной кислоты и титруют стандартным раствором KMnO_4 до появления не исчезающего розового окрашивания. Рассчитывают содержание H_2O_2 (в %) по формуле:

$$m (\%) = N_B V_B \Xi_A W_A 100 / (1000 V_A a_A)$$

где: N_B - концентрация KMnO_4 ;

V_B - объем KMnO_4 ;

W_A - объем H_2O_2 ;

V_A - аликвота H_2O_2 ;

a_A – навеска H_2O_2 .

Тестовые задания

1. Укажите, какой раствор является рабочим в перманганатометрии

- A. KMnO_4
- B. MnSO_4
- C. MnO_2
- D. K_2MnO_4
- E. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2. Укажите, какой раствор является установочным в перманганатометрии

- A. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- B. KBr
- C. KI
- D. H_2O_2
- E. HCl

3. Укажите, чему равна молярная масса эквивалента перманганата калия в перманганатометрии (г/моль)

- A. 31,6
- B. 158,0
- C. 52,7
- D. 79,0
- E. 35,5

4. Укажите, чему равна молярная масса эквивалента щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в перманганатометрии (г/моль)

- A. 63,0
- B. 126,0
- C. 42,0
- D. 31,6
- E. 25,2

5. Укажите, в какой среде проводят перманганатометрическое титрование

- A. сильноокислой
- B. слабоокислой
- C. нейтральной
- D. слабощелочной
- E. сильнощелочной

6. Укажите процесс, используемый в перманганатометрии

- A. $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- C. $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$
- D. $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- E. $\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

7. Укажите процесс, используемый для стандартизации раствора перманганата калия

- A. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- C. $\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- D. $2\text{MnO}_4^- + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 + 6\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- E. $2\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 2\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2$

8. Каким раствором создают среду в перманганатометрии

- A. 2н H_2SO_4
- B. 4н HCl
- C. 4н HNO_3
- D. 2н H_3PO_4
- E. 4н NaOH

9. Укажите, какие вещества можно определить с помощью перманганатометрического титрования

- A. окислители и восстановители
- B. только окислители
- C. только восстановители
- D. кислоты
- E. основания

10. Для перманганатометрического определения восстановителей используют

- A. прямое титрование
- B. обратное титрование
- C. заместительное титрование
- D. реакцию нейтрализации
- E. реакцию гидролиза

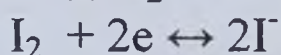
11. Для перманганатометрического определения окислителей используют

- A. обратное титрование
- B. прямое титрование
- C. заместительное титрование
- D. реакцию нейтрализации

- Е. реакцию гидролиза
12. Точку эквивалентности в перманганатометрии фиксируют
- А. по появлению или исчезновению окраски перманганата
- В. по изменению окраски крахмала
- С. по изменению потенциала системы
- Д. по объему титранта
- Е. по объему исследуемого раствора
13. При стандартизации раствора перманганата калия по щавелевой кислоте или оксалатам используют
- А. прямое титрование
- В. обратное титрование
- С. заместительное титрование
- Д. реакцию нейтрализации
- Е. реакцию гидролиза
14. Укажите, какой процесс используется при перманганатометрическом определении железа (2) в соли Мора
- А. $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- В. $\text{MnO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- С. $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} = \text{MnO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$
- Д. $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- Е. $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
15. Укажите, какой способ титрования используют при перманганатометрическом определении перекиси водорода
- А. прямое титрование
- В. обратное титрование
- С. заместительное титрование
- Д. реакцию нейтрализации
- Е. реакцию гидролиза

10.3. Йодометрия.

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



Стандартный потенциал пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ сравнительно невелик, он равен +0,54 В. Из этого следует, что в отличие от применявшихся

окислителей (KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) свободный I_2 является относительно слабым окислителем. Наоборот, Γ -ионы — значительно более сильный восстановитель, чем ионы Cr^{3+} и Mn^{2+} .

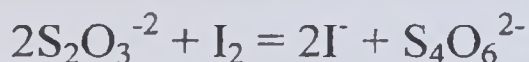
Положение пары $\text{I}_2/2\Gamma$ примерно в середине таблицы окислительных потенциалов показывает, что:

а) существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом (таковы все восстановители, имеющие $E^\circ < +0,54 \text{ В}$);

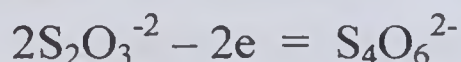
б) имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться Γ -ионами (таковы все окислители, имеющие $E^\circ > +0,54 \text{ В}$).

Отсюда возникает возможность двойного использования окислительно-восстановительных свойств пары $\text{I}_2/2\Gamma$ в титриметрическом анализе: для определения восстановителей — окислением их раствором йода и для определения окислителей — восстановлением Γ -ионами.

10.3.1. Определение восстановителей. Если на раствор тиосульфата натрия действовать свободным йодом, то происходит реакция:



Из ионного уравнения реакции видно, что два тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ превращаются в один тетрагидрат-ион $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Следовательно, два иона $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ отдают молекуле I_2 два электрона согласно схеме:



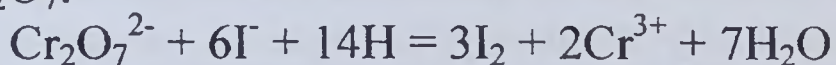
Молярная масса эквивалента тиосульфата натрия равна 2 моль:2, то есть 1 моль или 248,2 г/моль. Молярная масса эквивалента йода равен грамм-атому I_2 (т.е. 126,9 г), так как каждый атом его, восстанавливаясь до Γ -иона, получает по одному электрону. При титровании раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором йода присущая ему тёмно-бурая окраска моментально исчезает. Когда же весь $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет окислен, одна лишняя капля раствора йода окрасит титруемую жидкость в бледно-жёлтый цвет. Здесь, следовательно, как и в перманганатометрии, можно титровать без индикатора. Однако окраска йода, получающаяся в конце титрования, слаба, и это затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Поэтому гораздо удобнее применять в качестве

индикатора чувствительный реактив на йод – раствор крахмала, образующий с йодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно-синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конец реакции определяют по появлению синей окраски, не исчезающей от одной лишней капли раствора йода. Можно также титровать раствор йода тиосульфатом до обесцвечивания синего раствора от одной капли последнего. В этом случае раствор крахмала прибавляют в самом конце титрования, когда йода останется очень мало и титруемый раствор будет иметь бледную (соломенно-жёлтую) окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда йода в растворе ещё много, то образующееся в большом количестве соединение йода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому раствор легко перетитровать.

Зная молярную концентрацию эквивалента раствора йода и затраченные на титрование объёмы растворов его и тиосульфата, можно найти молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наоборот, по известной молярной концентрации эквивалента или титру раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно посчитать молярную концентрацию эквивалента и титр раствора йода.

10.3.2. Определение окислителей.

Поскольку при определении восстановителей титруют раствором йода, естественно ожидать, что при определении окислителей придётся титровать раствором KI . Однако в действительности, такое титрование провести нельзя ввиду невозможности фиксировать точку эквивалентности. В самом деле, при титровании раствором KI какого-нибудь окислителя, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Конец реакции характеризовался бы прекращением образования свободного йода. Но этот момент, очевидно, заметить нельзя. Действительно, выше указывалось, что, пользуясь крахмалом в качестве индикатора, легко заметить момент появления в растворе I_2 (посинение) или исчезновение его из раствора (обесцвечивание), но не момент прекращения

образования I_2 . Поэтому в рассматриваемом случае применяют косвенный метод – метод замещения. К смеси растворов иодида калия и кислоты (взятых в избытке) прибавляют точно отмеченный пипеткой объём раствора определяемого окислителя, например $K_2Cr_2O_7$. Для завершения реакции между KI и $K_2Cr_2O_7$ раствор оставляют на 5 минут, после чего выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом. Очевидно, число затраченных эквивалентов йода, а последнее – числу эквивалентов окислителя. Таким образом, хотя при данном определении $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2S_2O_3$ непосредственно друг с другом не реагируют, тем не менее количества их эквивалентны. Поэтому для вычисления можно пользоваться обычной формулой:

$$V(K_2Cr_2O_7)N(K_2Cr_2O_7) = V(Na_2S_2O_3)N(Na_2S_2O_3)$$

Лабораторная работа.

Определение содержания метаарсенита натрия.

При определении восстановителей используется прямое титрование. Определение метаарсенита натрия основано на следующей реакции:



Рассчитанную навеску метаарсенита натрия взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 4 мл 1н гидроксида натрия, добавляют 4 мл 1н HCl и 2-3г $NaHCO_3$. Затем доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Отмеривают пипеткой в колбу для титрования 15 мл полученного раствора и титруют стандартным раствором йода в присутствии 5 мл 0,5% раствора крахмала до синей окраски раствора. Рассчитывают по формуле:

$$m(\%) = N_B V_B \varepsilon_A W_A 100 / (1000 V_A a_A)$$

где: N_B - концентрация $KMnO_4$;

V_B - объём $KMnO_4$;

W_A - объём H_2O_2 ;

V_A - аликвота H_2O_2 ;

a_A - навеска H_2O_2 .

Определение содержания перманганата калия методом йодометрии.

При титровании применяют косвенный метод – метод замещения. К смеси растворов иодида калия и кислоты (взятых в избытке) прибавляют точно отмеченный пипеткой объем раствора определяемого окислителя, например $KMnO_4$. Для завершения реакции между KI и $KMnO_4$ раствор оставляют на 5 минут, после чего выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия. Очевидно, число затраченных грамм-эквивалентов йода, а последнее – числу грамм-эквивалентов окислителя. Индикатор крахмал добавляют в конце титрования при образовании бледно-желтого окрашивания. Таким образом, хотя при данном определении $KMnO_4$ и $Na_2S_2O_3$ непосредственно друг с другом не реагируют, тем не менее количества их эквивалентны. Поэтому для вычисления можно пользоваться обычной формулой:

$$V(KMnO_4)N(KMnO_4) = V(Na_2S_2O_3)N(Na_2S_2O_3)$$

Тестовые задания.

1. Укажите, какой раствор является рабочим в йодометрии
A. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
B. KI
C. KIO_3
D. KNO_3
E. H_2SO_4
2. Укажите, какой процесс используется в йодометрии
A. $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$
B. $2I^- - 2e^- = I_2$
C. $S_2O_3^{2-} + 10OH^- - 8e^- = 2SO_4^{2-} + 5H_2O$
D. $2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$
E. $S_2O_3^{2-} + 6OH^- - 4e^- = 2SO_3^{2-} + 3H_2O$
3. Укажите, какое вещество является рабочим в йодометрии
A. KI
B. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

- C. I_2
 - D. KIO_3
 - E. H_2SO_4
4. Молярная масса эквивалента $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в йодометрии равна (г/моль)
- A. 108,0
 - B. 216,0
 - C. 72,0
 - D. 54,0
 - E. 43,2
5. Молярная масса эквивалента I_2 в йодометрии равна (г/моль)
- A. 127,0
 - B. 254,0
 - C. 84,7
 - D. 63,5
 - E. 50,8
6. Йодометрическим титрованием можно определить
- A. окислители и восстановители
 - B. только окислители
 - C. только восстановители
 - D. кислоты
 - E. основания
7. Укажите, как фиксируют точку эквивалентности в йодометрии
- A. по появлению или исчезновению синей окраски комплекса йода с крахмалом
 - B. по появлению желтого окрашивания раствора
 - C. по исчезновению желтого окрашивания раствора
 - D. по объему титранта
 - E. по объему исследуемого раствора
8. Индикатором в методе йодометрии является
- A. раствор крахмала
 - B. раствор йода
 - C. раствор иодида калия
 - D. раствор тиосульфата натрия
 - E. раствор перманганата калия
9. При определении окислителей в йодометрии используется
- A. заместительное титрование

- В. прямое титрование
 С. обратное титрование
 D. реакцию нейтрализации
 E. реакцию гидролиза
10. При определении восстановителей в йодометрии используется
- А. обратное титрование
 В. прямое титрование
 С. заместительное титрование
 D. реакцию нейтрализации
 E. реакцию гидролиза
11. При йодометрическом определении сульфидов (S^{2-}) используется
- А. обратное титрование
 В. прямое титрование
 С. заместительное титрование
 D. реакцию нейтрализации
 E. реакцию гидролиза
12. При йодометрическом определении сульфидов (S^{2-}) используется реакция
- А. $S^{2-} + I_2 = S + 2I^-$
 В. $S + 2I^- = S^{2-} + I_2$
 С. $SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$
 D. $SO_3^{2-} + 4I^- + 6H^+ = S + 2I_2 + 3H_2O$
 E. $SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+ = SO_2 + I_2 + 2H_2O$
13. При йодометрическом определении дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ используется
- А. заместительное титрование
 В. обратное титрование
 С. прямое титрование
 D. реакция нейтрализации
 E. реакция гидролиза
14. При йодометрическом определении дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ используется реакция
- А. $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
 В. $2CrO_4^{2-} + 6I^- + 16H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O$
 С. $2CrO_3 + 6I^- + 12H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 6H_2O$
 D. $2Cr^{3+} + 3I_2 + 16OH^- = 2CrO_4^{2-} + 6I^- + 8H_2O$



15. Укажите, чему равна навеска $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимая для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л

А. 2,48г

В. 1,24г

С. 3,10г

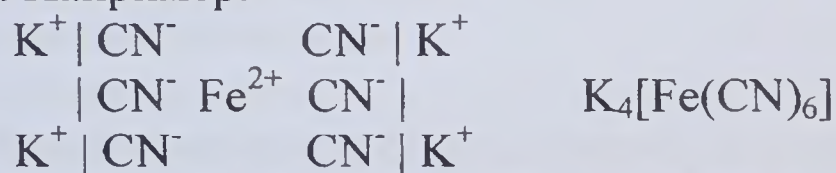
Д. 6,20г

Е. 4,56г

11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Комплексными соединениями называются соединения, которые состоят из нескольких сложных веществ, способных существовать самостоятельно, и в которых элементы проявляют валентность, большую, чем обычно.

Строение комплексных соединений получило объяснение в координационной теории А. Вернера (1893г). По координационной теории Вернера, необычная валентность элементов объясняется их способностью проявлять два вида валентностей – главную, которую они проявляют в обычных соединениях, и побочную, проявляемую только в комплексах. Комплексные соединения характеризуются особым пространственным расположением частиц, составляющих их молекулы. Например:



Из приведенных координационных формул видно, что один из атомов или ионов занимает центральное положение. Такой атом или ион называется комплексообразователем (Fe^{+2} , Fe^0). Чаще всего комплексообразователями являются катионы металлов и, прежде всего, металлов побочных подгрупп (d- и f-элементов), реже – катионы p- и s-элементов, значительно реже – нейтральные атомы металлов (Fe, Ni). Типичными комплексообразователями являются такие металлы, как Fe, Cu, Ag, Au, Hg, Co, Cr, Mn, Cd, Ni, Pt, и другие d- и f-элементы. Катионы этих металлов, имея малый радиус и большой заряд, легко поляризуют анионы и полярные молекулы и образуют комплексные ионы.

Вблизи комплексообразователя в определенном порядке расположены (координированы) полярные молекулы или ионы другого знака, иногда те и другие, их называют лигандами (аддендами), что значит "связанные". Важнейшими лигандами являются:

а) Нейтральные молекулы, имеющие дипольный характер: H_2O , NH_3 , CO , NO , C_2H_4 .

б) Ионы: H^- , O^{2-} , OH^- , Cl^- , I^- , Br^- , CN^- , HCO_3^- , а также

биолиганды в виде макромолекул аминокислот и их производных, пептидов, белков, ферментов, гормонов, нуклеиновых кислот и их фрагментов.

Число лигандов, располагающихся в непосредственной близости от центрального иона, называются координационным числом иона (к.ч.). Если лиганды связаны с комплексообразователем одной связью (одной парой электронов) и занимают одно координационное место во внутренней сфере комплекса, то такие лиганды называются монодентатными, две - бидентатными (например: CO_3^{-2} , $^-\text{OOC} - \text{COO}^-$, $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$) - они занимают 2 координационных места. Некоторые лиганды присоединяются к центральному иону и большим числом координационных связей, так среди сложных органических соединений есть такие, которые могут выступать в роли три-, тетра- и более дентатных, их называют полидентатными. Часто встречаются координационные числа 2, 4, 6, редко - 3, 5, 7. Известны и очень большие координационные числа: 8, 12, 18.

Величина координационного числа определяется:

- а) относительными размерами иона,
- б) числом свободных орбиталей комплексообразователя,
- в) электронной структурой лигандов,
- г) величиной электрического заряда центрального иона.

Большой заряд и малые размеры иона благоприятствуют высоким координационным числам.

Итак, комплексообразователь вместе с лигандами составляют комплексный ион, или внутреннюю сферу комплексного соединения. Комплекс с положительным зарядом называется комплексным катионом, с отрицательным зарядом - комплексным анионом, с нулевым зарядом - нейтральным комплексом.

Лиганд, дающий пару электронов на образовании связи, является донором, а центральный ион - комплексообразователь, на свободной орбитали которого располагается электронная пара - акцептором. Внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют внешнюю сферу комплексного соединения. Отсюда, для

правильного написания формулы комплексного соединения нужно знать:

- 1) заряд (степень окисления) комплексообразователя,
- 2) заряд лигандов,
- 3) координационное число комплексообразователя,
- 4) ионы внешней сферы.

При написании формул комплексного иона указывается символ комплексообразователя, первыми за ним идут нейтральные лиганды. Нейтральные лиганды указываются в порядке H_2O , NH_3 и другие неорганические лиганды, а затем органические лиганды. После нейтральных лигандов следуют анионные лиганды. Анионные лиганды перечисляются в порядке: H^- , O^{2-} , OH^- , простые анионы, сложные анионы неорганических кислот, анионы органических кислот. Формулы комплексных соединений читают строго справа налево, соблюдая в формуле порядок расположения лигандов.

Если в соединение входит комплексный катион, то сначала называют анион в именительном падеже, затем лиганды по порядку расположения в комплексе, после чего следует название комплексообразователя (русское название элемента в родительном падеже). В скобках показывают степень окисления комплексообразователя. Нейтральные молекулы, выступающие в качестве лигандов, имеют свое обычное название, кроме аммиака - аммин, воды - аква, CO - карбонил, NO - нитрозил. Отрицательно заряженные лиганды называют с окончанием на -о. Например, H^- - гидридо, O^{2-} - оксо, OH^- - гидроксо, F^- - фторо, Cl^- - хлоро, S^{2-} - тио, CN^- - циано, SO_4^{2-} - сульфато, CH_3COO^- - ацетато, CNS^- - родано, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - оксало.

Если лигандов несколько, то сперва называют ион внешней сферы, затем лиганды - их число греческими числительными: 2 - ди, 3 - три и т.д.

Например:

$[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ - хлорид пентаамминаквакобальта (III).

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ - хлорид хлоропентаамминплатины (IV).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClSO}_4$ - сульфат хлорид гексаамминкобальта (III).

$[\text{PtH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]\text{NO}_3$ - нитрат гидроксодиаминакваплатины (II).

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ - сульфат тетрааквамеди (II).

Если в соединении входит комплексный анион, то сначала называют лиганды по указанному выше порядку. Далее называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия с добавлением окончания - ат, после чего в скобках указывают степень окисления комплексообразователя. В последнюю очередь называется катион внешней сферы в родительном падеже. Например:

$K [Ag(CN)_2]$ - дицианоаргентат (I) калия.

$K_2[CuCl_4]$ - тетрахлорокупрат (II) калия.

$K_3[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат (III) калия.

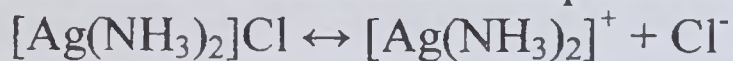
$K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$ - динитродихлороплатинат (IV) калия.

Наименование нейтральных комплексов составляется из названия лигандов и русского названия комплексообразователя в именительном падеже. При этом валентность комплексообразователя не указывается. Например:

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$ - трихлоротриамминкобальт.

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ - тетрахлородиамминплатина.

Внутренняя и внешняя среда в молекулах комплексных соединений связана ионной связью, поэтому при растворении в воде комплексных соединений легко отщепляются ионы внешней сферы. Такая диссоциация называется первичной, она протекает нацело, по типу диссоциации сильных электролитов:



Лиганды с комплексообразователем связаны более прочной связью и диссоциация комплексного иона протекает в меньшей степени. Этот вид диссоциации называется вторичной.



Мерой устойчивости комплексного иона служит его константа нестойкости и обозначается через K_n .

$$K_n = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс.

Комплексные соединения играют огромную роль в процессах жизнедеятельности растений и животных. В организме животных и растений комплексные соединения выполняют самые разнообразные функции: накопление и перемещение различных

веществ и энергии; образование и расщепление химических связей; участие в процессах дыхания, фотосинтеза, биологического окисления и ферментативном катализе.

Такие важнейшие в биологическом отношении вещества, как гемоглобин, хлорофилл являются внутрикомплексными, хелатными соединениями. В них четыре координационных места занимает одна частица, называемая порфином, а комплексообразователем в гемоглобине является Fe^{+2} , а в хлорофилле - Mg^{2+} , в витамине B_{12} - Co^{+3} .

В последнее время установлено, что комплексные соединения платины и палладия оказывают тормозящее действие на развитие злокачественных опухолей и с успехом могут применяться для терапевтических целей, образование хелатных (внутрикомплексных) соединений, используются при растворении солей камней в почках и умягчении жесткости воды. Известна высокая бактерицидная активность некоторых комплексных соединений серебра. Трилон Б способен образовывать комплексы со многими металлами, в том числе с Ca^{+2} . Это дает возможность применять его при заболеваниях, сопровождающихся избыточным отложением солей кальция в организме. Для растворения камней, образующихся в почках, печени, желчном пузыре успешно применяются комплексоны (трилон Б и др.). Разумеется, такое применение комплексонов требует очень большой осторожности, чтобы вместе с растворением камней не происходило разрушение минеральной основы костной и других тканей человеческого организма.

Тестовые задания.

1. Какое соединение относится к комплексным

- A. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
- B. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$
- C. $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
- D. KNaSO_4
- E. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

2. Как называется по международной номенклатуре комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$

- A. хлорид хлоротриамминплатины (2)
- B. триаминохлороплатинат хлора

- С. дихлортриаминплатинат
D. хлортриаминплатина
E. хлороаминоплатина (2)
3. Как называется по международной номенклатуре комплексное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$
A. сульфат бромопентаамминкобальта (3)
B. сульфат бромоамминкобальта (3)
C. бромопентаамминкобальтат сульфата
D. бромоамминкобальтат
E. бромопентаамминкобальт
4. Как называется по международной номенклатуре комплексное соединение $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)(\text{SCN})_5]$
A. пентароданоамминхромат (3) бария
B. роданоамминхромат бария
C. барит пентароданоамминхрома (3)
D. барит роданоамминхрома
E. пентароданоаммин хром
5. Как называется по международной номенклатуре комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2 [\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$
A. тетрахлоридгидроксиплатинат (4) аммония
B. хлорогидроксиплатинат аммония
C. аммиакат тетрахлоридгидроксиплатины (4)
D. тетрахлорид аммония
E. гидроксидхлорид платины
6. Чему равно координационное число железа (2)
A. 6
B. 5
C. 4
D. 3
E. 2
7. Чему равно координационное число железа (3)
A. 6
B. 7
C. 8
D. 5
E. 4
8. Чему равно координационное число платины (2)
A. 4

B. 6

C. 2

D. 3

E. 5

9. Чему равно координационное число платины (4)

A. 6

B. 7

C. 8

D. 5

E. 4

10. Чему равен заряд комплексного иона $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2]^x$

A. +1

B. +2

C. +3

D. 0

E. -2

11. Чему равен заряд комплекса $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]^x$

A. 0

B. -2

C. -1

D. +1

E. +2

12. Чему равен заряд комплекса $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]^x$

A. -1

B. -2

C. 0

D. +1

E. +2

13. Чему равен заряд комплекса $[\text{Cr}^{+3}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^x$

A. -1

B. -2

C. 0

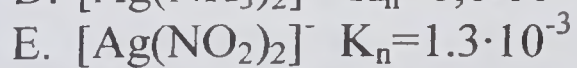
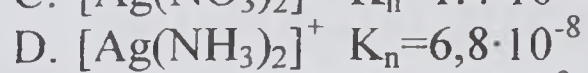
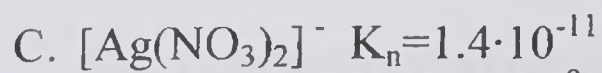
D. +1

E. +2

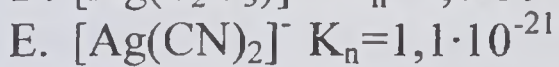
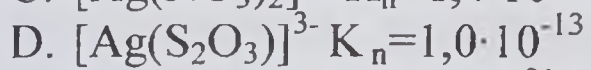
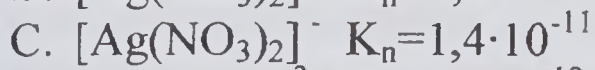
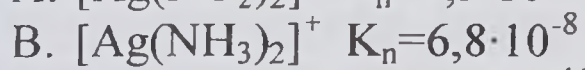
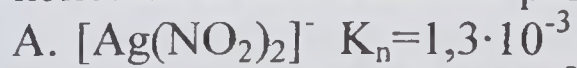
14. Какой из приведённых комплексов наиболее устойчив, если их константы нестойкости равны

A. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $K_n = 1.1 \cdot 10^{-21}$

B. $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$ $K_n = 1.0 \cdot 10^{-13}$



15. Какой из приведённых комплексов наименее устойчив, если их константы нестойкости равны



12. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод комплексонометрического титрования раньше имел ограниченное применение, в качестве лигандов использовались CN^- , F^- и другие.

Комплексонометрия получила широкое применение после использования в аналитической химии аминополикарбоновых кислот и их солей, которые называются комплексонами. Например,

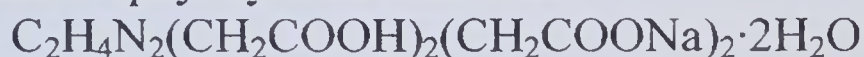
1. Комплексон I – нитрилотриуксусная кислота:



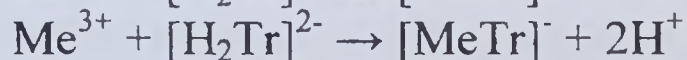
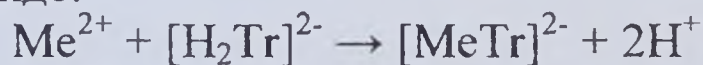
2. Комплексон II – этилендиаминтетрауксусная кислота



3. Комплексон III (трилон Б) – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.



Почти со всеми ионами металлов в различных условиях образуются комплексные соединения состава, в которых отношение металла к лиганду 1:1. В целом взаимодействие комплексона III с ионами металлов можно представить в следующем виде:



$[\text{H}_2\text{Tr}]^{2-}$ – анион динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В комплексонометрии в качестве индикаторов применяются металлоиндикаторы, которые являются органическими красителями, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплекс металла с комплексоном. К таким индикаторам относятся эриохром черный Т, мурексид и хромоген темно-синий.

Одним из важных примеров применения комплексонометрического титрования является определение жесткости воды.

Лабораторная работа.

Комплексометрическое титрование

Приготовление раствора ЭДТА.

Навеску для приготовления 250см^3 $0,1\text{н}$ ($0,05\text{М}$) раствора ЭДТА рассчитывают по формуле:

$$a = NЭW/1000$$

считая, что эквивалентная масса равна половине молярной массы ($186,12\text{г/моль}$). Навеску взвешивают на аптечных весах, пересыпают в мерный цилиндр вместимостью 250см^3 , растворяют в небольшом объеме воды, затем доводят водой до метки, хорошо перемешивают и переливают в склянку.

Приготовление раствора стандартного вещества металлического цинка.

Точную навеску х.ч. металлического цинка для приготовления 250см^3 $0,1\text{н}$. раствора растворяют в 10см^3 2н . H_2SO_4 в мерной колбе вместимостью 250см^3 , доводят водой до метки, тщательно перемешивают и переливают в склянку. Рассчитывают концентрацию раствора по формуле:

$$C(1/2\text{Zn}) = a1000/(WЭ)$$

Приготовление раствора стандартного вещества сульфата магния.

Из точной навески $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ готовят раствор в мерной колбе вместимостью 100см^3 .

Стандартизация раствора ЭДТА.

В колбу для титрования помещают $15,00\text{см}^3$ приготовленного раствора цинка или сульфата магния, добавляют 5см^3 аммиачного буферного раствора, 50см^3 воды, $\sim 0,03\text{г}$ индикатора кислотного хром темно – синего в сине – фиолетовую. Рассчитывают нормальность и поправочный коэффициент раствора ЭДТА по формулам:

$$N_A V_A = N_B V_B;$$

$$K = N_{\text{ист}}/N_{\text{теор}}$$

Определение сульфата цинка в растворе.

Контрольный раствор в мерной вместимостью 100см^3 доводят до метки водой и хорошо перемешивают. В колбу для титрования помещают $15,00\text{см}^3$ раствора, добавляют 5см^3 аммиачного буферного раствора, 50см^3 воды, $\sim 0,03\text{г}$ кислотного хром темно-синего и медленно, по каплям, тщательно перемешивая, титруют раствором ЭДТА до перехода красной окраски в сине – фиолетовую. Рассчитывают содержание сульфата цинка (в г) по формуле:

$$g_A = N_B V_B \mathcal{E}_A 100 / (10000 a_A)$$

Определение кальция и магния при их совместном присутствии.

Навеску смеси солей кальция и магния взвешивают на аптечных весах, уточняют на аналитических, переносят в мерную колбу вместимостью 200см^3 , растворяют, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Сначала определяют кальций. Часть приготовленного раствора ($15,00\text{см}^3$) помещают в колбу для титрования, добавляют 50см^3 воды, 10см^3 1 н NaOH, $\sim 0,03\text{г}$ мурексида до розовой окраски и медленно, по каплям, хорошо перемешивая, титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода розовой окраски в фиолетовую. Записывают затраченный объем раствора (V_1). Рассчитывают содержание кальция (в %) по формуле:

$$g_A = K T_{B/A} V_B W_A 100 / (V_A a_A),$$

используя $T_{\text{ЭДТА}/\text{Ca}} = 0,002004\text{г}/\text{см}^3$. Затем определяют объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция и магния одновременно. К $15,00\text{см}^3$ контрольного раствора, добавляют 5см^3 аммиачного буферного раствора, 50см^3 воды, $\sim 0,03\text{г}$ индикаторной смеси кислотного хром темно – синего и медленно, по каплям, хорошо перемешивая, титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода красной окраски раствора в синюю. Записывают затраченный объем раствора (V_2). Тогда объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование магния составит $V_2 - V_1$. Содержание магния (в %) рассчитывают, используя $T_{\text{ЭДТА}/\text{Mg}} = 0.001215\text{г}/\text{см}^3$.

Определение общей жесткости воды.

Отбирают пипеткой $25,00\text{см}^3$ водопроводной воды, переносят в колбу для титрования вместимостью $200 - 250\text{см}^3$, добавляют $25,00\text{см}^3$ дистиллированной воды и затем 5см^3 аммиачного буферного раствора. В полученную смесь вносят $\sim 0,03\text{г}$ кислотного хром темно – синего и медленно, хорошо перемешивая, титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода красной окраски раствора в сине – фиолетовую. Общую жесткость воды (в мэкв/дм³ и в градусах) рассчитывают по формулам

$$\begin{aligned} \text{Ж} &= N_{\text{ЭДТА}}/V_{\text{ЭДТА}}K1000/V_{\text{H}_2\text{O}}; \\ \text{Ж} &= N_{\text{ЭДТА}}/V_{\text{ЭДТА}}K1000 \cdot 2,8/V_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Тестовые задания

1. Основным условием комплексометрического титрования является

- A. определенная аликвота раствора
- B. кислотно-основной индикатор
- C. применение буферных растворов
- D. определенный температурный режим
- E. определенная посуда

2. Взаимодействие трилона Б с ионами металлов соответствует уравнению

- A. $\text{Me} + \text{Tr} \rightarrow \text{MeTr}$
- B. $\text{Me}^{2+} + \text{Tr}^{2-} \rightarrow \text{MeTr}$
- C. $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Tr}^{2-} \rightarrow \text{MeTr}^{2-} + 2\text{H}^+$
- D. $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Tr} \rightarrow \text{MeTr} + 2\text{H}^+$
- E. $\text{Me}^{2+} + \text{Tr}^{2-} \rightarrow \text{MeH}_2\text{Tr}$

3. В ходе комплексообразования при комплексометрии происходит

- A. образование молекулярного водорода
- B. выделение катионов водорода
- C. поглощение катионов водорода
- D. выделение анионов гидроксила
- E. выделение катионов металла

4. Укажите, в каком из методов титрометрического анализа обязательно используются буферные растворы

- A. нейтрализации
- B. комплексонометрии
- C. оксидиметрии
- D. потенциометрии
- E. кондуктометрии

5. Реакция $Me^{2+} + H_2Tr^{2-} \rightarrow MeTr^{2-} + 2H^+$ соответствует методу титрометрического анализа

- A. нейтрализации
- B. комплексонометрии
- C. оксидиметрии
- D. потенциометрии
- E. кондуктометрии

6. Трилон Б является рабочим раствором в методе титрометрического анализа

- A. комплексонометрии
- B. нейтрализации
- C. оксидиметрии
- D. потенциометрии
- E. кондуктометрии

7. Укажите, в каком из методов титрометрического анализа используются металлиндикаторы

- A. комплексонометрии
- B. нейтрализации
- C. оксидиметрии
- D. потенциометрии
- E. кондуктометрии

8. В комплексонометрическом титровании обязательно используются буферные растворы для

- A. связывания выделяющихся катионов водородов
- B. связывания выделяющихся анионов гидроксидов
- C. связывания выделяющихся катионов металла
- D. связывания трилона Б
- E. связывания индикатора

9. Укажите, какой из ионов можно определить комплексонометрическим методом

- A. H^+
- B. K^+
- C. Na^+

D. OH^-

E. Mg^{2+}

10. Укажите, какой из ионов можно определить комплексонометрическим методом

A. H^+

B. K^+

C. Na^+

D. OH^-

E. Co^{2+}

11. Укажите, какой из ионов можно определить комплексонометрическим методом

A. H^+

B. K^+

C. Na^+

D. OH^-

E. Ti^{2+}

12. Укажите, какой из ионов можно определить комплексонометрическим методом

A. H^+

B. K^+

C. Na^+

D. OH^-

E. Ca^{2+}

13. Для определения препаратов магния применяют

A. метод нейтрализации

B. оксидиметрию

C. метод осаждения

D. комплексонометрию

E. кондуктометрию

14. Для определения препаратов висмута применяют

A. метод нейтрализации

B. оксидиметрия

C. метод осаждения

D. комплексонометрию

E. кондуктометрию

15. Для определения препаратов кобальта применяют

A. метод нейтрализации

B. оксидиметрия

- С. метод осаждения
- Д. комплексонометрию
- Е. кондуктометрию

13. СТРОЕНИЕ АТОМА

Ряд открытий и исследований конца 19 и начала 20 века позволил предложить следующую модель строения атома:

1. В центре находится положительно заряженное ядро.
2. Весь положительный заряд (частицы - протоны) и почти вся масса сосредоточены в ядре.
3. Ядро состоит из протонов и нейтронов (общее название - нуклоны).
4. Вокруг ядра по замкнутым орбитам вращаются электроны. Их число равно заряду ядра. Если обозначить:

A - массовое число.

Z - заряд ядра, равный числу протонов.

N - число нейтронов.

Тогда: $Z = A - N$; $N = A - Z$ и $A = Z + N$

Согласно современной модели атома, ядро атома окружено электронным облаком с неравномерной плотностью. Форма облака может быть различной.

Атомная орбиталь - пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l , m_s .

Главное квантовое число n :

- определяет энергию электрона и степень удаления его от ядра;

- принимает любые целочисленные значения $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Побочное (орбитальное) квантовое число l :

- определяет форму атомной орбитали;

- определяет энергию атомной орбитали;

- может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$; $l = 0, 1, \dots, n-1$;

$n = 1$ $l = 0$ s - орбиталь;

$n = 2$ $l = 1$ p - орбиталь;

$n = 3$ $l = 2$ d - орбиталь;

$n = 4$ $l = 3$ f - орбиталь.

Магнитное квантовое число m_l :

- определяет пространственную ориентацию орбитали относительно магнитного или электрического поля;

- принимает значения от -1 до +1, включая 0.

Каждому значению l соответствует число значений m_l , равное $2l + 1$. Например:

если $l = 0$, тогда число значений $m_l = 2 \cdot 0 + 1 = 1$.

Получаемое число значений m_l соответствует числу электронных ячеек.

s: $l = 0$; число значений $m_l = 2 \cdot 0 + 1 = 1$; $m_l = 0$;

p: $l = 1$; число значений $m_l = 2 \cdot 1 + 1 = 3$; $m_l = -1; 0; 1$;

d: $l = 2$; число значений $m_l = 2 \cdot 2 + 1 = 5$; $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$;

f: $l = 3$; число значений $m_l = 2 \cdot 3 + 1 = 7$; $m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2$;

3.

Спиновое квантовое число m_s - спин - характеризует внутреннее движение электрона, которое приводит к возникновению собственного магнитного поля. Это обуславливает вращение электрона вокруг своей оси. При этом вращение может происходить как по часовой, так и против часовой стрелки. Соответственно m_s может принимать только два значения $= +\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Спин электрона графически изображается стрелкой: $\uparrow\uparrow$ - параллельные спины (вращаются в одинаковом направлении);

$\uparrow\downarrow$ - антипараллельные спины (вращаются в разных направлениях).

При заполнении электронных орбиталей в атомах действуют следующие закономерности.

1. Принцип запрета Паули – в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Следствиями принципа Паули является то, что одна электронная ячейка занимает двумя электронами с антипараллельными спинами; максимальное количество электронов на орбитали равно удвоенному количеству электронных ячеек; максимальное количество электронов на уровне равно $N(e) = 2n^2$, где n – главное квантовое число.

2. Правило Хунда – длинные орбитали заполняются таким образом, чтобы суммарный спин электронов был максимален. Поэтому орбитали, начиная с p, сначала заполняются по одному электрону в ячейке.

3. Принцип наименьшей энергии – электрон в атоме стремится занять положение с минимальным уровнем энергии. Энергию

электрона в атоме определяют главное и орбитальное квантовые числа, полную энергию – их сумма. Из принципа наименьшей энергии вытекают два следствия.

а. 1 правило Клечковского – первой заполняется орбиталь с минимальным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

б. 2 правило Клечковского – при равенстве сумм главного и орбитального квантовых чисел первой заполняется орбиталь с минимальным значением главного квантового числа.

Тестовые задания.

1. Для подуровня $6s$ сумма $n + l$ соответствует значению

- A. 6
- B. 5
- C. 4
- D. 7
- E. 8

2. Для подуровня $3d$ сумма $n + l$ соответствует значению

- A. 5
- B. 6
- C. 4
- D. 7
- E. 8

3. Для подуровня $4p$ сумма $n + l$ соответствует значению

- A. 5
- B. 6
- C. 4
- D. 7
- E. 8

4. Для подуровня $5f$ сумма $n + l$ соответствует значению

- A. 8
- B. 5
- C. 6
- D. 4
- E. 7

5. Главное квантовое число n описывает

- A. энергию электрона
- B. форму атомной орбитали

- С. вращение электрона вокруг собственной оси
D. ориентацию электрона в пространстве
E. химическую активность атома
6. Побочное квантовое число l описывает
A. форму атомной орбитали
B. вращение электрона
C. вращение электрона вокруг собственной оси
D. ориентацию электрона в пространстве
E. химическую активность атома
7. Магнитное квантовое число m_l описывает
A. ориентацию электрона в пространстве
B. энергию электрона
C. вращение электрона вокруг собственной оси
D. форму атомной орбитали
E. химическую активность атома
8. Формулировка: «В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел» является
A. принцип Паули
B. первое правило Клечковского
C. правило Хунда
D. второе правило Клечковского
E. правило Бора
9. Формулировка: «Атомные орбитали заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы $n+l$ » является
A. принцип Паули
B. первое правило Клечковского
C. правило Хунда
D. второе правило Клечковского
E. правило Бора
10. Формулировка: «При одинаковых значениях суммы $n+l$ первой заполняется атомная орбиталь с меньшим значением n » является
A. принцип Паули
B. первое правило Клечковского
C. правило Хунда
D. второе правило Клечковского
E. правило Бора
11. Формулировка: «Размещение электронов по атомным

орбиталям в пределах одного энергетического подуровня соответствует минимальной сумме спинового квантового числа» является

- A. принцип Паули
- B. первое правило Клечковского
- C. правило Хунда
- D. второе правило Клечковского
- E. правило Бора

12. Укажите, какой подуровень будет заполняться после подуровня 5s

- A. 4p
- B. 5p
- C. 4d
- D. 6s
- E. 3d

13. Укажите, какой подуровень будет заполняться после подуровня 5p

- A. 4p
- B. 5p
- C. 4d
- D. 6s
- E. 3d

14. Укажите, какой подуровень будет заполняться после подуровня 5d

- A. 6p
- B. 5p
- C. 4d
- D. 6s
- E. 3d

15. Укажите, сколько неспаренных электронов содержит невозбужденный атом As (порядковый № 33)

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 6
- E. 0

14. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Понятие о химической связи является одним из основополагающих в современной химической науке. Физико-химическая природа вещества целиком определяется его химическим строением. Под химическим строением в настоящее время понимают совокупность энергетических, геометрических характеристик вещества: порядок, длина, кратность и энергия связи, распределение и пространственная направленность электронного облака, эффективные заряды атомов и т. п. Но главным в учении о химическом строении вещества является понятие о химической связи.

Причина соединения элементов и составляющих их атомов занимала ученых на протяжении всей истории развития химической науки. Все современные теории химической связи при всем их отличии сходятся в одном: образование химической связи сопровождается существенной перестройкой электронных оболочек связывающихся атомов.

При этом важно, что эта перестройка захватывает в основном наиболее подвижные валентные электронные внешнего, а в некоторых случаях предвнешнего уровня. Причем перекрытие валентных электронов связывающихся частиц сопровождается уменьшением полной энергии системы (молекула, комплекс, кристалл и т. д.)

Расчетным путем установлено, что при сближении двух атомов с параллельными спинами приводит к постепенному увеличению сил отталкивания; химическая связь в этом случае не возникает. Если же электроны взаимодействующих атомов имеют разноименные спины, то по мере уменьшения расстояния между ними потенциальная энергия убывает. На некотором расстоянии r_0 она достигает минимума, что приводит к образованию химической связи между атомами, т. е. к образованию молекулы.

Дальнейшее сближение атомов связано с преодолением электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными ядрами и требует больших затрат энергии. Если к системе из двух атомов, образовавших молекулу, присоединять третий, то химической связи не возникнет, поскольку спин у

электрона этого атома будет параллелен спину какого - либо из уже имеющихся в молекуле электронов.

Основные положения метода валентных связей.

1. Химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами. Общая пара принадлежит обоим атомам.

2. Связь тем прочнее, чем глубже перекрывание электронных облаков.

В зависимости от способа сцепления атомов, образующих молекулу, химическая связь бывает нескольких видов: ковалентная, ионная, водородная, металлическая.

Ковалентная связь.

Начало учению о парно электронной (ковалентной) связи положил Льюис. Он считал, что при химическом взаимодействии атомы стремятся приобрести конфигурацию благородного газа (октетная, 8-ми электронная). Каждый из взаимодействующих атомов отдает по одному электрону на образование электронной пары, если возникает одинарная связь, например:



Главное в учении о ковалентной связи - обобществление валентных электронов. Общая электронная пара, ответственная за химическую связь, иначе называется поделенной парой электронов. Возникновение кратной - двойной и тройной - связи сопровождается образованием соответственно 2-х и 3-х поделенных электронных пар. Таким образом, ковалентная связь осуществляется электронной парой, находящейся в общем владении двух атомов, образующих химическую связь. Кратность связи (одинарная, двойная и тройная) соответствует числу электронных пар, ответственных за ковалентную связь. Ковалентная связь между одинаковыми атомами (H_2 , N_2) называют также атомной или гомополярной (неполярной). Молекулы или соединения, образованные на основе этих связей, называются неполярными (гомополярными).

Ковалентная связь возникает и при химическом взаимодействии атомов разных химических элементов. Тогда обобществленная электронная пара (или электронные пары) несколько смещаются в сторону более электроотрицательного атома. Несмотря на такое смещение, электронная пара

продолжает быть общей для обоих взаимодействующих атомов. Такая ковалентная связь называется полярной.

Ковалентная связь - самый распространенный тип химической связи. Межатомная связь абсолютного большинства неорганических и органических соединений ковалентна.

По механизму образования ковалентных связей нет никакой разницы между неорганическим соединением аммиаком NH_3 и органическим соединением метаном CH_4 . Но для неорганических соединений (кислоты, соли, основания) характерны более полярные ковалентные связи между атомами, по сравнению с органическими соединениями.

Ковалентная связь может быть охарактеризована с помощью следующих параметров:

а) Длина связи.

Под длиной связи понимают расстояние между центрами ядер атомов в молекуле, когда силы притяжения уравновешены силами отталкивания и энергия системы минимальна. Экспериментально определяемые или теоретически рассчитываемые длины связей характеризуют лишь среднее расстояние между атомами.

б) Энергия связи.

Мерой прочности химической связи служит энергия связи. Ее величина определяется энергией, необходимой для разрушения связи, или выигрышем в энергии при образовании вещества из отдельных атомов.

в) Насыщаемость.

Под насыщенностью ковалентной связи подразумевают, что данный атом может осуществлять не произвольное, а строго определенное количество химических связей, ограниченное его максимальной валентностью. Максимальное значение числа химических связей определяется не числом внешних электронов, а числом валентных орбиталей.

г) Направленность.

Обусловлена тем, что связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов. Только s-орбитали обладают сферической симметрией электронного облака. Поэтому атомы с s-валентными электронами способны образовывать одинаково

прочные связи в любом направлении, и все направления равнозначны. Для р-электронов максимальное перекрывание связывающихся электронов происходит по направлению "восьмерок". Поэтому угол между двумя связями должен быть равен 90° , т. к. две р-орбитали одного атома обязательно располагаются под прямым углом.

д) Полярность и поляризуемость.

Полярность - способность атома, участвовавшего в ковалентной связи, притягивать к себе электронную пару. Поляризуемость - способность электронного облака частицы к деформации под действием другого иона. При этом происходит смещение электронов и атомов разного типа в молекуле вследствие неравномерного распределения электронной плотности. Чем больше главное квантовое число внешних электронных орбиталей частицы, тем выше ее поляризуемость.

е) Локализованность.

Локализованность - выравнивание электронной плотности в области связывания атомов или по всей молекуле.

Гибридизация электронных орбиталей.

Когда атом образует химические связи за счет разных электронов, отличающихся по энергетическому состоянию, то между электронами происходит такое перераспределение электронной плотности, что в ионе образуются новые по форме, но одинаковые по энергии для всех валентных электронов электронные орбитали. Первоначальные состояния орбиталей как бы вырождаются. Этот процесс вырождение атомных орбиталей с образованием более плотных и вытянутых электронных орбиталей называется гибридизацией. Число гибридных облаков всегда равно суммарному числу исходных орбиталей. Гибридизация всегда сопровождается изменением формы электронного облака (гибридное облако асимметрично, имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра). Гибридные облака, в зависимости от их числа, принимают определенное расположение в пространстве.

Если ковалентная связь образована за счет взаимного перекрывания атомных орбиталей вдоль линии, соединяющих центры взаимодействующих атомов, то она называется σ -связью. Если ковалентная связь образована за счет двукратного взаимного

перекрывания атомных орбиталей перпендикулярно линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов, то она называется π -связью.

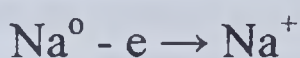
До сих пор рассматривался только один механизм образования ковалентной связи, при котором две атомные орбитали, принадлежащие различным атомам, перекрывают друг друга, и за счет этого достигается выигрыш энергии. Такой механизм образования связи обычно называют обменным. Но возможен и механизм, при котором связующая пара электронов поставляется только одним из взаимодействующих атомов, называемым донором. Второй атом (акцептор) принимает эту пару, предоставляя для ее размещения свободную орбиталь. Механизм образования ковалентной связи, при котором пара связующих электронов поставляется только одним из взаимодействующих атомов (донором) и воспринимается вторым атомом (акцептором), имеющим свободную орбиталь, называется донорно-акцепторным, а сама химическая связь - донорно-акцепторной (вид ковалентной связи).

Если в процессе химического взаимодействия ковалентная связь, осуществленная с помощью пары электронов, претерпевает разрыв, то возможны два случая:

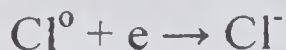
1. Электроны связующей пары распределяются по одному между возникающими в результате разрыва атомами или группой атомов. Это гомолитический разрыв ковалентной связи.

2. Оба электрона связующей пары полностью переходят к одному из атомов. При этом один из атомов приобретает (+)-заряд, а другой (-)-заряд. Это гетеролитический разрыв ковалентной связи.

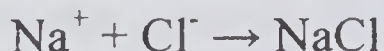
Ионная связь есть предельный случай ковалентной связи. Ионная связь возможна только между атомами электроположительных и электроотрицательных элементов, находящихся в состоянии разноименно заряженных ионов. Ионы - это заряженные частицы, образующиеся из нейтральных атомов или молекул путем отдачи или принятия электронов. Атомы, отдающие свои электроны, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы) и проявляют положительную валентность.



Атомы, присоединяющие электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы (анионы) и проявляют отрицательную валентность.



Химическая связь осуществляется за счет электростатического притяжения образовавшихся разноименных ионов.



В этом заключается существование теории ионной связи.

Согласно теории ионной связи, в решетке ионного кристалла (например, NaCl) происходит не только притяжение между разноименными ионами, но и отталкивание одноименных ионов. В этих условиях устойчивость подобных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными ионами меньше, чем между одноименными. Поэтому кулоновские силы притяжения преобладают над силами отталкивания, что и обеспечивает ионную связь. Однако идеально ионных соединений не существует, истинной ионной связи тоже. Поэтому в молекулах и кристаллах ионная связь должна рассматриваться как предельный случай ковалентной связи. Идеальная же ионная связь наравне с идеальными газами и идеальными растворами представляет собой типичный пример научной абстракции.

Водородная связь, первые представления о которой были даны еще в 80-е годы прошлого столетия в работах русских ученых М.А.Ильинского и Н.Н.Бекетова, представляет собой особый тип силового взаимодействия, которое может приводить к образованию как межмолекулярных связей, так и связей между атомами в молекулах. Она занимает промежуточное положение между чисто химической связью и физической межмолекулярной. В качестве связующего мостика при осуществлении водородной связи выступает атом водорода, находящийся в соединении с атомом какого-либо сильно электроотрицательного элемента (F, O, N, Cl, S). Ничтожный по размерам положительно заряженный ион H^+ , вокруг которого отсутствуют отрицательные электрические поля электронов, может легко вторгаться в электронные оболочки других ионов или атомов, не испытывая с их стороны никакого отталкивания. Оказавшись между атомами сильно электроотрицательных элементов, он может выполнять

роль связующего звена между ними, обнаруживая, помимо свойственной ему одинарной связи, еще одну дополнительную химическую связь. Эта дополнительная химическая связь, обозначаемая обычно пунктиром, и получила название водородной связи. Различают межмолекулярную водородную связь, образованную между разными молекулами (пример HF) и внутримолекулярную - между фрагментами одной молекулы. Вода - соединение, молекулы которой связаны между собой водородной связью. Благодаря чему, обладает высокой теплоемкостью и менее плотной кристаллической формой. Эти свойства определяют ее роль в существовании всех форм жизни на земле.

15. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ.

15.1. Электропроводность жидкостей и тканей как проводников II рода.

Способность веществ проводить электрический ток называется электропроводностью. Различают две основные группы проводников электрического тока: проводники первого рода, электрическая проводимость которых обусловлена электронами, и проводники второго рода, обладающие ионной проводимостью. В растворах электролитов перенос электричества осуществляется за счет перемещения ионов. Скорость движения ионов в растворах по сравнению со скоростью движения электронов в металлах довольно мала. Величина электропроводности зависит от количества свободных электрических зарядов и их подвижности. Чем больше количество зарядов и их подвижность, тем больше электропроводность. В клетке основными свободными зарядами являются ионы калия и органические анионы, а снаружи клетки, в межклеточных пространствах и тканевых жидкостях – ионы натрия и хлора. В биологических жидкостях (кровь, спинномозговая жидкость, моча и т.д.) электропроводность пропорциональна содержанию в них свободных ионов. Связанные заряды (ионогенные группы белков, липидов, углеводов), перемещение которых ограничено, и крупные ионы с малой подвижностью не оказывают существенного влияния на величину электропроводности биологических систем. Движение скелетных мышц, сокращение сердца, возбуждение и торможение клеток ЦНС, распространение импульсов по нервам сопровождаются электрическими явлениями, которые появляются в результате превращения химической энергии, заключенной в глюкозе.

15.2. Удельная электропроводность и факторы, влияющие на нее.

Различные проводники имеют различное сопротивление. Поэтому для характеристики различных материалов вводят понятие «удельное сопротивление».

$$R = \rho l/S$$

Сопротивление R любого проводника выражается формулой, где ρ - удельное сопротивление, l - длина проводника, S - поперечное сечение.

Электропроводность – это величина обратная, сопротивлению проводника тока, поэтому величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью, и обозначается κ .

$$\kappa = 1/\rho \Rightarrow \kappa = R \lambda/S \text{ (Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\text{)}$$

Удельная электропроводность – это проводимость столбика раствора, помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 м и площадью 1 м², то есть это электрическая проводимость 1 м³ раствора. Удельная электропроводность зависит от природы электролита, природы растворителя и концентрации ионов в растворе.

а) Влияние природы электролита обусловлено разной скоростью движения ионов и степенью диссоциации, а также величиной заряда ионов.

б) Природа растворителя оказывает влияние на скорость движения ионов, а, следовательно, и на величину κ , поскольку скорость движения ионов зависит от вязкости растворителя и его сольватирующей способности.

в) Влияние температуры на электропроводность связано с изменением вязкости растворителя при изменении температуры. С повышением температуры вязкость растворителя уменьшается, а скорость движения ионов и удельная электропроводность возрастает. Повышение температуры на один градус вызывает увеличение проводимости на 2-2,5% (поэтому для точных расчетов и измерений электропроводности необходимо термостатирование растворов).

г) С разведением удельная электропроводность и у слабых, и у сильных электролитов падает, но ход кривых различный. При разведении растворов слабых электролитов одновременно осуществляется два процесса:

1) увеличивается степень диссоциации в соответствии с законом разведения Оствальда;

2) с разведением уменьшается количество вещества в единице объема.

При разведении растворов сильных электролитов одновременно осуществляются также два процесса:

1) с разведением резко падает межионное взаимодействие, что приводит к более быстрому перемещению ионов;

2) с разведением уменьшается количество ионов в единице объема.

15.3. Эквивалентная электропроводность и факторы, влияющие на нее.

Для сравнения проводимости растворов разных электролитов введено понятие об эквивалентной электропроводности.

Эквивалентная электропроводность λ – это проводимость раствора, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м, при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержалась молярная масса эквивалента вещества.

$$\lambda = \kappa / C = \kappa V$$

(V-разведение, 1/C) ($\text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$).

На эквивалентную электропроводность оказывают влияние те же факторы, что и на удельную электропроводность.

- а) природа электролита;
- б) природа растворителя;
- в) температура;
- г) концентрация.

Зависимость от первых трех факторов – такая же, как для удельной электропроводности. С увеличением же разведения эквивалентная электропроводность у сильных и слабых электролитов возрастает и достигает некоторого предельного значения, при котором степень диссоциации данного электролита становится равной 100% и которое называется электропроводностью при бесконечном разведении (λ_{∞}).

15.4. Закон независимого движения ионов Кольрауша.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении электролита достигает некоторого предельного или максимального значения. Эта величина постоянная для каждого

электролита при постоянной температуре. Кольраушем при изучении эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении растворов различных электролитов при постоянной температуре было установлено, что катионы и анионы в сильно разбавленных растворах проводят электричество независимо друг от друга. При бесконечном разбавлении раствора электролита взаимодействие между его противоионами почти полностью отсутствует.

На основании экспериментальных данных Кольрауш пришел к выводу, что каждый из ионов обуславливает свою определенную долю электропроводности, которая зависит только от скорости перемещения ионов. Следовательно, эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении является аддитивным свойством электролита, т.е. суммой двух независимых величин, а именно суммой электропроводностей катиона и аниона.

Закон Кольрауша: эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a$$

Величины l_k и l_a называются подвижностями аниона и катиона.

$$l_k = F \cdot v_k$$

$$l_a = F \cdot v_a$$

Следовательно, подвижность иона есть ни что иное, как произведение его абсолютной скорости на число Фарадея.

Закон Кольрауша позволяет на основе данных о подвижностях ионов рассчитать λ_{∞} для любого электролита.

Факторы, влияющие на подвижность ионов:

а) температура (с повышением температуры подвижность ионов возрастает);

б) природа растворителя (чем больше его вязкость, тем меньше подвижность).

Значение электропроводности при бесконечном разведении позволяет рассчитать величину степени диссоциации слабого электролита и значение коэффициента активности (кажущейся степени диссоциации) сильного электролита. Для этого используется уравнение Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

Подставляя уравнение Аррениуса в уравнение закона разведения Оствальда, получим зависимость, позволяющую рассчитать константу диссоциации слабого электролита:

$$K = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)}$$

15.5. Кондуктометрическое титрование.

Кондуктометрия (от англ. conductivity – электропроводность и греч. metreo – мерить, измерять) – электрометрический метод анализа, основанный на измерении электропроводности жидких сред, в том числе и биологических. Электропроводность растворов является одной из характеристик из физического состояния и химических свойств.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование. При прямой кондуктометрии концентрацию вещества в растворе определяют по величине электропроводности. При кондуктометрическом титровании определяют концентрацию или содержание вещества по излому кондуктометрических кривых титрования, которые получают многократным измерением электрической проводимости после каждого прибавления небольшой порции титранта (0,1 – 0,2 мл) к титруемому раствору, находящемуся в кондуктометрической ячейке.

Сущность кондуктометрического титрования заключается в том, что в процессе титрования один вид ионов в растворе заменяется другим, имеющим иную подвижность.

В кондуктометрическом титровании различают три случая:

- 1) титрование сильной кислоты сильным основанием;
- 2) титрование слабой кислоты сильным основанием;
- 3) титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

Метод кондуктометрического титрования требует больше времени, чем титрование с цветными индикаторами. Но он получил широкое применение в медико-санитарной и

фармацевтической практике, так как обладает рядом преимуществ:

- 1) точность метода (раствор не перетитровывается);
- 2) возможность определения концентрации очень слабых кислот и оснований, их солей;
- 3) использование при анализе окрашенных и мутных растворов, растворов с осадком;
- 4) возможность анализа многокомпонентных систем.

Методом кондуктометрического титрования в санитарном деле определяют качество воды, содержание солей в минеральных водах, вредные примеси в молоке, винах, фруктовых соках, в клиническом анализе – наблюдают за ходом ферментативных реакций, следят за водно-солевым обменом в организме, контролируют процесс диализа и механизм свертывания крови и других процессов, протекающих в тканях и различных органах. Кондуктометрическое титрование в воде и неводных растворах успешно используют при анализе комбинированных лекарственных препаратов, представляющих собой многокомпонентные системы.

Явления электропроводности в тканях человеческого организма имеют большое физиологическое значение и широко используются в физиотерапии. Электропроводность разных тканей и биологических жидкостей неодинакова.

Наибольшей электропроводностью обладают спинномозговая жидкость, лимфа, желчь, кровь, хорошо проводят мышцы, подкожная клетчатка, серое вещество головного мозга. Значительно ниже электропроводность легких, сердца. Печени. Очень низка она у жировой и костной ткани.

Сухой эпидермис почти не обладает электропроводностью. Жидкость межклеточных пространств гораздо лучше проводит ток, чем клетки, оболочки которых оказываются существенным препятствием при движении многих ионов. Поэтому постоянный и переменный ток низкой частоты идут почти исключительно по межклеточным промежуткам. Электропроводность тканей находится в прямой зависимости от содержания в них солей, диссоциированных на ионы.

По электропроводности можно судить о содержании электролитов в моче, сыворотке, крови, спинномозговой

жидкости и других биологических жидкостей, что учитывается при нарушении водносолевого обмена.

По электропроводности можно регистрировать очаги воспаления. При патологических процессах в тканях происходит изменение их электрических свойств.

Так, при воспалении в первых стадиях процесса увеличивается сопротивление тканей, так как происходит набухание клеток, и объем межклеточных пространств уменьшается. В более поздних стадиях воспаления происходят глубокие структурные изменения, дальнейшее увеличение клеточной проницаемости, что сопровождается уменьшением сопротивления. Следовательно, измерение электрических параметров тканей может служить средством для диагностики воспалительных процессов.

На свойстве биологических жидкостей и тканей проводить, электрический ток основана регистрация биотоков мозга – энцефалография, сердца – кардиография, мышц – миография, что имеет большое значение в диагностике ряда заболеваний.

В клинике зубных болезней болевой синдром играл ведущую роль в дифференциальной диагностике. В настоящее время стали применять электродиагностику, основанную на электропроводности зубных тканей. Пульпа зубов является относительно хорошим проводником, дентин проводит ток хуже, а эмаль является очень плохим проводником.

Явление электропроводности в тканях человеческого организма имеют большое физиологическое значение и широко используются в физиотерапии. Перераспределение ионов под влиянием электрического тока локально меняет рН среды, повышает обмен веществ, что благоприятно влияет на разрешение воспалительных процессов, ускорение регенерации, рассасывание рубцов.

Тестовые задания.

1. Электропроводность раствора, заключенного между электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м , называется

А. удельная электропроводность

В. эквивалентная электропроводность

- С. молярная электропроводность
D. электропроводность
E. проводимость
2. Электропроводность раствора, содержащего 1 эквивалент вещества, заключенного электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м , называется
- A. удельная электропроводность
B. молярная электропроводность
C. эквивалентная электропроводность
D. электропроводность
E. проводимость
3. Электропроводность раствора при бесконечном разведении равна
- A. удельной электропроводности
B. эквивалентной электропроводности
C. молярной электропроводности
D. степени диссоциации
E. сумме подвижностей ионов
4. Отношение эквивалентной электропроводности раствора к электропроводности при бесконечном разведении равна
- A. степени диссоциации
B. удельной электропроводности
C. эквивалентной электропроводности
D. молярной электропроводности
E. подвижности ионов
5. Разновидность метода нейтрализации, в котором для определения точки эквивалентности используют определение электропроводности, называется
- A. потенциметрическое титрование
B. потенциметрия
C. кулонометрия
D. кондуктометрическое титрование
E. осадительное титрование
6. Для фиксирования точки эквивалентности в кондуктометрическом титровании используют тот факт, что растворы сильных кислот и щелочей обладают
- A. наименьшей электропроводностью
B. наибольшей электропроводностью

- С. равной электропроводностью
 - Д. большей плотностью
 - Е. меньшей плотностью
7. Кондуктометрическое титрование можно использовать для определения
- А. окислителей
 - В. восстановителей
 - С. катионов металлов
 - Д. сильных и слабых кислот и оснований
 - Е. анионов
8. При кондуктометрическом титровании смеси слабых и сильных кислот и оснований наблюдается
- А. одна точка эквивалентности
 - В. две точки эквивалентности
 - С. три точки эквивалентности
 - Д. отсутствие точки эквивалентности
 - Е. несколько точек эквивалентности
9. Преимуществом кондуктометрического титрования является
- А. возможность использовать ОВР
 - В. возможность определять окислители
 - С. возможность определять восстановители
 - Д. возможность определять катионы металлов
 - Е. возможность определения сильных и слабых кислот и оснований в совместном присутствии
10. Преимуществом кондуктометрического титрования является
- А. возможность использовать ОВР
 - В. возможность определять окислители
 - С. возможность проводить титрование в мутных и окрашенных средах
 - Д. возможность определять катионы металлов
 - Е. возможность определять восстановители
11. Преимуществом кондуктометрического титрования является
- А. высокая точность
 - В. возможность определять окислители
 - С. возможность определять восстановители
 - Д. возможность использовать ОВР
 - Е. возможность определять катионы металлов
12. Степень диссоциации слабого электролита рассчитывают по

формуле

A. $\kappa = \kappa_0 R_0 R$

B. $\kappa = \kappa_0 R_0 R$

C. $\kappa = \kappa_0 R_0 R$

D. $\kappa_{\infty} = I_k + I_a$

E. $k = \frac{c}{(\kappa_{\infty} R_0 R)}$

13. Константу диссоциации слабого электролита рассчитывают по формуле

A. $\kappa = \kappa_0 R_0 R$

B. $\kappa = \kappa_0 R_0 R$

C. $\kappa = \kappa_0 R_0 R$

D. $k = \frac{c}{(\kappa_{\infty} R_0 R)}$

E. $\kappa_{\infty} = I_k + I_a$

14. Электропроводность при бесконечном разведении рассчитывается по формуле

$\kappa = \kappa_0 R_0 R$

$\kappa_{\infty} = I_k + I_a$

$\kappa = \kappa_0 R_0 R$

$\kappa = \kappa_0 R_0 R$

$k = \frac{c}{(\kappa_{\infty} R_0 R)}$

15. Укажите, чему равна эквивалентная электропроводность раствора CH_3COOH , если степень диссоциации равна 0,04, а подвижности ионов H^+ и CH_3COO^- равны соответственно 362 и 42

A. 4,04

B. 8,08

C. 12,12

D. 20,20

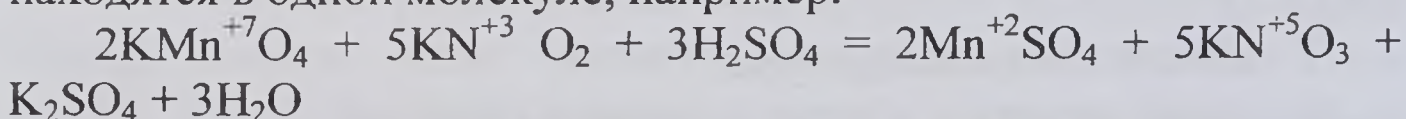
E. 16,16

16. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Окислительно-восстановительные процессы (ОВП) играют важную роль в жизнедеятельности организма, поскольку именно в процессах окисления происходит выделение и запасание энергии, а восстановительные процессы связаны с биосинтезом.

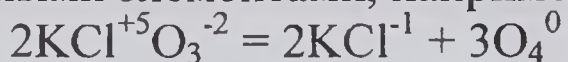
ОВП состоят из двух одновременно протекающих и противоположно направленных процессов - окисления и восстановления. Окисление является процессом, в ходе которого происходит увеличение степени окисления элементов, участвующих в процессе; восстановление связано с уменьшением степени окисления. В ходе ОВП участвуют два вещества - окислитель (вещество, элементы в котором уменьшают степень окисления и восстанавливаются) и восстановитель (вещество, элементы в котором увеличивают степень окисления и окисляются). ОВП подразделяются в зависимости от взаимного расположения окислителя и восстановителя в ходе процесса на три типа.

1. Межмолекулярные, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле, например:



окислитель - Mn^{+7} , восстановитель - N^{+3} .

2. Внутримолекулярные, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле, но являются разными элементами, например:



окислитель - Cl^{+5} , восстановитель - O^{-2} .

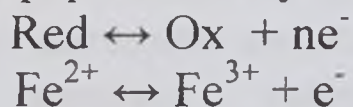
3. Диспропорционирования (самоокисления - самовосстановления), в которых окислителем является один и тот же элемент в одной и той же степени окисления, например:



окислитель - Cl^0 , восстановитель - Cl^0 .

В ходе окислительно-восстановительных процессов между частями системы происходит перераспределение зарядов. Возникающая разность зарядов между частями системы носит название потенциал. Существует несколько видов потенциалов, связанных с прохождением различных процессов. Одним из

основных является окислительно-восстановительный потенциал. Его возникновение связано с обратимостью окислительно-восстановительных процессов. Одно и то же вещество в зависимости от условий может находиться либо в окисленной (Ox), либо восстановленной (Red) форме. Между этими двумя формами идут процессы взаимного перехода, сопровождающиеся изменением заряда системы. Процесс взаимного перехода идет до тех пор, пока между двумя формами не установится равновесие:



После установления равновесия в системе возникает избыточный заряд, называемый окислительно-восстановительным или редокс-потенциалом. Его величина определяется уравнением Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

где ε - потенциал системы,

ε^0 - стандартный потенциал системы, т.е. потенциал, определенный в стандартных условиях ($T=292 \text{ K}$, $p=1 \text{ атм}$, $[\text{Red}] = [\text{Ox}] = 1$)

T - абсолютная температура,

n - число электронов, участвующих в процессе,

$[\text{Red}]$, $[\text{Ox}]$ - равновесные концентрации восстановленной и окисленной форм,

$R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$,

$F = 96500 \text{ Кл/моль}$

при 25°C :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Любой окислительно-восстановительный процесс можно представить как взаимодействие двух редокс-систем - системы окислителя и системы восстановителя. Направление ОВП будет определяться величинами редокс-потенциалов систем. При этом можно выделить следующие закономерности.

1. Одна и та же редокс-система может являться как окислителем, так и восстановителем - это зависит от соотношения величин потенциалов.

2. Системы с более отрицательным потенциалом будут восстанавливать системы с более положительным потенциалом.

3. После прохождения ОВП потенциалы редокс-систем выравниваются.

Разновидностью редокspotенциалов является электродный потенциал, который возникает в том случае, когда пластинку металла погружают в раствор его соли (например, пластинку цинка в раствор сульфата цинка). При этом возможно протекание двух процессов, которые определяются активностью металла и концентрацией его катиона в растворе.

Первый процесс происходит в том случае, когда активность металла высока, а концентрация его катиона невелика. В этом случае ионы металла, находящиеся в узлах кристаллической решетки металла, вследствие гидратации будут переходить в раствор, заряжая его положительно; электроны, входящие в состав «электронного газа» (особенности металлической связи) остаются на куске металла, придавая ему отрицательный заряд. В случае низкой активности металла и высокой концентрации его катиона процесс может идти в другом направлении. Катионы металла могут перейти на пластинку, достраивая кристаллическую решетку металла и придавая ей положительный заряд; анионы соли остаются в растворе, заряжая его отрицательно. В обоих процессах между пластинкой металла и раствором его соли возникает разность зарядов, называемая электродным потенциалом. Независимо от механизма возникновения электродного потенциала, он определяется окислительно-восстановительным процессом:



а его величина - уравнением Нернста в форме:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}]$$

При 25 °С:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \lg c(Me^{n+})$$

ε^0 называется стандартным электродным потенциалом. По величине стандартного электродного потенциала все металлы выстраиваются в электрохимический ряд напряжений.

Возникновение разности зарядов между частями системы может быть и не связано с прохождением ОВП. Так, в ходе процесса диффузии между частями раствора, вследствие различной подвижности ионов, возникает разность зарядов, называемая диффузным потенциалом. Диффузный потенциал существует недолго и исчезает по окончании процесса диффузии.

Если два раствора разделить полупроницаемой мембраной, то на сторонах мембраны возникает разность зарядов, называемая мембранным потенциалом. Возникновение мембранного потенциала связано с тем, что вследствие различного размера ионов они могут проходить или не проходить через мембрану.

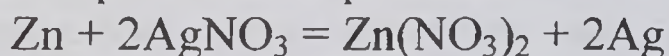
В живых организмах, вследствие наличия многочисленных мембран, направленного транспорта веществ и прохождения различных ОВП между его частями, возникает разность зарядов, называемая биопотенциалами. По своей природе биопотенциалы могут быть диффузными, мембранными и редокспотенциалами. Биопотенциалы играют важнейшую роль в направленном транспорте веществ, работе мембранных систем, процессах биосинтеза, выделение и запасание энергии. Выделение и запасание организмом энергии тесно связано с процессами окисления и восстановления.

17. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Значение рН исследуемого раствора устанавливают потенциометрическим методом. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС гальванического элемента, в котором потенциал одного из электродов зависит от концентрации ионов водорода. Могут быть использованы рН – метры со шкалой для непосредственного отчета рН. Многие рН – метры имеют две шкалы: в милливольтгах и единицах рН.

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов — металлов, погруженных в растворы электролитов; последние сообщаются друг с другом — обычно через пористую перегородку. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется анодом; электрод, на котором осуществляется восстановление, — катодом.

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов — двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, в основе которого лежит реакция



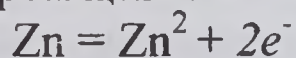
изображается следующим образом:



Эта схема может быть изображена в ионной форме

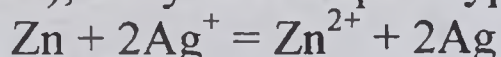


В данном случае металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции. На аноде цинк окисляется



и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде серебро восстанавливается $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$

и в виде металла осаждается на электроде. Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем мирное уравнение реакции:



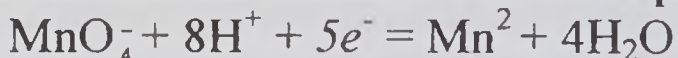
В других случаях металл электрода не претерпевает изменений в ходе электродного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме. Так, в гальваническом элементе



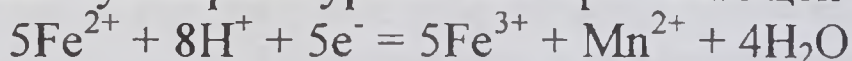
роль инертных электродов играет платина. На платиновом аноде окисляется железо (II)



а на платиновом катоде восстанавливается марганец (VII):



Умножив первое из этих уравнений на пять и сложив со вторым, получаем суммарное уравнение протекающей реакции:



Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется электродвижущей силой E (э.д.с.) элемента. Если реакция осуществляется в стандартных условиях, то есть, если все вещества, участвующие в реакции, находятся в своих стандартных состояниях, то наблюдаемая при этом э. д. с. называется стандартной электродвижущей силой E° данного элемента.

Э. д. с. гальванического элемента может быть представлена как разность двух электродных потенциалов φ , каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов. Так, для рассмотренного выше серебряно-цинкового элемента э. д. с. выражается разностью:

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Здесь φ_{Ag} и φ_{Zn} — потенциалы, отвечающие электродным процессам, происходящим соответственно на серебряном и цинковом электродах.

При вычислении электродвижущей силы меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал вычитается из большего.

Зависимость электродного потенциала от концентраций веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Здесь φ^0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура;

F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n — число электронов, участвующих в электродном процессе; $[Ox]$ и $[Red]$ — произведения концентраций (активностей) веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах.

Например, для электродного процесса $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ имеем: $z = 1$, $[Ox] = [Fe^{3+}]$, $[Red] = [Fe^{2+}]$.

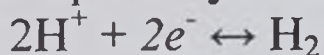
Для полуреакции $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ $z = 5$, $[Ox] = [MnO_4^-] [H^+]^8$, $[Red] = [Mn^{2+}]$.

При осуществлении процесса в стандартных условиях концентрация (активность) каждого вещества, участвующего в реакции, равна единице, так что логарифмический член уравнения Нернста обращается в нуль и, следовательно, $\varphi = \varphi^0$.

Таким образом, стандартным электродным потенциалом называется потенциал данного электрода при концентрациях (активностях) всех веществ, участвующих в электродном процессе, равных единице.

Уравнения электродных процессов принято записывать в сторону восстановления (за исключением тех случаев, когда специально рассматривается процесс окисления).

В качестве электрода сравнения, стандартный потенциал которого считается равным нулю, принят стандартный водородный электрод, на котором осуществляется процесс



при активности (концентрации) ионов водорода, равной единице ($pH = 0$), и парциальном давлении газообразного водорода, равном нормальному атмосферному давлению, условно принимаемому за единицу. Если, сохраняя парциальное давление H_2 постоянным, изменить концентрацию (активность) ионов H^+ в растворе, то потенциал водородного электрода изменится и не будет равен нулю; при $25^\circ C$ его величина, как это вытекает из уравнения Нернста, определяется выражением

$$\varphi = -0,059pa(H^+)$$

или без учета коэффициента активности:

$$\varphi = -0,059pH$$

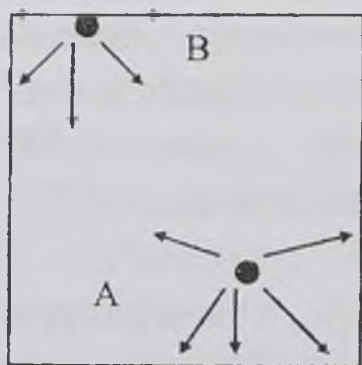
В частности, в нейтральных растворах ($pH = 7$) $\varphi = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41$ В.

Гальванический элемент может быть составлен не только из различных, но и из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией (концентрационные гальванические элементы). Как и в рассмотренных выше случаях, э. д. с. такого элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов.

18. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностными называют явления или процессы, проходящие на границах раздела фаз. Вещества, составляющие фазы, могут находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом (Т), жидком (Ж) и газообразном (Г). Если две контактирующие фазы способны перемещаться независимо друг от друга, то такие границы раздела фаз называются подвижными. К ним относятся границы раздела газ-жидкость (Г/Ж) и жидкость-жидкость (Ж/Ж). Если хотя бы одна из фаз не способна перемещаться, то такие границы раздела фаз называются неподвижными. Это границы газ-твердое тело (Г/Т), жидкость-твердое тело (Ж/Т) и твердое тело-твердое тело (Т/Т).

Свойства вещества, находящегося на границе раздела фаз, отличаются от свойства вещества, находящегося в глубине фазы. Рассмотрим, чем отличаются те молекулы, которые находятся на поверхности фазы, от молекул, находящихся в глубине (см. рис.).



Молекулы, находящиеся в глубине фазы (А), взаимодействуют с окружающими молекулами со всех сторон. В результате такого взаимодействия молекулы испытывают силы межмолекулярного притяжения, результирующая которых равна нулю. Молекулы, находящиеся на поверхности фазы (молекулы типа В), испытывают межмолекулярное притяжение только со стороны фазы.

В результате возникает результирующая сила, направленная вглубь фазы, и молекулы, находящиеся на границе фаз, имеют избыток энергии, называемый свободной энергией поверхности (СЭП). СЭП тем больше, чем больше площадь поверхности границы раздела фаз.

Для того, чтобы переместить молекулы из глубины фазы на поверхность, необходимо затратить определенную работу, при этом будет происходить увеличение площади поверхности границы раздела фаз. Отношение работы (А), затраченной на увеличение площади поверхности границы раздела фаз (S), называют поверхностным (межфазным) натяжением (σ):

$$\sigma = \frac{A}{S}$$

Кроме того, поверхностное натяжение определяют как силу (F), необходимую для растяжения границы раздела фаз определенной ширины на единицу длины (l):

$$\sigma = \frac{F}{l}$$

Размерность поверхностного натяжения в системе СИ определяется в Дж/м² \equiv н/м, в системе СГС – в эрг/см² \equiv дин/см. 1 Дж/м² = 1000 эрг/см². Термин «поверхностное натяжение» используют обычно для характеристики границы раздела Г/Ж, для других границ раздела используют термин «межфазное натяжение».

Поверхностное натяжение жидкости определяется несколькими факторами:

1. Природа жидкости. Поскольку поверхностное натяжение определяется силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса), то оно тем выше, чем больше эти силы.

2. Силы Ван-дер-Ваальса главным образом зависят от полярности молекул; поэтому, чем больше полярность жидкости, тем выше их поверхностное натяжение. Особенно велико поверхностное натяжение жидкостей, способных к образованию межмолекулярных водородных связей. Так, при 25⁰С поверхностное натяжение (в эрг/см²) равно: для гексана -17,9; этанола – 22,0; воды – 72,75; ртути – 476,0.

3. Температурой. При повышении температуры ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия, что приводит к снижению поверхностного натяжения.

4. Присутствием растворенных веществ и их концентрацией. Все вещества, растворенные в жидкости, можно разделить на две группы:

а) Вещества, равномерно распределяющиеся в объеме жидкости и увеличивающие поверхностное натяжение. Такие вещества называют поверхностно-неактивными (ПНАВ). По отношению к водным растворам к ним относятся соли, минеральные кислоты, щелочи, некоторые не электролиты.

б) Вещества, накапливающиеся на границе раздела фаз и уменьшающие поверхностное натяжение. Такие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ). К ним относятся

полярные органические соединения – спирты, амины, жирные кислоты и ряд других.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества обычно строят при определенной температуре и называют изотермой поверхностного натяжения.

Характерной особенностью ПАВ, определяющей их свойства, является их дифильность. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: неполярный (гидрофобный) углеводородный радикал и полярная (гидрофильная) группа (-ОН, -NH₂, -COOH, -SH, -SO₃H и др.). Дифильность молекул ПАВ определяет их ориентацию на границах раздела фаз. ПАВ способны выйти на границу раздела фаз только в случае, если между двумя контактирующими фазами имеется разность полярностей (одна фаза – гидрофильная, другая – гидрофобная). Расположение молекул ПАВ в поверхностном слое определяется в этом случае правилом уравнивания полярностей Ребиндера: молекулы ПАВ ориентируются на границе раздела фаз таким образом, чтобы своей полярной частью обратиться к полярной фазе, а неполярной частью – к неполярной фазе.

В процессе эволюции в состав живых организмов вошло значительное число молекул самых различных ПАВ: белков, липидов, желчных кислот, комплексов и других. Они выполняют в организмах целый ряд функций, к которым относятся всасывание и переваривание жиров, где особую роль выполняют желчные (холевые) кислоты; работа альвеол легких, где их схлопывание при выходе предупреждаются наличием сурфактантов – липопротеидов, содержащих фосфолипиды; и ряд других. Наиболее важной функцией ПАВ организма является создание различных границ раздела, представленных мембранами. Современной моделью структуры мембран является жидкомозаичная модель. Согласно этой модели, основу мембраны составляют бислои липидов, состоящих из фосфолипидов и холестерина, в который встроены белки. Белки могут находиться на внешней стороне мембраны (периферические), находиться внутри мембраны (интегральные), либо пронизывать мембрану насквозь (туннельные).

Способность ПАВ изменять поверхностное натяжение называется поверхностной активностью. Количественно

поверхностная активность определяется отношением изменению поверхностного натяжения к изменению концентрации:

$$G = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

В пределах одного гомологического ряда поверхностная активность ПАВ увеличивается на строго определенную величину при увеличении длины цепи. Количественное соотношение между изменением длины углеводородного радикала и изменением поверхностной активности гомологов определяется правилом Дюкло-Траубе: в пределах одного гомологического ряда при увеличении длины цепи на одну гомологическую разность поверхностная активность увеличивается в 3-3,5 раза (в среднем в 3,2 раза), т.е.:

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = 3,2$$

где n – число атомов углерода в радикале.

Тестовые задания.

- Молекулы, находящиеся на границе раздела фаз, отличаются от молекул в глубине фазы
 - недостатком свободной энергии
 - избытком свободной энергии
 - не отличаются
 - типом связи
 - валентностью
- Работа, которую необходимо затратить для увеличения площади поверхности границы раздела фаз на единицу, называется
 - поверхностной активностью
 - поверхностной пленкой
 - гидрофильностью
 - поверхностным натяжением
 - гидрофобностью
- Сила, которую необходимо приложить к границе раздела фаз, чтобы увеличить её на единицу длины, называется
 - поверхностным натяжением
 - поверхностной активностью
 - поверхностной пленкой

- D. гидрофильностью
E. гидрофобностью
4. К поверхностно-неактивным веществам относятся
- A. этанол
B. минеральные кислоты
C. бутанол
D. пропанол
E. уксусная кислота
5. К поверхностно-неактивным веществам относятся
- A. метиламин
B. этиламин
C. пропиламин
D. щелочи
E. бутиламин
6. Особенностью строения молекул ПАВ является
- A. гидрофильность
B. дифильность
C. гидрофобность
D. неполярность
E. нерастворимость
7. На границе раздела фаз молекулы ПАВ ориентируются
- A. полярная группа к неполярной фазе
B. неполярная группа к полярной фазе
C. произвольным образом
D. вдоль границы раздела фаз
E. полярная группа к полярной фазе
8. Способность вещества изменять поверхностное натяжение называется
- A. поверхностным натяжением
B. поверхностной энергией
C. поверхностной активностью
D. поверхностным давлением
E. поверхностной пленкой
9. Отношение изменения поверхностного натяжения к изменению концентрации называется
- A. поверхностной активностью
B. поверхностным натяжением
C. поверхностной энергией

- D. поверхностным давлением
E. поверхностной пленкой
10. Если заменить этанол на пентанол, то поверхностная активность
- A. увеличится в 3,2 раза
B. уменьшится в 10,24 раза
C. увеличится в 10,24 раза
D. уменьшится в 32,768 раза
E. увеличится в 32,768 раза
11. Если заменить бутанол на этанол, то поверхностная активность
- A. не изменится
B. увеличится в 3,2 раза
C. уменьшится в 10,24 раза
D. увеличится в 10,24 раза
E. уменьшится в 3,2 раза
12. Если заменить масляную кислоту на уксусную, то поверхностная активность
- A. уменьшится в 10,24 раза
B. увеличится в 10,24 раза
C. уменьшится в 3,2 раза
D. увеличится в 3,2 раза
E. не изменится
13. Укажите, во сколько раз поверхностная активность валериановой кислоты больше, чем масляной
- A. в 10,24 раза
B. в 32,77 раза
C. в 40 раз
D. в 3,2 раза
E. в 50 раз
14. Укажите, во сколько раз поверхностная активность бутанола больше, чем этанола
- A. в 3,2 раза
B. в 10,24 раза
C. в 32,77 раза
D. в 35 раз
E. в 40 раз
15. Величину адсорбции на подвижной границе раздела фаз

определяют по уравнению

- A. Гиббса
- B. Лэнгмюра
- C. Фрейндлиха
- D. Поляни
- E. БЭТ

19. АДСОРБЦИЯ

При растворении ПАВ происходит их самопроизвольное накопление на границе раздела фаз. Этот процесс называется адсорбцией. Количественно процесс адсорбции на подвижных границах раздела фаз описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

Для растворов ПНАВ характерно увеличение поверхностного натяжения с увеличением концентрации, т.е. $\Delta\sigma/\Delta c > 0$ и $\Gamma < 0$, то есть при растворении ПНАВ происходит объединение поверхностного слоя. Для растворов ПАВ $\Delta\sigma/\Delta c < 0$ и $\Gamma > 0$, т.е. происходит накопление растворенного вещества в поверхностном слое.

При контакте двух фаз вещества происходит самопроизвольный переход молекул из одной фазы в другую. Процесс самопроизвольного накопления вещества в более конденсированной фазе называется сорбцией; если накопление вещества происходит на поверхности фазы, то процесс называется адсорбцией, если накопление вещества происходит в глубине фазы, то - абсорбцией. Более плотная фаза называется адсорбентом; вещество, которое накапливается на поверхности адсорбента, называется адсорбатом или адсорбтивом.

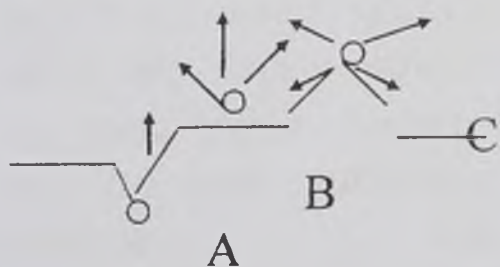
Адсорбционные процессы классифицируют в соответствии с типом взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Выделяют три вида адсорбции:

1. Физическая адсорбция - взаимодействие адсорбата и адсорбента осуществляются силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями; процесс обратим; адсорбат не теряет индивидуальности; увеличение температуры уменьшает величину адсорбции. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией.

2. Химическая адсорбция (хемосорбция) - взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет образования химических связей (ионных, ковалентных, координационных) и так называемых поверхностных соединений; процесс необратим; адсорбат теряет индивидуальность; увеличение температуры увеличивает хемосорбцию.

3. Обменная адсорбция, обусловленная обменом веществом между двумя контактирующими фазами, при этом обмен идет в эквивалентных количествах. В случае, если происходит обмен ионами, процесс называется ионообменной адсорбцией.

Самопроизвольность процесса адсорбции на поверхности твердого тела легко объяснимо из особенностей строения поверхностного слоя. Твердая поверхность никогда не бывает идеально гладкой, поэтому на ней можно выделить три группы молекул (см. рис.). Молекулы типа А и В обладают малым числом некомпенсированных связей, и, вследствие этого, малым значением СЭП. Молекулы типа С обладают значительным избытком СЭП и стремятся скомпенсировать ее за счет взаимодействия с молекулами адсорбата. Такие участки твердой поверхности называют активными центрами, и именно на них происходит адсорбция.



Количественно процесс адсорбции на неподвижных границах раздела фаз можно описать при помощи следующих уравнений.

Уравнение Лэнгмюра, применимое в области малых концентраций адсорбата:

$$A = A_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}$$

где A - количество адсорбированного вещества на единицу поверхности адсорбента (величина адсорбции);

A_{∞} - предельная адсорбция, соответствующая полному насыщению адсорбционного слоя;

c - равновесная концентрация адсорбата;

k - постоянная, определяющая адсорбционное равновесие.

Зависимость величины адсорбции от концентрации при постоянной температуре (изотерму адсорбции) по Лэнгмюру можно представить следующим образом. При малых концентрациях адсорбтива зависимость A от c практически линейна; при значительном увеличении

концентрации A стремится к некоторому пределу A_{∞} (предельной адсорбции).

Уравнение Лэнгмюра в основном применяют для описания процесса адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, но оно имеет определенные ограничения, связанные со сложностью определения удельной поверхности адсорбентов. Этих ограничений лишено эмпирически полученное уравнение Фрейндлиха, в котором величину адсорбции относят к единице массы адсорбента:

$$\frac{x}{m} = Kc^{1/n}$$

где: x - количество адсорбированного вещества;

m - масса адсорбента;

c - равновесная концентрация адсорбента;

K и n – постоянные. Уравнение Фрейндлиха применяют для описания процессов адсорбции как из газовой фазы, так и из растворов на твердых адсорбентах. Изотерма адсорбции по Фрейндлиху не выходит на предельное значение, поэтому это уравнение применяют для описания экспериментальных данных в области малых и средних концентраций.

Адсорбция из растворов отличается от адсорбции из газовой фазы тем, что на процесс оказывает влияние конкурирующая адсорбция между адсорбатом и растворителем. Процесс адсорбции усложняется в том случае, когда идет адсорбция электролитов.

Слабые электролиты, которые в подавляющем числе случаев являются ПАВ, адсорбируются из растворов только в случае наличия разности полярностей между адсорбентом и растворителем, при этом наблюдается молекулярная физическая адсорбция с соблюдением правила уравнивания полярностей Ребиндера.

При адсорбции сильных электролитов наблюдается либо избирательная адсорбция одного из ионов, либо ионообменная адсорбция. Избирательная ионная адсорбция подчиняется правилом Пянета-Фаянса.

1 правило. На твердом адсорбенте адсорбируется тот ион, который входит в состав адсорбента или имеет с ним химическое средство.

2 правило. На твердом заряженном адсорбенте адсорбируется ион, имеющий знак заряда, противоположный заряду адсорбента, при этом величина адсорбции тем больше, чем больше заряд иона.

В случае ионообменной адсорбции происходит обмен ионами в эквивалентном количестве между адсорбентом (ионитом) и электролитом. Иониты и ионный обмен широко применяется в ряде технологических процессов - очистке воды, препаратов, продуктов питания и т.д.

Тестовые задания

1. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется
 - A. адсорбент.
 - B. адсорбат
 - C. адсорбгив
 - D. агломерат
 - E. флокулянт
2. Вещество, которое накапливается на поверхности адсорбента, называется
 - A. адсорбат.
 - B. адсорбент
 - C. агломерат
 - D. флокулянт
 - E. коагулянт
3. Адсорбция, обусловленная силами Вандер-Вальса и водородными связями, называется
 - A. физической адсорбцией.
 - B. хемосорбцией
 - C. обменной адсорбцией
 - D. десорбцией
 - E. коагуляцией
4. Адсорбция, обусловленная силами основной валентности, называется
 - A. ионообменной адсорбцией.
 - B. физической адсорбцией
 - C. хемосорбцией
 - D. десорбцией
 - E. коагуляцией
5. Для количественной оценки величины адсорбции на твердой поверхности используется уравнение
 - A. Лэнгмюра.
 - B. Гиббса
 - C. Вандер-Вальса
 - D. Юнга
 - E. Дюпре
6. Для количественной оценки величины адсорбции из растворов

использует уравнение

А. Фрейндлиха.

В. Гиббса

С. Вандер-Вальса

Д. Юнга

Е. Дюпре

7. ПАВ из растворов адсорбируются в соответствии с правилом

А. Ребиндера.

В. Панета-Фаянса

С. Антонова

Д. Вандер-Вальса

Е. Хюккеля

8. Сильные электролиты из растворов адсорбируются в соответствии с правилами

А. Панета-Фаянса.

В. Ребиндера

С. Антонова

Д. Вандер-Вальса

Е. Хюккеля

9. Выражение «на твердом адсорбенте адсорбируется тот ион, который входит в состав адсорбента или достраивают кристаллическую решетку» есть

А. 1 правило Панета-Фаянса.

В. 2 правило Панета-Фаянса

С. правило Ребиндера

Д. правило Антонова

Е. правило Хюккеля

10. На осадке иодида серебра из раствора, содержащего ионы Na^+ , Ag^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- будут адсорбироваться

А. Ag^+

В. Na^+

С. Cl^-

Д. NO_3^-

Е. NO_2^-

11. На осадке фосфата никеля из раствора, содержащего ионы NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Ni^{2+} будут адсорбироваться ионы

А. Ni^{2+} .

В. K^+



12. Выражение «на твердом заряженном адсорбенте будут адсорбироваться ионы, заряд которых противоположен заряду адсорбента, причем величина адсорбции тем больше, чем больше заряд иона» является

A. 2 правило Панета-Фаянса.

B. 1 правилом Панета-Фаянса

C. правилом Рэбиндера

D. правилом Антона

E. правилом Хюккеля

13. На силикагеле из раствора, содержащего $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, K_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ будут адсорбироваться следующие ионы в порядке

A. $A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{K}^+)$.

B. $A(\text{K}^+) > A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{Fe}^{3+})$

C. $A(\text{K}^+) > A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{Cu}^{2+})$

D. $A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{K}^+) > A(\text{Fe}^{3+})$

E. $A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{K}^+)$

14. На бумаге из раствора, содержащего CoCl_3 , NiSO_4 , Na_3PO_4 будут адсорбироваться следующие ионы в порядке

A. $A(\text{Co}^{3+}) > A(\text{Ni}^{2+}) > A(\text{Na}^+)$.

B. $A(\text{Na}^+) > A(\text{Ni}^{2+}) > A(\text{Co}^{3+})$

C. $A(\text{Na}^+) > A(\text{Co}^+) > A(\text{Ni}^{2+})$

D. $A(\text{Ni}^{2+}) > A(\text{Na}^+) > A(\text{Co}^{3+})$

E. $A(\text{Ni}^{2+}) > A(\text{Co}^{3+}) > A(\text{Na}^+)$

15. На оксиде алюминия из раствора, содержащего PtCl_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 будут адсорбироваться следующие ионы в порядке

A. $A(\text{Pt}^{4+}) > A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{Cu}^{2+})$.

B. $A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{Pt}^+) > A(\text{Cu}^{2+})$

C. $A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{Pt}^{4+})$

D. $A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{Fe}^{3+}) > A(\text{Pt}^{4+})$

E. $A(\text{Cu}^{2+}) > A(\text{Pt}^{4+}) > A(\text{Fe}^{3+})$

20. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографический метод создан и развит русским ученым-ботаником М. С. Цветом в 1903-1906 гг. на основе адсорбционного разделения окрашенных веществ и растительных пигментов. В дальнейшем понятие «хроматография» стало более широким: к ней относят любой метод, основанный на распределении вещества в двух фазах, одна из которых – стационарная (неподвижная), другая – перемещается относительно первой (подвижная). Разделяемые компоненты вместе с подвижной фазой проходят через неподвижную. При этом происходят сорбционно-десорбционные процессы большей частью в динамических условиях. Разделение возможно в том случае, если стационарная фаза – сорбент – обладает различной сорбционной способностью по отношению к каждому из разделяемых компонентов. При этом под сорбцией следует понимать любой процесс, связанный с накоплением того или иного компонента на границе раздела фаз или в стационарной фазе. Различие в поведении отдельных компонентов выражается в неодинаковой скорости их перемещения (дифференцированная миграция) и, следовательно, в пространственном их разделении.

Характерной особенностью хроматографии является многократное повторение процессов, обуславливающих разделение компонентов, при перемещении раствора через сорбент. Процессы сорбции и десорбции чередуются, в результате чего получают зоны хроматографического разделения, то есть хроматограмма.

Хроматографическое разделение проводится двумя основными способами: фронтальным и вытеснительным, или элюентным.

При фронтальном способе испытуемый раствор пропускают через хроматографическую колонку – стеклянную трубку, заполненную тем или иным сорбентом, собирают отдельные фракции. Первая фракция содержит чистый растворитель или наименее сорбирующееся вещество, которое одно может быть получено в чистом виде. Полного же разделения сложной системы на составные компоненты обычно не достигается. Этот способ применяют главным образом не для целей анализа, а для

очистки, например, малосорбируемых веществ от примесей, задерживающихся в колонке.

При элюентном способе сорбируемые вещества переводят в подвижную фазу при обработке раствором специального реагента. Этот процесс носит название элюирования, а раствор реагента называется элюентом.

20.1. Классификация хроматографических методов

Хроматографические методы классифицируются по различным признакам. По механизму разделения, то есть по особенностям взаимодействия разделяемых компонентов со стационарной фазой, различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную и другие виды хроматографии.

Если классификацию проводить по агрегатному состоянию фаз, то в зависимости от комбинации подвижной и неподвижной фазы соответственно возможны следующие системы:

1) газ – жидкость, газ – твердое вещество (газовая хроматография);

2) жидкость – жидкость, жидкость – твердое вещество (жидкостная хроматография).

По технике выполнения различают колоночную, бумажную, тонкослойную хроматографию.

Рассмотрим наиболее часто используемые в качественном анализе хроматографические методы.

20.1.1. Распределительная хроматография.

Основана на различном распределении отдельных компонентов исследуемой системы между двумя несмешивающимися жидкими фазами – подвижной и неподвижной. Анализируемый раствор вводится, например, в колонку, где с помощью подвижного растворителя осуществляется перемещение разделяемых компонентов. Неподвижная фаза удерживается в виде тонкого слоя на поверхности инертного носителя, находящегося в колонке и индифферентного по отношению к разделяемым веществам и

применяемым растворителям. В колонке происходит перераспределение каждого компонента между двумя жидкими фазами в соответствии с его коэффициентом распределения.

$$D = \frac{c_n}{c_n}$$

где c_n и c_n - общая концентрация компонента в неподвижной подвижной фазах соответственно.

Разделяемые компоненты проходят по колонке, образуя соответствующие зоны. Скорость перемещения зон отдельных компонентов меньше скорости подвижного растворителя. Для получения четкой хроматограммы необходимо, чтобы величины D компонентов значительно различались между собой. Если носитель обладает гидрофильными свойствами (силикагель, целлюлоза), то в качестве неподвижной фазы применяют воду, в качестве подвижной – органической растворитель. Если носитель – гидрофобное вещество, то неподвижным растворителем выбирают неполярные вещества (бензол, керосин), а подвижной фазой служат полярные органические вещества или вода.

20.1.2. Бумажная хроматография (хроматография на бумаге)

Бумажная хроматография (хроматография на бумаге) относится к распределительной хроматографии. Инертным носителем служит специальная хроматографическая бумага: однородная в направлении волокон и равномерная по толщине. Различают несколько сортов хроматографической бумаги в зависимости от ее плотности. Если бумага обеспечивает быстрое прохождение растворителя, то сокращается продолжительность анализа, но при этом может происходить не вполне четкое распределение компонентов по зонам. Поэтому выбор бумаги зависит от конкретных задач разделения.

Стационарной фазой в бумажной хроматографии является вода. Это обусловлено тем, что волокна бумаги из-за гигроскопичности покрыты тонким слоем влаги, поглощенной из воздуха. Подвижная фаза должна быть несмешивающейся с водой или смешивающейся в ограниченной степени. Применяемые для этой цели органические растворители (ацетон, н-бутанол и др.) предварительно насыщают водой.

Разделение компонентов происходит следующим образом. Нанесенные на бумагу разделяемые компоненты переходят в подвижную фазу и вследствие капиллярности бумаги перемещаются с различными скоростями в соответствии с их коэффициентами распределения. В результате происходит концентрирование каждого компонента в определенном участке бумажного листа – образование соответствующей зоны отдельного компонента на хроматограмме. Перемещение зоны на бумаге можно представить себе как поочередное перераспределение хроматографируемого компонента между неподвижной водной фазой и органическим растворителем.

Для количественной оценки способности компонентов к распределению введен коэффициент R_f , равный отношению смещения зоны растворенного вещества к смещению фронта растворителя. Следовательно, величина R_f характеризует относительную скорость перемещения растворенного вещества, находящегося в равновесии с подвижной фазой в данный момент времени и в любом поперечном сечении бумаги.

Коэффициент R_f зависит от многих факторов: от природы носителя, хроматографируемого вещества и растворителей, от условий эксперимента и т. д. При постоянстве всех параметров хроматографирования R_f является показателем, характерным для данного хроматографируемого компонента. Чем больше различие в величинах R_f , тем эффективнее метод разделения веществ.

По технике выполнения различают следующие бумажные хроматограммы: одномерные (восходящие и нисходящие), двухмерные, круговые. Одномерные хроматограммы получают при использовании качестве подвижной фазы одного растворителя. Для разделения сложных смесей прибегают к двухмерным хроматограммам, получаемым при помощи двух подвижных растворителей, последовательно проходящих через бумагу в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для получения круговой хроматограммы применяют бумагу в форме круга. Подвижная фаза перемещается от центра круга к периферии. Зоны имеют форму эллипсов, так как скорость движения фазы зависит от расположения волокон бумаги.

Метод бумажной хроматографии широко используется в органических и биохимических исследованиях. Он позволяет

проводить разделения таких соединений, как амины, алкалоиды, сахара, углеводы, глицериды, аминокислоты, протеины, витамины, гормоны, антибиотики и др. Следует отметить, что при хроматографировании вещества не изменяются химически, что чрезвычайно важно в биологических исследованиях.

20.1.3. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на обменной сорбции. При пропускании раствора, содержащего электролиты, через сорбент, называемый ионообменником, происходит обратимый обмен ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Разделение ионов связано с различной способностью к обмену ионов раствора, который проходит через сорбент. Ионообменники представляют собой высокомолекулярные полиэлектролиты различного состава и строения; они подразделяются на катионо- и анионообменники, т. е. сорбенты, которые способны к обмену катионов и анионов соответственно. Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, а также природными и синтетическими веществами.

Многие природные вещества обладают ионообменными свойствами (например, органическая составная часть почв, торф, бурый уголь). Однако лучшими являются синтетические органические ионообменники – смолы, которые отвечают следующим основным требованиям: обладают высокой ионообменной емкостью, химической устойчивостью, механической прочностью. Они нерастворимы в воде и органических растворителях. По структуре – это высокомолекулярная пространственная сетка углеводородных цепей, в которой закреплены ионогенные группы кислотного или основного характера.

20.1.4. Гель-хроматография

Гели были впервые применены для разделения жидких смесей Поратом и Флодином в 1959 г. В гель-хроматографии подвижной и неподвижной фазами служит одна и та же жидкость,

т. е. растворитель. Часть жидкости, протекающая вдоль зерен геля (твердого носителя), выполняет роль подвижной фазы и переносит компоненты смеси вдоль колонки. Но другая часть жидкости проникает в поры зерен геля и играет роль неподвижной фазы.

Разделение смеси веществ происходит вследствие того, что размеры молекул этих веществ различны и зерна геля с порами определенного диаметра пропускают только молекулы, диаметр которых меньше. При пропускании анализируемой смеси более мелкие молекулы проникают в поры и поэтому движутся вдоль зерен геля медленнее, чем крупные молекулы, не проникающие в поры.

Гель-хроматография дает возможность разделять смеси в зависимости от размера и молекулярной массы молекул веществ (ситовый анализ).

Если затем промывать слой геля чистым растворителем, то крупные молекулы движутся по колонке со скоростью этого растворителя, а мелкие молекулы вымываются из пор геля позже. Таким образом, компоненты вымываются из колонки в порядке уменьшения их молекулярной массы (конечно, имеют значение и другие факторы).

Гель-хроматография – сравнительно простой и быстрый метод разделения смесей вещества. Он выполняется не только в колоночном, но и в тонкослойном вариантах. В гель-хроматографии используют колонки диаметром не меньше 8-10 мм (в отличие от капиллярной жидкостной хроматографии).

Главное применение гель-хроматографии – это разделение смесей высокомолекулярных соединений, но она может использоваться и для разделения смесей низкомолекулярных соединений.

Лабораторная работа

Круговая хроматография на бумаге

Хроматографический метод на бумаге складывается из трех основных этапов: на несение исследуемого раствора на бумагу, промывания растворителем (разделение зон) и, при бесцветных хроматограммах, проявления хроматограммы.

На диске фильтровальной бумаги вырезают бумажный фитиль длиной около 2 см и шириной 1-2 мм, отгибают его и на месте сгиба пипеткой наносят около 0,005 мл смеси 2% растворов FeCl_3 и CuSO_4 , затем подбирают две одинаковые половинки чашек Петри (диаметром на 1-1,5 см, меньше диаметром диска), наливают в одну половинку немного воды и помещают диск фильтровальной бумаги между двумя половинками чашки Петри так, чтобы фитиль был погружен в воду. Через 15-20 минут кружок вынимают из чашки Петри и обрабатывают слабым раствором желтой кровяной соли. При этом ионы железа выпадают в осадок в виде берлинской лазури, а ионы меди образуют нерастворимую железисто – синеродистую медь. На фильтре соответственно появляется два окрашенных кольца: внутреннее – голубое и внешнее – красновато – коричневое.

Тестовые задания.

1. Методы разделения смесей веществ, основанный на различном их распределении между двумя несмешивающимися фазами, называется
 - A. хроматографией
 - B. перегонкой
 - C. фильтрованием
 - D. перекристаллизацией
 - E. возгонкой
2. Неподвижная фаза может быть
 - A. жидкостью или твёрдым телом
 - B. только жидкостью
 - C. только твёрдым телом
 - D. газом
 - E. газом или жидкостью
3. Подвижная фаза может быть

А. газом или жидкостью

В. только газом

С. только жидкостью

Д. твёрдым телом

Е. жидкостью или твёрдым телом

4. Если неподвижная фаза – жидкость, то такой вид хроматографии называется

А. распределительной

В. адсорбционной

С. хемосорбционной

Д. колоночной

Е. плоскостной

5. Если неподвижная фаза – твердое тело, то такой вид хроматографии называется

А. адсорбционной

В. распределительной

С. хемосорбционной

Д. колоночной

Е. плоскостной

6. Если неподвижная фаза располагается в колонке, то такой вид хроматографии называется

А. колоночной

В. плоскостной

С. адсорбционной

Д. распределительной

Е. хемосорбционной

7. Если неподвижная фаза располагается тонким слоем, то такой вид хроматографии называется

А. плоскостной

В. адсорбционной

С. распределительной

Д. хемосорбционной

Е. адсорбционной

8. Если подвижная фаза – газ, то такой вид хроматографии называется

А. газовой

В. жидкостной

С. тонкослойной

- D. колоночной
E. ситовой
9. Вид хроматографии, в котором подвижной фазой является газ, а неподвижной – жидкость, называется
- A. газожидкостной
B. газоадсорбционной
C. жидкостножидкостной
D. жидкостноадсорбционной
E. ситовой
10. Вид хроматографии, в котором подвижной фазой является газ, а неподвижной – твёрдое тело, называется
- A. газоадсорбционной
B. газожидкостной
C. жидкостножидкостной
D. жидкостноадсорбционной
E. ситовой
11. Если через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускать жидкую подвижную фазу, то такой вид хроматографии называется
- A. жидкостной колоночной
B. газовой
C. бумажной
D. тонкослойной
E. ситовой
12. Основным параметром, позволяющим идентифицировать вещества в жидкостной колоночной хроматографии, является
- A. время удерживания
B. объём удерживания
C. зона удерживания
D. константа удерживания
E. R_f
13. Вид хроматографии, в котором используется тонкий слой неподвижной фазы, нанесённый на инертную подложку, называется
- A. тонкослойной
B. бумажной
C. жидкостной
D. газовой

Е. ситовой

14. В тонкослойной хроматографии основным параметром, позволяющим идентифицировать вещества, является

А. R_f

В. R_k

С. R_s

Д. t_R

Е. t_S

15. Вид хроматографии, в котором используется неподвижная фаза, удерживаемая в порах специальной хроматографической бумаги, называется

А. бумажной

В. тонкослойной

С. ситовой

Д. газовой

Е. жидкостной

21. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Системы, в которых одно из веществ находится в раздробленном (дисперсном) состоянии и равномерно распределено в массе другого вещества, называются дисперсными системами.

Вещества, которые находятся в раздробленном состоянии, называются дисперсной фазой. Вещество, в котором равномерно распределена дисперсная фаза, называют дисперсной средой.

Одной из важнейших характеристик дисперсных систем является степень дисперсности (раздробленности) вещества дисперсной фазы. Степень дисперсности есть величина, обратная поперечному диаметру частиц (размеру):

$$D=1/a \text{ [см-1]}.$$

Если система состоит из частиц одного размера, то она называется монодисперсной, если в неё входят частицы разных размеров, то она называется полидисперсной.

Другой важной характеристикой дисперсных систем является удельная поверхность. Удельная поверхность - это площадь раздела фаз, приходящаяся на единицу объёма или массы дисперсной фазы

$$S_{уд}=s/v \text{ [м-1]}$$

$$S_{уд}=s/m \text{ [м}^2\text{/кг]}$$

Для кубических частиц

$$S_{уд}=6a^2/a^3=6/a$$

Для сферических частиц

$$S_{уд}=4\pi r^2/4/3\pi r^3=3/r=6/d$$

Дисперсные системы широко распространены в природе и их свойства обуславливают многие свойства живых организмов. Так, биологические жидкости - кровь, лимфа, спинномозговая жидкость - представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой - белки, липиды, полисахариды и другие ВМС.

Дисперсными являются все живые системы - мышцы, волокна, вирусы и т.д. Коллоидные вещества могут связывать большое количество воды - например, коллаген, который регулирует процессы водного обмена в организме. Кроме того, работа мышечных волокон связана с процессами набухания.

Процессы, протекающие в организмах, управляются физико-химическими закономерностями, которые изучает химия дисперсных систем.

Дисперсные системы можно классифицировать по нескольким признакам:

I. Размер частиц дисперсной фазы (степень дисперсности).

По степени дисперсности системы можно разделить на 3 группы

1) Грубодисперсные ($a > 10^{-5}$ см). Частицы грубодисперсных систем характеризуются следующими свойствами:

- а) Видны в обычный микроскоп
- б) Задерживаются бумажным фильтром
- в) Для них не характерно броуновское движение
- г) Они гетерогенны (расслаиваются при стоянии) и неустойчивы

2) Коллоидно-дисперсные (золи) ($10^{-5} > a > 10^{-7}$ см)

Частицы зольей:

- а) Проходят через бумажный фильтр
 - б) Задерживаются полупроницаемыми мембранами
 - в) Не видимы в обычный микроскоп
 - г) Для них характерно броуновское движение
- Золи гетерогенны и относительно устойчивы, т.е. не расслаиваются

3) Молекулярно- и ионно-дисперсные системы (истинные растворы) ($a < 10^{-7}$ см). Частицы истинных растворов:

- а) Не видимы в микроскоп
- б) Проходят через полупроницаемую мембрану
- в) Для них характерно броуновское движение

Системы гомогенны и устойчивы

II. Агрегатное состояние дисперсионной среды и дисперсной фазы (Оствальд), 8 разновидностей:

- 1) г/ж (туман) 2) г/т (дым)
- 3) ж/г (пена) 4) ж/ж (эмульсии-молоко)
- 5) ж/т (коллоиды) 6) т/г (пемза)
- 7) т/ж (жемчуг) 8) т/т (рубин)

III. По интенсивности взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Делятся на две группы:

1. Лиофильные (гидрофильные) системы, у которых взаимодействие между фазой и средой больше, чем внутри фазы.

2. Лиофобные (гидрофобные) системы, у которых взаимодействие между фазой и средой меньше, чем внутри фазы.

Среди дисперсных систем наибольшее значение имеют коллоидно-дисперсные системы или золи. Их можно рассматривать как микрогетерогенные системы с высокой степенью дисперсности и как следствие этого - очень большой поверхностью раздела. Поэтому в золях большое значение играют поверхностные явления.

Поскольку золи по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, то получить их можно либо путём измельчения частиц грубодисперсных систем, либо путём объединения частиц истинных растворов в более крупные агрегаты. Поэтому методы получения коллоидных растворов можно разделить на 2 группы:

1. Методы диспергирования.

а) Физическое: коллоидные мельницы, ультразвук.

б) Химическое (пептизация) - добавление веществ, способных адсорбироваться на поверхности осадка и способствовать переходу его в раствор.

2. Методы конденсации.

а) Физическая - конденсация паров, замена растворителя.

б) Химическая - по химическим реакциям различных типов.

Для получения коллоидных растворов с высокой устойчивостью и для изучения их свойств необходимо удаление из них всех возможных примесей, особенно избытка электролитов. Для этого применяется несколько методов.

1. Диализ. В этом методе используют то, что частицы золь не могут проходить через полупроницаемые мембраны. Приборы, применяемые в диализе, называются диализаторами. Мембрана в диализаторе омывается проточной водой.

2. Электродиализ. Поскольку скорость диализа невысока, для ускорения процесса было предложено использование электрического тока.

3. Компенсационный диализ и вивидиализ.

Для исследования биологических жидкостей Михаэлисом и

Рона был предложен метод, позволяющий определять концентрацию низкомолекулярных веществ в свободном состоянии.

Особенностью компенсационного диализа является то, что мембрана омывается не водой, а физиологическим раствором с примесью определяемого вещества. На похожем принципе основано прижизненное определение низкомолекулярных примесей крови по Абелю.

4. Ультрафильтрация - отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды фильтрованием зольей через мембраны. Для ускорения фильтрацию проводят под давлением.

Методы очистки дисперсных систем применяют для гемодиализа - прижизненной очистки крови от токсинов, образующихся при нарушениях функций организма. Аппараты, применяемые для гемодиализа, были названы искусственной почкой. Важнейшее требование к гемодиализаторам - обеспечение высокой скорости очистки при минимальном объеме заполнения кровью частей аппарата. Применяют его при нарушениях функций почек (острая почечная недостаточность, отравление сулемой, препаратами, уремии, ожогах, токсикозах и т. д.)

Дисперсные системы обладают молекулярно-кинетическими, оптическими, электрокинетическими свойствами.

К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидных систем относят свойства, обусловленные тепловым движением частиц дисперсной фазы - диффузия, осмотическое давление, распределение частиц по высоте.

Впервые тепловое движение частиц было обнаружено в 1827 г. Броуном. Броуновское движение в золях является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды и их беспорядочных ударов о частицы дисперсной фазы (10^{20} уд/с). Зависит от размеров частиц (чем больше размер частиц, тем слабее движение).

Броуновским движением обусловлен процесс диффузии в золях - выравнивание концентраций в объеме систем. В коллоидных системах диффузия протекает довольно медленно. Скорость диффузии определяется уравнением Эйнштейна через коэффициент диффузии.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a}$$

N_a - число Авогадро, η - вязкость.

Одним из факторов, определяющих скорость ферментативных процессов, является диффузия субстрата к ферменту.

Для коллоидных систем характерно также осмотическое давление. Поскольку величина осмотического давления определяется количеством частиц вещества, то в золях оно невелико, а так как в них идут процессы, связанные с изменением размера частиц, то оно и не постоянно.

По оптическим свойствам коллоидные системы отличаются как от грубодисперсных систем, так и от истинных растворов. Если через золь пропустить пучок света, то при наблюдении сбоку виден световой конус. Впервые это явление было замечено Фарадеем и Тиндалем (1869 г.) и носят название эффект Фарадея-Тиндаля или конус Тиндаля. Этот эффект обусловлен диффузионным рассеянием света.

Рассеивание света было изучено Рэлеем. Закон Рэля (1871 г.)

$$I = I_0 K \frac{v v^2}{\lambda^4}$$

v - концентрация золя, v - объем частиц, λ - длина волны.

На явлении светорассеивания основаны методы определения концентрации и степени дисперсности - нефелометрия и тиндалеметрия.

На законе Рэля основано явление дихроизма - окраска золь в отраженном и проходящем свете различна, поскольку короткие волны спектра (голубые и синие) рассеиваются сильнее, при этом окраску золя называют опалесценцией.

Зидентопфу и Жигмонди (1905 г.) удалось сконструировать прибор, при помощи которого можно наблюдать движение частиц золь (ультрамикроскоп). В нем наблюдения ведут при боковом освещении на темном фоне.

Частицы в ультрамикроскопе видны в виде светящихся точек. При помощи ультрамикроскопа изучают кинетические свойства золь, подсчитывают число частиц в определенном объеме, определяют размеры частиц и т.д.

Многие свойства коллоидных систем объясняются наличием у частиц электрического заряда. Коллоидные растворы несут одноименный заряд (+ или -). Наличие заряда у грубодисперсных систем в 1807 году обнаружил профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсс. Он взял кусок сырой глины и вставил в него две стеклянные трубочки, насыпал в них немного песка, налил воды до одинакового уровня и опустил туда электроды. Через некоторое время в анодной трубке над песком появилась муть, состоящая из частиц глины, уровень же воды в ней понизился. В катодной трубке мути не было, но уровень жидкости повысился. Это явление было объяснено так, что частички глины в воде несут отрицательный заряд, прилегающий же слой воды заряжен положительно. Явление перемещения частиц дисперсионной фазы в электрическом поле к противоположному заряженному электроду называется электрофорезом. Явление перемещения дисперсионной среды к противоположному электроду называется электроосмосом.

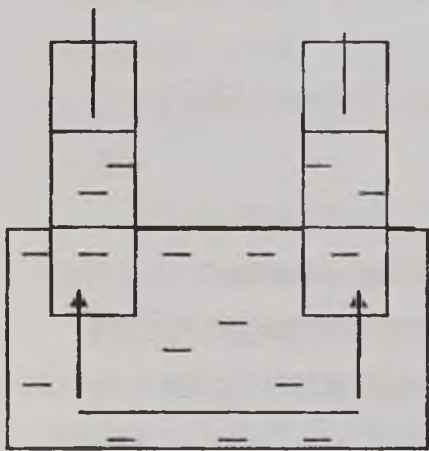


Схема опыта Рейсса.

Явление электрофореза и электроосмоса имеет большое значение в организме. Применяются:

1. В клинической лабораторной практике при установлении состава белков.
2. В основе электрофильтров (электрофорез)
3. Для сушки древесины, глины методом электроосмоса.
4. Введение лекарственных веществ через кожу и слизистую оболочку тела человека (лекарственный электрофорез, электротерапия).

Существует два метода определения знака заряда коллоидных растворов.

1. метод электрофореза.

2. метод капилляризации.

Заряд у коллоидных частиц возникает двумя путями:

1. Адсорбции ионов (гидрофобные коллоиды).

2. Путем диссоциации - характерен только для тех коллоидов, которые обладают свойствами электролитов.

В основу учения о строении коллоидных частиц легли работы советских ученых А.В.Думинского, Н.П. Пескова, С.М. Линарова, А.Н.Фрумкина, а так же зарубежных писателей Паули, Фаянса, Кройта и др. Образование коллоидной частицы происходит в результате реакции.

1. Чтобы не выпал осадок, одно из исходных веществ берется в избытке.

2. То вещество, которое взято в избытке, является стабилизатором.

3. То вещество, которое должно выпасть в осадок, входит в состав ядра коллоидной частицы.

Ядро составляет основную массу коллоидной мицеллы и представляет собой комплекс, состоящий из атомов и нейтральных молекул. На первом этапе ядро коллоидной частицы находится в аморфном состоянии и затем переходит в кристаллическое состояние. Ядро на своей поверхности адсорбирует такие ионы, которые входят в состав ядра (правило Панета-Фаянса), т.е. достраивает кристаллическую решетку ядра, сообщая ему электрический заряд, определяющий так называемый электродинамический потенциал (потенциалопределяющий).

Противоионы, расположенные рядом с адсорбционным слоем (или ионная атмосфера), называются вторым электрическим слоем, диффузным слоем. Ионы диффузного слоя определяют величину заряда, Чем рыхлее расположены ионы, тем больше величина дзета-потенциала. Когда твердая фаза перемещается в неподвижной жидкости или когда жидкость перемещается относительно неподвижной твердой фазы, тогда возникает электрокинетический потенциал или дзета-потенциал. Величина потенциала находится в прямой зависимости от степени размытости двойного слоя, т.е. от его толщины. Толщина двойного слоя тем больше, чем меньше концентрация электролита в золе.

Коллоидная частица – это агрегат молекул, атомов или ионов, окруженный двойным электрическим слоем – вместе называется мицеллой. Ядро с адсорбционным слоем называется гранулой, гранула с диффузным слоем называется мицеллой. Нет резкой разницы между адсорбционным и диффузным слоем. Заряд мицеллы появляется только в момент движения. В момент движения коллоидной частички разрывается двойной электрический слой, гранула движется впереди, а диффузный слой остается сзади. На границе между адсорбционным и диффузным слоем при движении возникает электрокинетический потенциал.

При добавлении электролита противоионы из диффузного слоя переходят в адсорбционный слой и уплотняются, такое состояние называется электролитической точкой (изоэлектрическое состояние).

Явление электрофореза, открытое русским ученым Ф.Ф. Рейссом, широко используется при изучении белков и других ВМС. С помощью электрофоретического метода впервые удалось установить сложный состав белков плазмы, выделить и изучить их отдельные фракции, отделяющиеся по электрофоретической подвижности и другим физико-химическим свойствам, как в норме, так и при различных патологических состояниях. Метод электрофореза успешно используется для исследования белков плазмы, лимфы, мочи, спинномозговой жидкости, ферментных и гормональных препаратов и других биологических объектов.

При всех значениях рН, за исключением ИЭТ, частицы белков, имея избыток положительных и отрицательных зарядов в электрическом поле, перемещаются к соответствующему полюсу. Скорость движения частиц зависит от заряда. Так как у разных белков при данном значении рН различные заряды и электрофоретические подвижности, то их можно разделить методом электрофореза. Электрофоретическое разделение получило широкое применение при исследовании нормальных и патологических сывороток, чистых белков и их смесей, нуклеопротеидов.

С помощью метода электрофореза клеток установлено, что клетки крови здорового человека имеют постоянный, не имеющий в течение жизни, электрический заряд поверхностных

мембран, причем, величина специфична для каждого вида клеток. При многих заболеваниях электрический заряд клеток крови изменяется. Электрический заряд клеток крови может изменяться в двух направлениях. Резкое увеличение заряда клеток свойственно патологическим процессам с признаками злокачественности (лейкозы, злокачественные опухоли различной локализации). Но в виду того, что появление таких клеток в кровотоке способствует нарушению гомеостаза, организм стремится восстановить равновесие путем адсорбции на таких клетках молекул белка, для которых характерен более низкий электрический заряд. При выраженном сродстве клетки с белком образуются прочные клеточно-белковые комплексы, в результате такая клетка и после отмывания сохраняет низкий заряд. Если мы имеем дело с не злокачественными заболеваниями, то по мере ликвидации болезни электрический заряд клеток крови нормализуется. Если же наоборот, то на протяжении всего заболевания он останется неизменным. Особенно важно определить величину электрического заряда клеток при различных патологических состояниях: переливание крови, ее компонентов, кровезаменителей, при пересадке органов и тканей.

В настоящее время прогресс биологической и медицинской наук в значительной мере обязан развитию электрического метода разделения и очистки биополимеров. Электрофорез и электроосмос наблюдается и при прохождении тока через ткани живых организмов. Электрический метод основан на наличии электрического заряда на белковой молекуле.

Введение в организм лекарственных веществ посредством постоянного тока через кожные или слизистые покровы получило название лекарственного электрофореза. Электрофорез перед другими способами введения лекарственных веществ имеет ряд особенностей и преимуществ.

1. При электрофорезе на организм действует комплекс раздражителей - постоянный ток и лекарственные ионы.

2. Вводится в организм не лекарственное вещество, а ион лекарственного вещества. Лекарственные ионы, вводимые постоянным током, задерживаются в организме более продолжительное время, чем при введении их другими способами.

Электрофорез и электроосмос являются важными методами лабораторного исследования дисперсных систем, находят вместе с тем применение и в промышленности. Так, например, электроосмотически производят сушку некоторых пористых материалов (торф, древесина). Используя электроосмос, очищают от примесей лечебные сыворотки, желатина, дубят кожу.

На электрофорезе основана работа электрофильтров – дымоуловителей. Электрофорез используется для получения чистого каолина из глинистой суспензии, для обезвоживания нефти, получения активированных катодов для радиоламп.

Тестовые задания.

1. Укажите, как называются системы твёрдое в жидком
 - А. суспензии
 - В. аэрозоли
 - С. пены
 - Д. эмульсии
 - Е. солидозоли
2. Укажите, как называются системы твёрдое в газе
 - А. пены
 - В. эмульсии
 - С. аэрозоли
 - Д. суспензии
 - Е. солидозоли
3. Укажите, как называются системы жидкость-жидкость
 - А. пены
 - В. аэрозоли
 - С. суспензии
 - Д. солидозоли
 - Е. эмульсии
4. Укажите, как называются системы газ в жидкости
 - А. аэрозоли
 - В. пены
 - С. суспензии
 - Д. солидозоли
 - Е. эмульсии
5. Укажите лиофильную коллоидную систему
 - А. раствор глюкозы

- В. золь иодида серебра
 - С. золь золота
 - Д. раствор белка
 - Е. раствор нитрата серебра
6. Укажите лиофобную коллоидную систему
- А. раствор белка
 - В. золь иодида серебра
 - С. раствор глюкозы
 - Д. раствор крахмала
 - Е. раствор нитрата серебра
7. При получении лиофобных золь методом химической конденсации используются реакции
- А. нейтрализации
 - В. этерификации
 - С. диссоциации
 - Д. окислительно-восстановительные
 - Е. комплексообразования
8. При получении лиофобных золь методом химической конденсации используются реакции
- А. гидролиза
 - В. нейтрализации
 - С. этерификации
 - Д. диссоциации
 - Е. комплексообразования
9. При получении лиофобных золь методом химической конденсации используются реакции
- А. нейтрализации
 - В. этерификации
 - С. обмена
 - Д. диссоциации
 - Е. комплексообразования
10. Укажите, какое явление относится к оптическим свойствам дисперсных систем
- А. эффект Дорна
 - В. эффект Квинке
 - С. диффузия
 - Д. броуновское движение
 - Е. эффект Тиндаля

11. Укажите, какое явление относится к оптическим свойствам дисперсных систем
- A. эффект Дорна
 - B. эффект Квинке
 - C. дихроизм
 - D. диффузия
 - E. броуновское движение
12. Укажите, какое явление относится к оптическим свойствам дисперсных систем
- A. эффект Дорна
 - B. эффект Квинке
 - C. диффузия
 - D. броуновское движение
 - E. опалесценция
13. Укажите, какое явление относится к молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем
- A. опалесценция
 - B. диффузия
 - C. дихроизм
 - D. электроосмос
 - E. электрофорез
14. Укажите, какое явление относится к молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем
- A. опалесценция
 - B. дихроизм
 - C. электроосмос
 - D. броуновское движение
 - E. электрофорез
15. Укажите, какое вещество является стабилизатором при получении золя по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$ в избытке KI
- A. KI
 - B. AgNO_3
 - C. AgI
 - D. KNO_3
 - E. H_2O

22. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ

Под устойчивости дисперсных систем понимают постоянство их свойств во времени - дисперсности, распределения частиц дисперсной фазы по объему системы, межчастичного взаимодействия, то есть устойчивость к укрупнению (агрегации) частиц дисперсной фазы и к их осаждению.

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. Она имеет большое значение для протекания многих процессов, как в природе, так и в промышленности. Обеспечение устойчивости дисперсных систем необходимо при получении различных изделий, покрытий, связывающих материалов, лекарственных препаратов, аэрозолей и т. д. Ликвидация устойчивости требуется для того, чтобы вызвать структурообразование в материалах, для получения осадков при разделении фаз, очистке промышленных выбросов и прочее.

По предложению Н.П. Пескова, устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: седиментационную, характеризующую устойчивость системы к осаждению дисперсной фазы, и агрегативную, характеризующую устойчивость системы к увеличению размера частиц или агрегации.

Лиофобные системы, получаемые в результате принудительного образования частиц дисперсной фазы, обладают значительным избытком поверхностной энергии и являются термодинамически неустойчивыми. В таких системах могут самопроизвольно идти процессы укрупнения частиц, поскольку при этом происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности; таким образом, термодинамически неустойчивые (лиофобные) дисперсные системы являются агрегативно неустойчивыми.

Укрупнение частиц дисперсной фазы может идти двумя путями. Один из них называется изотермической перегонкой и заключается в переносе вещества от более мелких частиц к более крупным. Причиной изотермической перегонки является эффект Кельвина, результатом которого является то, что химический потенциал более крупных частиц меньше, чем более мелких. В результате изотермической перегонки мелкие частицы постепенно

растворяются (испаряются), а крупные - растут. Вторым путем, наиболее характерным и общим для дисперсных систем, называется коагуляцией (от лат. свертывание, затвердевание) и заключается в слипании и слиянии частиц. В общем смысле под коагуляцией понимают потерю дисперсной системой агрегативной устойчивости.

Различают следующие термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных системах.

1. Электростатический фактор. Обусловлен снижением поверхностного натяжения вследствие возникновения ДЭС на поверхности частиц.

2. Адсорбционно-сольватный фактор. Обусловлен уменьшением межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы вследствие адсорбции и сольватации.

3. Энтропийный фактор. Действует в системах, в которых частицы или их поверхностные слои участвуют в тепловом движении. Сущность его состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы.

4. Термодинамический фактор. Действует вследствие изменения гидродинамических параметров системы, вязкости среды, плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

5. Структурно-механический фактор. Действие его обусловлено тем, что на поверхности частиц возникают пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затраты энергии и времени.

В реальных системах устойчивость обеспечивается несколькими факторами одновременно. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совокупности действия термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

Коагуляция является процессом, протекающим в лиофобных системах; об устойчивости таких систем судят по скорости коагуляции - уменьшению частичной концентрации в единицу времени. Коагуляция может быть вызвана изменением температуры, действием электромагнитных полей, жесткого излучения, механическим воздействием, действием химических реагентов, особенно сильных электролитов. Все эти факторы

обладают общим свойством - они разрушают энергетический барьер, и золь как метастабильная система самопроизвольно переходит в более устойчивое состояние.

Устойчивость и коагуляция дисперсных систем непосредственно связано со взаимодействием частиц дисперсной фазы между собой или с какими-либо макроповерхностями. Поэтому в основе любой теории устойчивости, учитывающей механизм этих взаимодействий, должно лежать соотношение между силами притяжения и отталкивания частиц. Существует единой мнение в отношении природы сил притяжения, которые обусловлены ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Силы же отталкивания между частицами могут иметь разную природу, соответствующую факторам устойчивости. Широкое распространение получила теория устойчивости и коагуляции, учитывается электростатическую составляющую. Эта теория удовлетворительно описывает закономерности поведения типичного лиофобных дисперсных систем, для которых можно пренебречь адсорбционно-сольватным фактором устойчивости. В наиболее общем виде эта теория разработана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау и независимо от них Фервеем и Овербеком, и получила название теории ДЛФО.

В соответствии с этой теорией, устойчивость систем определяется знаком и значением общей потенциальной энергией взаимодействия частиц. Положительная энергия отталкивания с увеличением расстояния уменьшается по экспоненте, а отрицательная энергия притяжения обратно пропорциональна квадрату расстояния. В результате на малых и больших расстояниях преобладает притяжение частиц, а на средних - отталкивание

Теория ДЛФО применима к тем системам, устойчивость которых обеспечивается только электростатическим фактором. В реальных дисперсных системах в лучшем случае возможно преобладающее действие того или иного фактора устойчивости. Однако электростатический фактор характерен для наиболее распространенных систем с водными средами, создающими условия для диссоциации.

Принято считать, что типичные лиофобные системы агрегативно устойчивы благодаря наличию ДЭС, и коагулируют

при введении в систему сравнительно небольших количеств электролита. Наименьшая концентрация электролита, при которой начинается медленная коагуляция называется порогом медленной коагуляции C_m . Для начала быстрой коагуляции требуется определенная концентрация электролита, называемая порогом быстрой коагуляции C_b . В целом, при введении электролита в лиофобную дисперсную систему, коагуляция идет в два этапа. На первом не наблюдается видимых признаков коагуляции, хотя и идет слипание частиц. Этот этап называют периодом скрытой коагуляции. На втором этапе, вследствие увеличения концентрации электролита, проявляются внешние признаки коагуляции - изменяется цвет золя или образуется муть. Этот этап называют периодом явной коагуляции. Количественно период явной коагуляции характеризуют величиной порога коагуляции - минимальной концентрацией электролита, вызывающей явную коагуляцию данного объема золя:

$$C_{\text{пор}} = \frac{cV}{V + W}$$

где c и V - концентрация и объем электролита, вызывающая явную коагуляцию данного объема золя W . Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью электролита:

$$\gamma = \frac{1}{C_{\text{пор}}}$$

Добавление электролита к золю вызывает уменьшение потенциала частиц, что связывают с тремя возможными процессами.

1. За счет увеличения концентрации противоионов вследствие сжатия диффузного слоя происходит нарушение адсорбционного равновесия, вследствие чего часть противоионов диффузного слоя переходит в адсорбционный слой, снижая заряд гранулы.

2. Специфическая ионная адсорбция, обусловленная правилами Панета - Фаянса.

3. Ионный обмен. Если заряд коагулирующих ионов больше, чем противоионов, то ионный обмен приводит к резкому падению потенциала.

Коагулирующие действие электролита в сильной степени определяется природой и зарядом коагулирующего иона. Эмпирическая зависимость, определяющая соотношение зарядов и коагулирующих способностей ионов, называется правилом Шульце - Гарди: если заряды коагулирующих ионов растут в арифметической прогрессии, то их коагулирующие способности растут в геометрической прогрессии. По правилу Шульце-Гарди, если $z_1:z_2:z_3 = 1:2:3$, то $\gamma_1:\gamma_2:\gamma_3 = 1:24:340$.

Оценка коагулирующей способности по теории ДЛФО приводит к зависимости $\gamma \sim z^6$, то есть $\gamma_1:\gamma_2:\gamma_3 = 1:64:729$. Несколько меньшая экспериментальная зависимость коагулирующих способностей от заряда иона объясняется, скорее всего, увеличением специфической адсорбции коагулирующего иона с ростом его заряда.

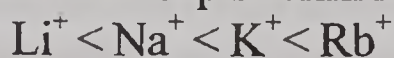
В процессе коагуляции золь электролитами действует эмпирические закономерности, называемые правилами коагуляции.

1. Правило порога. Коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она идет лишь при достижении определенной концентрации электролита - порога коагуляции.

2. Правило знака заряда. Коагулирующим действием обладает тот ион, заряд которого противоположен заряду гранулы золя.

3. Правило величины заряда (валентности). Коагулирующая способность иона тем выше, чем выше его заряд.

4. Правило лиотропных рядов. В ряду неорганических ионов с одинаковыми зарядами их коагулирующая способность возрастет с уменьшением гидратации. По коагулирующей способности одинаково заряженные ионы могут быть выстроены в ряды:



Подобные ряды называются лиотропными рядами или рядами Гофмейстера.

5. Правило критического потенциала. Началу коагуляции соответствует снижение ζ -потенциала до критической величины ~ 30 мВ (25-30 мВ).

6. Правило осадка. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами, всегда присутствует

коагулирующий ион. Коагуляцию золя можно вызвать добавлением другого золя, имеющего противоположный заряд частиц. Данный вид коагуляции называется взаимной коагуляцией (гетерокоагуляцией), и его причинами, кроме электростатического взаимодействия, могут быть адсорбционное и химическое взаимодействие между частицами. Золи можно защитить от коагулирующего действия электролитов, вводя в них определенные вещества - стабилизаторы. Наиболее эффективны в этом отношении белки (желатин, казеин) и продукты их гидролиза, полисахариды (агар-агар, крахмал), а так же коллоидные ПАВ. Стабилизацию лиофобных систем с помощью лиофильных называют коллоидной защитой. Зигмонди предложил количественно оценивать защитное действие стабилизаторов «золотым числом». «Золотым числом» называется минимальная масса сухого защитного вещества (в мг), достаточная для защиты от перемены окраски 10 мл красного золя золота при добавлении к нему 1 мл 10% раствора хлорида натрия. Чем больше «золотое число», тем меньшим защитным действием обладает данный стабилизатор. «Золотое число» в медицине используется для диагностики менингита.

Установлено, что добавление к гидрофобному золю очень малых количеств защитного вещества не повышает, а, наоборот, понижает устойчивость гидрофобного золя. Это явление получило название сенсibilизации. Здесь не происходит полного покрытия гидрофобного золя защитным веществом, и в таких случаях могут образовываться агрегаты, способствующие процессу коагуляции.

Помимо золотого числа для характеристики защитных свойств высокомолекулярных соединений имеется рубиновое, железное и серебряное числа. Защитное действие по отношению к различным коллоидам неодинаково. Наибольшая защитная способность проявляется тогда, когда защитное и защищаемое вещества заряжены одноименно.

Явление коллоидной защиты играет очень важную роль в ряде физиологических процессов человека. Так, белки крови являются защитными веществами для жира, холестерина. При некоторых заболеваниях содержание защитных белков в крови уменьшается, что приводит к отложению холестерина и кальция в

стенках сосудов (атеросклероз, кальциноз). Адсорбция белков на холестерине с возрастом человека уменьшается и происходит изменение сосудов, что приводит к старению организма.

Высокое содержание в молоке фосфата кальция, истинная растворимость которого в воде незначительна, объясняют тем, что эта соль в молоке содержится в виде гидрофобного золя, защищенного гидрофильными коллоидами молока.

Протеины сыворотки крови увеличивают растворимость фосфатов, оксалатов, карбонатов кальция в 5 раз, а недостаток белка муцина, урохрома приводит к нарушению коллоидной защиты, поэтому образуются мочевые, желчные камни и подагра. Если выпарить один литр мочи, а затем попытаться растворить до конца, понадобится 15 л. дистиллированной воды. В суточной моче содержится около одного грамма защитных коллоидов.

Способность крови удерживать в растворенном состоянии газы (O_2 , CO_2) также обусловлена защитным действием белков. Способность биологических жидкостей (моча, кровь) образовывать стойкую пену зависит от присутствия защитных коллоидов. Стойкие пены используются в огнетушителях, производстве пива и т. д.

Измерением “золотого числа” спинномозговой жидкости пользуются для диагностики некоторых заболеваний, например, менингита. В фармакологии получили широкое применение в качестве антисептиков коллоидные препараты серебра: протаргол, колларгол, лизаргин, эти препараты защищены белками.

В фотографии, производстве вин, пищевой промышленности, биологии используются защитные коллоиды.

В разрешении проблемы стабилизации дисперсных систем большое теоретическое и прикладное значение имеют работы Ребиндера по структурообразованию и влиянию поверхностно-активных веществ.

Небольшие добавки поверхностно-активных веществ могут оказывать влияние на устойчивость системы двояким образом. В ряде случаев происходит пептизация дисперсной фазы, т.е. увеличение числа мелких частиц, участвующих в образовании коагуляционной структуры (коагеля в виде структурной сетки). Механическая прочность системы P_m возрастает с повышением

концентрации добавок. В других случаях, например в процессе кристаллизации, молекулы добавленного поверхностно-активного вещества, избирательно адсорбируясь на гранях возникающих зародышей новой фазы, изменяют форму кристаллов и замедляют их рост. Этот эффект адсорбционного модифицирования (изменение формы кристаллов) также приводит к повышению дисперсности и возрастанию прочности возникающей кристаллизационной структуры. Однако часто большие добавки, полностью насыщающие адсорбционный слой на поверхности частиц, вызывают так называемое адсорбционное понижение прочности системы. Снижение прочности объясняется влиянием адсорбционных слоев, предотвращающих прямые контакты между частицами. Адсорбционно-сольватные оболочки, окружающие частицы, ослабляют молекулярные силы сцепления, препятствуют коагуляционному сцеплению или непосредственному срастанию элементов структуры, уменьшая этим прочность всей системы.

Структурно-механическая стабилизация – надёжный фактор устойчивости коллоидов и находит широкое производственное применение. В качестве примера можно указать на стабилизацию суспензий минеральных вяжущих строительных материалов (цемент, известь, гипс) в процессе их гидратационного твердения – стабилизацию, осуществляемую различными поверхностно-активными веществами: лигносульфонатами кальция (пластификатор ССБ), олеиновой кислотой и органическими соединениями типа полукolloидов. Небольшие добавки этих веществ содействуют адсорбционному и химическому диспергированию при гидратации и гидролизе твердых частиц и изменяют кристаллическую структуру (адсорбционное модифицирование).

Так, например, в трехкальциевом алюминате $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (составная активная часть цемента) происходит изменение от правильных гексагональных табличек до ните- и палочкообразных частиц, тонких иголок. В результате в системе накапливается коллоидная фракция, резко возрастает скорость гидратации, образуются сильно пересыщенные растворы и возникают своеобразные кристаллические структуры, что сопровождается нарастанием пластической прочности.

Подбор соответствующих добавок позволяет регулировать указанный процесс в производственных условиях. Пользуясь структурно-механической стабилизацией, можно получать дисперсные системы, которые обладают очень большой устойчивостью, не зависящей от концентрации дисперсной фазы. Пример этому – коллагол (лекарственный препарат), содержащий высокодисперсное металлическое серебро, стабилизированное желатином.

Стабилизирующее действие высокомолекулярных соединений сводится к образованию вокруг частицы защитной студнеобразной пленки из макромолекул, имеющих в своем составе полярные или ионогенные группы.

Защитное действие коллоидов играет большую роль в изготовлении лечебных препаратов, пищевых изделий, катализаторов, технических эмульсий и др. Огромное значение оно имеет в биологии и в сельскохозяйственном производстве.

Другим основным фактором устойчивости неорганических гидрозолей является потенциал поверхности, удерживающий вокруг коллоидных частиц диффузный слой ионов. Ионы этого слоя гидратированы и создают вокруг частиц гидратные оболочки, которые заслоняют (экранируют) частицы от действия молекулярных сил сцепления и стабилизируют коллоидную систему. Если она не гидрозоль, а органозоль, ее стабилизация осуществляется главным образом за счет оболочек дисперсионной среды (сольватных оболочек), удерживаемых вокруг частиц адсорбционными силами. Однако наличие одних только сольватных оболочек из молекул среды еще недостаточно для придания гетерогенной системе значительной агрегативной устойчивости. Необходим третий компонент – стабилизатор в виде электролита (полиэлектролита). Его роль заключается, во-первых, в понижении общей поверхностной энергии системы за счет адсорбции ионов и, во-вторых, в создании защитных ионно-сольватных слоев в составе каждой мицеллы.

Если стабилизатора прибавлено мало, то может понизиться устойчивость системы благодаря астабилизации, когда порог коагуляции окажется меньшим, чем для исходного золя. Объяснение этого эффекта, по Пескову, сводится к тому, что при недостатке стабилизатора часть поверхности коллоидных частиц

оказывается непокрытой. Золи защищенных коллоидов не следуют правилу Шульце-Гарди.

Тестовые задания.

1. Указать один из факторов устойчивости золей
 - A. броуновское движение.
 - B. растворимость
 - C. нерастворимость
 - D. отсутствие одноименного заряда
 - E. теплопроводность
2. Указать один из факторов устойчивости золей
 - A. наличие одноименного заряда.
 - B. растворимость
 - C. нерастворимость
 - D. отсутствие одноименного заряда
 - E. теплопроводность
3. Укажите один из факторов устойчивости золей
 - A. наличие сольватной оболочки.
 - B. отсутствие одноименного заряда
 - C. растворимость
 - D. нерастворимость
 - E. теплопроводность
4. Нарушение агрегатной устойчивости золей в сторону укрупнение частиц за счет их слипания называется
 - A. коагуляцией.
 - B. диффузией
 - C. осмосом
 - D. броуновским движением
 - E. вязкостью
5. Укажите, какое явление используется для очистки питьевых и сточных вод
 - A. взаимная коагуляция золей.
 - B. коллоидная защита
 - C. электролитная коагуляция
 - D. механическое воздействие
 - E. адсорбция
6. Коллоидной защитой называется
 - A. добавление гидрофильного золя к гидрофобному.

- В. синерезис
 - С. тиксотропия
 - Д. переход золя в гель
 - Е. переход геля в золь
7. Согласно правилу Шульце-Гарди, коагулирующее действие электролитов зависит
- А. от величины заряда ионов.
 - В. от электроосмоса
 - С. от электрофореза
 - Д. от добавление воды
 - Е. от наличия ПАВ
8. Коагулирующей способностью называется
- А. величина, обратная порогу коагуляции.
 - В. наименьшая концентрация электролита
 - С. величина, равная порогу коагуляции
 - Д. величина, равная рН
 - Е. отрицательный десятичный логарифм порога коагуляции
9. Из двух ионов коагулирующим действием обладает тот ион,
- А. знак заряда которого противоположен заряду гранулы.
 - В. знак заряда которого одинаков с зарядом гранулы
 - С. величина заряда которого наименьшая
 - Д. величина заряда которого наибольшая
 - Е. который не имеет заряда
10. «Золотым числом» называется
- А. мера защиты лиофобных золь лиофильными.
 - В. мера устойчивости лиофобных золь
 - С. мера устойчивости лиофильных золь
 - Д. мера неустойчивости лиофильных золь
 - Е. мера защиты лиофильных золь лиофобными
11. Укажите, какое из соединений обеспечивает в организме коллоидную защиту лиофобных золь
- А. белки.
 - В. жиры
 - С. углеводы
 - Д. глюкоза
 - Е. витамины
12. Укажите, какой из солей потребуется больше для коагуляции золя гидроксида железа, полученного гидролизом

- A. KNO_3 .
- B. MgSO_4
- C. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- D. Na_3PO_4
- E. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

13. Укажите, какой из электролитов имеет большую коагулирующую способность по отношению к золю гидроксида железа, полученного гидролизом

- A. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- B. Na_3PO_4
- C. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- D. MgSO_4
- E. KNO_3

14. Укажите, какой из электролитов имеет больший порог коагуляции по отношению к золю сульфида мышьяка (3), полученного в избытке H_2S

- A. BeSO_4 .
- B. MgSO_4
- C. CaCl_2
- D. SrCl_2
- E. BaCl_2

15. Укажите, какой из электролитов имеет большую коагулирующую способность по отношению к золю сульфида мышьяка (3), полученного в избытке H_2S

- A. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
- B. CaCl_2
- C. BaCl_2
- D. MgCl_2
- E. Na_3PO_4

ЛИТЕРАТУРА

1. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия.- Москва: Высшая школа, 2001.
2. Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого. Санкт-Петербург: Химиздат, 2001.
3. Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. - Москва: Высшая школа, 2003.
4. Глинка Н.Г. Общая химия.- Москва: Химия, 2003.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2002.
6. Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия М., ГОЭТАР-Медиа, 2008
7. Веренцова Л.Г. Неорганическая, физическая и коллоидная химия Алматы, 2009
8. Сергеев В.Н. Курс коллоидной химии для медицинских вузов М., Мед. Информ. Агентство, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ	4
2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ	12
3. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ.	18
4. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.	25
5. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.	35
6. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.	48
7. ТИТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.	50
7.1. Классификация титрометрических методов.....	50
7.2. Способы титрования.	51
7.3. Первичные и вторичные стандартные растворы.....	52
7.4. Общие указания по выполнению титрометрических определений.....	53
8. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ.	58
8.1. Определение точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы.	59
9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	65
9.1. Окисление и восстановление	65
9.2. Окислители и восстановители.....	67
9.2.1. Окислители.....	67
9.2.2. Восстановители.....	70
9.2.3. Окислительно-восстановительная двойственность.....	71
9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.	72
9.4. Эквиваленты окислителей и восстановителей.	73
10. ОКСИДИМЕТРИЯ	77
10.1. Индикаторы, применяемые в оксидиметрии.	77
10.2. Перманганатометрия.....	78
10.2.1. Приготовление раствора стандартного вещества.	79
10.2.2. Титрование.	79

10.2.3.Расчёт.....	80
10.3. Йодометрия.....	84
10.3.2. Определение окислителей.....	86
11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	92
12. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	100
13. СТРОЕНИЕ АТОМА.....	107
14. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	112
15. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ.....	119
15.1. Электропроводность жидкостей и тканей как проводников II рода.....	119
15.2. Удельная электропроводность и факторы, влияющие на нее.....	119
15.3. Эквивалентная электропроводность и факторы, влияющие на нее.....	121
15.4. Закон независимого движения ионов Кольрауша.....	121
15.5. Кондуктометрическое титрование.....	123
16. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.....	129
17. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ.....	133
18. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	137
19. АДСОРБЦИЯ.....	144
20. ХРОМАТОГРАФИЯ.....	151
20.1. Классификация хроматографических методов.....	152
20.1.1. Распределительная хроматография.....	152
20.1.2. Бумажная хроматография (хроматография на бумаге).....	153
20.1.3. Ионообменная хроматография.....	155
20.1.4. Гель-хроматография.....	155
21. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	161
22. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ.....	173
ЛИТЕРАТУРА.....	185

МИТЕРЕВ В.А.

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Бумага офсетная Формат 60x100 1/16
Плотность 80гр/м². Белизна 95%. Печать РИЗО.
Усл.печ.стр. 11.75. Объем 188 стр.



Э В Е Р О

Подготовлено к изданию и отпечатано
в издательстве «Эверо»

РК, Алматы, ул. Байтурсынова, 22

тел.: 8 (727) 233 83 89, 233 83 43,

233 80 45, 233 80 42

e-mail: evero08@mail.ru
